

統計学的推定法を用いた乾燥による食品粉末中の ナノ構造形成の解析

(Analysis of nano-structures in food powders created during drying
by a theory of statistical estimation)

菊池耕士

Kohshi.Kikuchi@gmail.com

山口大学医学系研究科応用分子生命科学系専攻

目次

1	測定理論による統計手法の理解	1
1.1	数学的準備	1
1.2	測定理論	2
1.2.1	観測量と測定公理	2
1.2.2	因果律の公理	4
1.2.3	同時測定と並行測定	6
1.3	測定理論による Fisher の最尤法	6
1.3.1	Fisher の最尤法	6
1.3.2	回帰分析	7
1.4	測定理論による統計的測定	10
1.4.1	統計的測定	10
1.4.2	信頼性係数	11
1.4.3	相関係数	13
1.5	結論	17
2	含油率および油滴径の異なる粉末油脂の表面油率の評価	18
2.1	理論的考察	18
2.2	結果と考察	20

2.2.1	粉末油脂の表面油率	20
2.2.2	中空粉末化脂質の表面油率	20
2.3	結論	22
3	油滴の微細化が水中油滴 (O/W) エマルション中の脂質の酸化に及ぼす影響	24
3.1	理論的考察	25
3.1.1	脂質の酸化速度	25
3.1.2	瞬発的酸化モデル	25
3.1.3	逐次酸化モデル	26
3.2	結果と考察	26
3.2.1	酸化した分子への変換が瞬間的に起こる場合の酸化過程	26
3.2.2	酸化した分子への変換が逐次的に起こる場合の酸化過程	28
3.3	結論	29
	参考文献	30

1 測定理論による統計手法の理解

Fisher の最尤法, そしてそれに基づく回帰分析は, 基本的かつ重要な推定手法として知られ, 広く利用されているが, この手法の理論的な妥当性については今まであまり明確に議論されてきていないように思われる. それは, 従来の統計学的理解では, 最尤法とは何か, 推定とはなにかを個々の事例に対する手法として説明することは可能でも, それをひとつの定理のように定式化することが困難であったからである. それは, 統計学は明確な数学的な枠組みを定めず, 測定値の分布なる抽象的な概念をもとに, 記述する学問体系だからである. 例えば, 対象の状態が一意に定まる古典物理測定ではなく, 状態がバラつきをもつような対象に対する測定の場合には, 測定結果のバラつきは, 状態のバラつき (システム誤差) と測定精度のバラつき (測定誤差) が合わさったものとして表れる. しかし, 従来の統計的手法では, 測定値の分布からスタートするため, システム誤差のことを「精密測定を行ったと仮定した場合の測定値のバラつき」など不明瞭な理解がなされているのが一般である.

本稿では, システムを測定する統一的理解への体系を構築し, その体系に基づいた統計手法の推定や試験の信頼性について具体的事例において記述を試みる. ここで提案する体系を測定理論と名付ける. この測定理論は, 量子測定における Born の確率解釈と, Heisenberg の因果律・同時測定の二つの基本概念を着目し, これらを二つの公理とするものである. この設定した公理体系において量子力学に限らず, 一般の古典力学においても測定概念・解析への精査を試みるものである [6]. 量子測定および測定理論の特徴は, 状態 (測定対象) と, 観測量 (測定者) と明確に分離・設定して測定及び測定値の間の関連に確率解釈を与えるところにある. 我々の測定理論においても測定対象と測定者を二元論的に分離することで, 対象の状態・性質と測定者側の精度を明確に分離して考えることが可能となり, Fisher の最尤法の定式化やシステム誤差と測定誤差の明確化が行えるようになった.

1.1 数学的準備

数学的用語を整えるとともに測定理論の量子力学的公理系を提示する. 量子力学・量子測定における数学的用語については [8, 9] に, 測定理論の構築については [6, 7] による.

Ω , $\tilde{\Omega}$ や Ω_k ($k \in \mathbb{N}$) はコンパクト位相空間とし, \mathcal{F}_Ω を Ω 上の σ -加法的集合族とし, 以後断らずにこの記号を踏襲する. 集合 $C(\Omega)$ を Ω 上の連続関数の全体, すなわち

$$C(\Omega) := \{f : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid f \text{ は } \Omega \text{ 上の連続関数}\} \quad (1)$$

とする. $C(\Omega)$ は Banach 空間となる. 関数 $f, g \in C(\Omega)$ に対し, その積 $f \cdot g$ は

$$f \cdot g(\omega) = f(\omega)g(\omega) \quad (\omega \in \Omega), \quad (2)$$

で, 不等式 $f \leq g$ は

$$f(\omega) \leq g(\omega) \quad (\omega \in \Omega) \quad (3)$$

で定める. また, $0, 1 \in C(\Omega)$ は, それぞれ $0(\omega) = 0, 1(\omega) = 1$ ($\omega \in \Omega$) で定まる恒等関数とする.

測度空間 $\mathcal{M}(\Omega)$

$$\mathcal{M}(\Omega) := \{\rho : \mathcal{B}_\Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid \rho \text{ は } \Omega \text{ 上の符号付き測度}\} \quad (4)$$

とし, その部分空間 $\mathcal{M}^m(\Omega)$ と $\mathcal{M}^p(\Omega)$ を

$$\mathcal{M}^m(\Omega) := \{\rho \in \mathcal{M}(\Omega) \mid \rho(A) \geq 0 \ (A \in \mathcal{B}_\Omega), \rho(\Omega) = 1\}, \quad (5)$$

$$\mathcal{M}^p(\Omega) := \{\delta_\omega \in \mathcal{M}(\Omega) \mid \omega \in \Omega\} \quad (6)$$

と定める. ただし, 各 $\omega \in \Omega$ に対して $\delta_\omega : \mathcal{B}_\Omega \rightarrow \{0, 1\}$ は

$$\delta_\omega(A) := \begin{cases} 1 & (A \ni \omega), \\ 0 & (A \not\ni \omega) \end{cases} \quad (A \in \mathcal{B}_\Omega). \quad (7)$$

なる Ω 上の点測度である. 空間 $\mathcal{M}^m(\Omega)$ は Ω 上の確率測度空間, $\mathcal{M}^p(\Omega)$ は Ω 上の点測度空間である. 空間 $\mathcal{M}^p(\Omega)$ はキャノニカルに位相空間 Ω と同一視することができる. Riesz の定理は $C(\Omega)$ の双対空間は $\mathcal{M}(\Omega)$, つまり $C(\Omega)^* = \mathcal{M}(\Omega)$ であることを示している. すなわち, $l : C(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ に対して $\rho \in \mathcal{M}(\Omega)$ が一意に定まり,

$$l(f) = \int_\Omega f(\omega)\rho(d\omega) \quad (f \in C(\Omega)) \quad (8)$$

の表現を与える.

1.2 測定理論

1.2.1 観測量と測定公理

数学的公理系の構築にあたって Davies [5] によって導入された観測量の概念を活用する. X を位相集合とし, X 上の σ -加法的集合族を \mathcal{F}_X とする. 以後, 断らずに \mathcal{F}_X 等は σ -加法

的集合族を表す. $F : \mathcal{F}_X \rightarrow C(\Omega)$ が次の条件

(i) $0 \leq F(E) \leq 1$ ($E \in \mathcal{F}_X$), $F(\emptyset) = 0$ かつ $F(X) = 1$,

(ii) 互いに素な $\{E_n\}_{n=1}^\infty \subset \mathcal{F}_X$ に対して

$$F\left(\sum_{n=1}^{\infty} E_n\right) = \sum_{n=1}^{\infty} F(E_n) \quad (9)$$

を満たすとき写像 F を X 上の $C(\Omega)$ -値確率測度である呼ぶ. ただし, (9) の右辺における極限は $C(\Omega)$ の弱位相によるものである.

本稿ではシステム系の状態全体の状態空間をコンパクト位相空間として“捉える”ことの出来るシステム系を取り扱う. 以降そのシステム系を固定し, その状態空間を Ω で表す. Ω を状態空間にもつシステム系を Ω -システム系と呼び, 混乱をおこさぬときは単にシステム系と呼ぶ. また, Ω と $M^p(\Omega)$ との同一視のもと空間 $M^p(\Omega)$ をシステム系の状態空間, その元をシステム系の一状態と理解する.

定義 1 (Davies の観測量). Ω -システム系において位相空間 X, \mathcal{F}_X および X 上の $C(\Omega)$ -確率測度 F からなる三つ組 $O = (X, \mathcal{F}_X, F)$ をシステム系の $C(\Omega)$ -観測量と呼ぶ.

$C(\Omega)$ -観測量の全体を

$$\mathcal{O} = \{(X, \mathcal{F}_X, F) \mid (X, \mathcal{F}_X, F) \text{ はシステム系の } C(\Omega)\text{-観測量}\} \quad (10)$$

で表す.

定義 2 (観測量の測定). 写像

$$M_{C(\Omega)} : \mathcal{O} \times \Omega \rightarrow X \quad (11)$$

をシステム系の測定と呼ぶ. 状態 $\omega \in \Omega$ が与えられているときの測定は写像

$$M_{C(\Omega)}(\cdot, \omega) : \mathcal{O} \rightarrow X \quad (12)$$

で与えられ, 状態 ω におけるシステム系の測定と呼ぶ. それら測定値によって得られた値を測定値と呼ぶ.

つまり, 本稿では,

- 状態 $\omega \in \Omega$ をもつ測定対象 (システム) に対して, 観測量 O を測定して測定値を得るを略して,

- 測定 $M_{C(\Omega)}(O, \omega)$ を行い, 測定値を得る

と記述する.

この Davies による測定の概念の導入をもとに Born の量子測定における確率解釈を次のように定める.

公理 1 (測定公理). 測定 $M_{C(\Omega)}(O, \omega)$ するとき, 測定値 $x \in X$ が集合 $E \subset X$ に属する確率は, $F(E)(\omega)$ で与えられる.

$C(\Omega)$ -観測量の典型的例は正規分布で与えられる正規観測量である. それは, 粒子等の位置 $\omega \in \mathbb{R}$ を, 誤差が標準偏差 σ をもつ正規分布で近似測定をするものである.

定義 3 (正規観測量). 状態空間を \mathbb{R} , 測定値空間も \mathbb{R} として, $C(\Omega)$ -観測量 $(\mathbb{R}, \mathcal{F}_{\mathbb{R}}, F_{\sigma})$ において F_{σ} を

$$F_{\sigma}(E)(\omega) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_E \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x - \omega)^2\right] dx \quad (E \in \mathcal{F}_{\mathbb{R}}, \omega \in \mathbb{R}) \quad (13)$$

で定めた $C(\Omega)$ -観測量を正規観測量と呼ぶ.

測定者が状態 ω を未知としたとき, 測定 $M_{C(\Omega)}(O, \omega)$ を $M_{C(\Omega)}(O, *)$ と記述する. ここで, 測定者が測定対象の状態 ω を知らないが, 状態の分布を知っている場合を, 統計的状态とよび, $\mathcal{M}^m(\Omega)$ の元で表す. このとき, 統計的状态 $\rho \in \mathcal{M}^m(\Omega)$ に対する測定 $M_{C(\Omega)}(O, *)$ は $M_{C(\Omega)}(O, \rho)$ と記述し, 統計的測定と呼ぶ.

統計的測定において, 公理 1 は次のように書き換えられる.

公理 1' (統計的測定). 統計的状态 $\rho \in \mathcal{M}^m(\Omega)$ における観測量 (X, \mathcal{F}_X, F) の測定値が $E \in \mathcal{F}_X$ に属する確率は

$$\langle \rho, F(E) \rangle := \rho(F(E)) = \int_{\Omega} F(E)(\omega) \rho(d\omega) \quad (14)$$

となる.

1.2.2 因果律の公理

関数 $I_{\Omega}, I_{\tilde{\Omega}}$ とは, それぞれ $\Omega, \tilde{\Omega}$ の恒等的に 1 である関数とする. 作用素 $\Phi : C(\Omega) \rightarrow C(\tilde{\Omega})$ が連続線形であるとする. この作用素が条件

1. $f \geq 0$ なる $f \in C(\Omega)$ に対して $\Phi f \geq 0$,
2. $\Phi(I_{\Omega}) = I_{\tilde{\Omega}}$

を満たすとき作用素 Φ を Markov 作用素と呼ぶ.

Markov 作用素 $\Phi : C(\Omega) \rightarrow C(\tilde{\Omega})$ に対して条件

$$\int_{\Omega} \Phi(f)(\omega) \rho(d\omega) = \int_{\Omega} f(\omega) (\Phi^* \rho)(d\omega) \quad (f \in C(\Omega), \rho \in \mathcal{M}(\Omega)) \quad (15)$$

を満たす連続線形作用素 $\Phi^* : \mathcal{M}(\tilde{\Omega}) \rightarrow \mathcal{M}(\Omega)$ を Φ の Markov 双対作用素と呼ぶ. その存在は Riesz の定理により示される. また, (14) の恒等式に

$$\langle \rho, \Phi f \rangle = \langle \Phi^* \rho, f \rangle \quad (\rho \in \mathcal{M}(\tilde{\Omega}), f \in C(\Omega)) \quad (16)$$

の表現を与える.

Markov 作用素 Φ が, 更に条件

$$\Phi(f \cdot g) = \Phi f \cdot \Phi g \quad (f, g \in C(\Omega)); \quad (17)$$

を満たすとき, Φ を準同型 Markov 作用素と呼ぶ.

この Markov 作用素 $\Phi : C(\Omega) \rightarrow C(\tilde{\Omega})$ により $C(\Omega)$ -観測量から $C(\tilde{\Omega})$ -観測量を誘導することができる. すなわち, (X, \mathcal{F}_X, F) を $C(\Omega)$ -観測量とすると, 同じ (X, \mathcal{F}_X) において $(X, \mathcal{F}_X, \Phi F)$ は $C(\tilde{\Omega})$ -観測量となることが確かめられる.

関数解析の基本理論は次の関係の成り立つことを教える ([6], [7]). 作用素 $\Phi^* : \mathcal{M}(\tilde{\Omega}) \rightarrow \mathcal{M}(\Omega)$ は Markov 作用素 $\Phi : C(\Omega) \rightarrow C(\tilde{\Omega})$ の Markov 双対作用素とする. このとき,

$$(a) \quad \Phi^*(\mathcal{M}^m(\tilde{\Omega})) \subset \mathcal{M}^m(\Omega),$$

$$(b) \quad \Phi \text{ が準同型 Markov 作用素であれば } \Phi^*(\mathcal{M}^p(\tilde{\Omega})) \subset \mathcal{M}^p(\Omega).$$

性質 (b) により

$$\delta_{\Phi_*(\omega)} = \Phi^* \delta_{\omega} \quad (\omega \in \tilde{\Omega}) \quad (18)$$

で連続写像

$$\Phi_* : \tilde{\Omega} \rightarrow \Omega \quad (19)$$

が定まる. この作用素 Φ_* を準同型 Markov 作用素 Φ によって誘導される作用素と呼ぶ. Φ_* の定義から恒等式

$$\begin{aligned} \Phi(f)(\omega) &= \langle \delta_{\omega}, \Phi(f) \rangle = \langle \Phi^* \delta_{\omega}, f \rangle \\ &= \langle \delta_{\Phi_*(\omega)}, f \rangle = f(\Phi_*(\omega)) \quad (f \in C(\Omega), \omega \in \tilde{\Omega}) \end{aligned} \quad (20)$$

が成り立つ.

以上の設定をもとに, 二つのシステム間の因果律を公理 2 で定める.

公理 2 (因果律). 準同型 Markov 作用素 $\Phi : C(\Omega) \rightarrow C(\tilde{\Omega})$ により誘導される写像 $\Phi_* : \tilde{\Omega} \rightarrow \Omega$ を Ω と $\tilde{\Omega}$ との因果律とする.

1.2.3 同時測定と並行測定

量子力学の教えるところによれば複数の測定するにおいて順次測定を行うのではなく同時測定を行うことが肝要である.

同じ対象に対して異なる観測量の測定を複数回行うことを考える. 同じ $C(\Omega)$ 上に, 観測量 $O_k := (X_k, \mathcal{F}_{X_k}, F_k)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) があるとする. $(\prod_{k=1}^n X_k, \mathcal{F}_{\prod_{k=1}^n X_k})$ を (X_k, \mathcal{F}_{X_k}) の直積可測空間とする. このとき, $F : \mathcal{F}_{\prod_{k=1}^n X_k} \rightarrow C(\Omega)$ が以下を満たすとき, $C(\Omega)$ 上の観測量 $O := (\prod_{k=1}^n X_k, \mathcal{F}_{\prod_{k=1}^n X_k}, F)$ を $\{O_k\}_{k=1}^n$ の直積観測量と呼び, $\prod_{k=1}^n O_k$ と記述する.

$$F(E_1 \times E_2 \times \cdots \times E_n)(\omega) := F_1(E_1)(\omega) \cdot F_2(E_2)(\omega) \cdots F_n(E_n)(\omega) \\ (\forall \omega \in \Omega, \forall E_k \in \mathcal{F}_{X_k} (k = 1, 2, \dots, n)) \quad (21)$$

ここで, 測定 $M_{C(\Omega)}(\prod_{k=1}^n O_k, \omega)$ は, 状態 ω に対する $\{O_k\}_{k=1}^n$ の同時測定と呼ぶ.

次に, 異なる対象に対してそれぞれ別の観測量の測定を行うことを, 一回の測定としてまとめて記述することを考える. 各 $C(\Omega_k)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) 上に, それぞれ観測量 $O_k := (X_k, \mathcal{F}_{X_k}, F_k)$ があるとする. このとき, $F : \mathcal{F}_{\prod_{k=1}^n X_k} \rightarrow C(\Omega)$ が以下を満たすとき, $C(\prod_{k=1}^n \Omega_k)$ 上の観測量 $O := (\prod_{k=1}^n X_k, \mathcal{F}_{\prod_{k=1}^n X_k}, F)$ を $\{O_k\}_{k=1}^n$ の並行観測量と呼び, $\otimes_{k=1}^n O_k$ と記述する.

$$F(E_1 \times E_2 \times \cdots \times E_n)(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) := F_1(E_1)(\omega_1) \cdot F_2(E_2)(\omega_2) \cdots F_n(E_n)(\omega_n) \\ (\forall \omega_k \in \Omega_k, E_k \in \mathcal{F}_{X_k} (k = 1, 2, \dots, n)) \quad (22)$$

ここで, 測定 $M_{C(\prod_{k=1}^n \Omega_k)}(\otimes_{k=1}^n O_k, (\omega_1, \dots, \omega_n))$ は, $\{M_{C(\Omega_k)}(O_k, \omega_k)\}_{k=1}^n$ の並行測定と呼び, $\otimes_{k=1}^n M_{C(\Omega_k)}(O_k, \omega_k)$ と記述する.

1.3 測定理論による Fisher の最尤法

1.3.1 Fisher の最尤法

推定問題「未知な状態に対し観測量を測定したときに, 得られた測定値がある集合に属していることが認められたとき, 状態を推定せよ」を考える.

ここで, Fisher の最尤法は次のような形でこの未知の状態 [*] の推定を与える.

Fisher の最尤法 測定 $M_{C(\Omega)}(O, *)$ を考える. ただし, $O = (X, \mathcal{F}_X, F)$ とする. ここで, 測定 $M_{C(\Omega)}(O, *)$ により得られた測定値が $E \subset X$ に属していることが分かったとする. このとき, 未知の状態 [*] を次に述べる $\omega_0 \in \Omega$ と推定値として定める.

$$F(E)(\omega_0) = \max_{\omega \in \Omega} F(E)(\omega) \quad (23)$$

Fisher の最尤法への理解

$\omega_1, \omega_2 \in \Omega$ で, $F(E)(\omega_1) < F(E)(\omega_2)$ と仮定する. 公理 1 から, 状態 ω_1 で測定値が E に属する確率が状態 ω_2 での確率よりも大きいことになる. 従って, 推定値として ω_2 より ω_1 の方が尤もらしいとするものである.

1.3.2 回帰分析

回帰分析の定式化, および解析を具体的現象を例にとって説明する. 二つの状態空間間の因果律の導入において仮定された準同型 Markov 作用素の存在問題も例を通して理解される. 直方体の水槽に水を入れていき, 時間毎に水嵩を測定して, はじめに蓄えられていた水の高さと注入速度とを推定する問題を考える [7]. 注入速度 (単位時間あたりに増える水位) を β とすると, 時刻 t での水位 $h(t)$ は

$$dh(t) = \beta \quad \dots (\text{状態方程式}) \quad (24)$$

ここで, ノイズが含まれる場合においては, 状態方程式が $\frac{dh(t)}{dt} = v(h(t), t, e_1(t), \alpha, \beta)$ となるが, ここではノイズ (システム誤差) $e_1(t)$ は無視する. $h(0) = \alpha$ として, これを解けば,

$$h(t) = \alpha + \beta t \quad (25)$$

となる. ここでは, α と β は未知の固定されたパラメータと考える. 実際の測定値 $h_m(t)$ は誤差を含むので, 測定方程式は次のようになる.

$$h_m(t) = \alpha + \beta t + e_2(t) \quad \dots (\text{測定方程式}) \quad (26)$$

ここで, $e_2(t)$ は測定誤差である.

この例をもとに推定問題を考える.

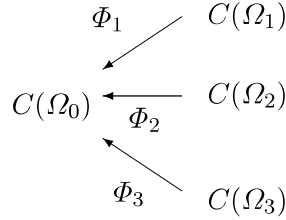
- 時刻 $t = 1, 2, 3$ での水位の測定データが

$$h_m(1) = 12.4, \quad h_m(2) = 15.1, \quad h_m(3) = 17.2 \quad (27)$$

として得られたとする. このとき, パラメータ α と β を推定せよ.

測定理論による回帰分析問題への理解

離散時間 $T = \{0, 1, 2, 3\}$ とし, 次の因果律を定める Φ_t ($t = 1, 2, 3$) をもつ樹構造



を導入する. ここで, 状態空間 Ω_0 は α, β を元として持つ空間 \mathbb{R}^2 , ここでは制限し $\Omega_0 := [0, 20] \times [0, 10]$ とする. また, それ以外の Ω_t ($t = 1, 2, 3$) は水位の高さを元として持つ空間として, $\Omega_t := [0, 50]$ とする. 写像

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(\alpha, \beta) &:= \alpha + \beta \\
 \varphi_2(\alpha, \beta) &:= \alpha + 2\beta \\
 \varphi_3(\alpha, \beta) &:= \alpha + 3\beta
 \end{aligned} \tag{28}$$

とし, 写像 $\Phi_t : \Omega_0 \rightarrow \Omega_t$ を

$$(\Phi_t f_t)(\omega) = f_t(\varphi_t(\omega)) \quad (\omega \in \Omega_0, f_t \in C(\Omega_t)) \tag{29}$$

で定める. この準同型 Markov 作用素となることが確かめられ, 各 ϕ_t は準同型 Markov 作用素 Φ_t の双対 Markov 作用素となる. この作用素 $C(\Omega_0) \rightarrow C(\Omega_t)$ を因果律を定める決定作用素とする. また, $C(\Omega_t)$ 上の観測量の導入にあたって離散正規分布を用いる. 自然数 N を固定し, 離散集合 $X_N := \{k/N \mid k = 0, \pm 1, \dots, \pm N\}$ とおく. 離散正規分布は次のように定める.

$$\begin{aligned}
 &F_{t,N}(\{k/N\})(\omega) \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{N-1/2N}^{+\infty} \exp\left[\frac{-(x-\omega)^2}{2\sigma}\right] dx & (k = N^2) \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{k/N-1/2N}^{k/N+1/2N} \exp\left[\frac{-(x-\omega)^2}{2\sigma}\right] dx & (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(N^2 - 1)) \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{-N+1/2N} \exp\left[\frac{-(x-\omega)^2}{2\sigma}\right] dx & (k = -N^2) \end{cases} \quad (\omega \in \Omega_t) \tag{30}
 \end{aligned}$$

この離散正規観測量 $(\mathbb{R}, \mathcal{F}_{\mathbb{R}}, F_{t,N})$ ($t = 1, 2, 3$) を用いて, $C(\Omega_0)$ 内の観測量 $\widehat{O}_T := (\mathbb{R}^3, \mathcal{F}_{\mathbb{R}^3}, \widehat{F}_0)$ は, 次のように定まる.

$$\begin{aligned} \widehat{F}_0(E_1 \times E_2 \times E_3)(\omega) &:= \Phi_1 F_{1,N}(\omega) \cdot \Phi_2 F_{2,N}(\omega) \cdot \Phi_3 F_{3,N}(\omega) \\ &= F_{1,N}(E_1)(\varphi_{0,1}(\omega)) \cdot F_{2,N}(E_2)(\varphi_{0,2}(\omega)) \cdot F_{3,N}(E_3)(\varphi_{0,3}(\omega)) \\ &\quad (E_1, E_2, E_3 \in \mathcal{F}_{\mathbb{R}}, \omega \in \Omega_0) \end{aligned} \quad (31)$$

測定 $M_{C(\Omega_0)}(\widehat{O}_T, *)$ によって, 測定値

$$(12.4, 15.1, 17.2) \in \mathbb{R}^3 \quad (32)$$

を得たことから, Fisher の最尤法より,

(‡) $\widehat{F}_0(\{12.4\} \times \{15.1\} \times \{17.2\})(\alpha, \beta)$ を最大とする $(\alpha_0, \beta_0) \in \Omega_0$ を見つける

という問題に帰着される. 十分に大きな N に対して,

$$\begin{aligned} E_1 &:= \left[12.4 - \frac{1}{2N}, 12.4 + \frac{1}{2N} \right], & E_2 &:= \left[15.1 - \frac{1}{2N}, 15.1 + \frac{1}{2N} \right], \\ E_3 &:= \left[17.2 - \frac{1}{2N}, 17.2 + \frac{1}{2N} \right] \end{aligned} \quad (33)$$

とおくと,

$$\begin{aligned} (\#) \implies & \max_{(\alpha, \beta) \in \Omega_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^3} \int_{E_1} \int_{E_2} \int_{E_3} e^{-\frac{(x_1 - (\alpha + \beta))^2 + (x_2 - (\alpha + 2\beta))^2 + (x_3 - (\alpha + 3\beta))^2}{2\sigma^2}} dx_1 dx_2 dx_3 \\ \implies & \max_{(\alpha, \beta) \in \Omega_0} \exp\left(-\frac{[(12.4 - (\alpha + \beta))^2 + (15.1 - (\alpha + 2\beta))^2 + (17.2 - (\alpha + 3\beta))^2]}{2\sigma^2}\right) \\ \implies & \min_{(\alpha, \beta) \in \Omega_0} [(12.4 - (\alpha + \beta))^2 + (15.1 - (\alpha + 2\beta))^2 + (17.2 - (\alpha + 3\beta))^2] \\ & \left(\frac{\partial}{\partial \alpha}[\dots] = 0, \frac{\partial}{\partial \beta}[\dots] = 0 \text{ として}\right) \\ \implies & \begin{cases} (12.4 - (\alpha + \beta)) + (15.1 - (\alpha + 2\beta)) + (17.2 - (\alpha + 3\beta)) = 0 \\ (12.4 - (\alpha + \beta)) + 2(15.1 - (\alpha + 2\beta)) + 3(17.2 - (\alpha + 3\beta)) = 0 \end{cases} \\ \implies & (\alpha_0, \beta_0) = (10.1, 2.4). \end{aligned} \quad (34)$$

よって, $(\alpha_0, \beta_0) = (10.1, 2.4)$ が, 測定値 $(12.4, 15.1, 17.2)$ を得るために, 推定された真のパラメータとなる. \square

1.4 測定理論による統計的測定

対象の状態がバラつきを持つような対象に対する測定 (統計的測定) の場合には, 測定結果のバラつきは, 状態のバラつき (システム誤差) と測定精度のバラつき (測定誤差) が合わさったものとして表れる. 本章では, それぞれの誤差を分離して定義することで, テストの信頼性係数を調べた. テストの信頼性係数と相関係数の同値条件として, テストの「不偏性」が必要となることを示した.

1.4.1 統計的測定

生徒に対する学力テスト (測定) を例として考える. 学力という概念は, 一般的に 1 点の状態を表すことはできず, バラつきを持った状態として表せられると考えられている.

記号として $X_{\mathbb{R}} := \mathbb{R}$, $\Omega_{\mathbb{R}} := \mathbb{R}$ とおく.

ケース 1 (生徒 1 人に対する測定)

$\Theta = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n\}$ を n 人の生徒の集合とし, 状態空間とする. $\Theta \ni \theta_i \leftrightarrow \delta_{\theta_i} \in \mathcal{M}^p(\Theta)$ から, Θ は $\mathcal{M}^p(\Theta)$ と同一視できる. ここでバラつきを持った能力の状態は統計的状态 $\Phi^* \delta_{\theta_i} \in \mathcal{M}^m(\Omega_{\mathbb{R}})$ ($i = 1, 2, \dots, n$) で表せられる. ここで, $\Phi^* : \mathcal{M}^m(\Theta) \rightarrow \mathcal{M}^m(\Omega_{\mathbb{R}})$ は $\Phi : C(\Omega_{\mathbb{R}}) \rightarrow C(\Theta)$ の Markov 双対作用素である. $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ を $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の観測量とする. 生徒 θ_i の能力をテストする統計的測定は $M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ となり, この測定で測定値が $E \in \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}$ に含まれる確率は, $(\Phi^* \delta_{\theta_i})(F(E))$ となる.

上記 $M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ の問題において, 統計的状态 $\Phi^* \delta_{\theta_i}$ の分散 σ_i^2 (生徒 θ_i の能力のバラつき) は以下のとおりとなる.

$$\sigma_i^2 := \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} (\omega - \mu_i)^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \quad (35)$$

ただし, μ_i は $\Phi^* \delta_{\theta_i}$ の期待値 (生徒 θ_i の能力の期待値) は

$$\mu_i := \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \omega (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \quad (36)$$

である. ここで, 正值 σ_i はシステム誤差と考えられる [11].

ケース 2 (生徒 n 人に対する測定)

観測量 $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$, 統計的測定 $M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をケース 1 のように定める. 生徒 n 人の能力をテストする測定は, 並行測定 $M_{C(\Omega_{\mathbb{R}}^n)}(\otimes_{i=1}^n O_i, \otimes_{i=1}^n \Phi^* \delta_{\theta_i})$ となる. また, 公理 1'

より, この測定値 ($X_{\mathbb{R}}^n$ の元) が $\prod_{i=1}^n E_i \in \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}^n}$ に含まれる確率は, $\prod_{i=1}^n (\Phi^* \delta_{\theta_i})(F(E_i)) =: \widehat{P}_1(\prod_{i=1}^n E_i)$ となる. なお, $(X_{\mathbb{R}}^n, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}^n}, \widehat{P}_1)$ は確率空間である.

$W_1 : X_{\mathbb{R}}^n \rightarrow \mathbb{R}$ を統計量とする. このとき, $\mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[W_1]$ は下記のように定められる W_1 の期待値となる.

$$\mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[W_1] = \int_{X_{\mathbb{R}}} \cdots \int_{X_{\mathbb{R}}} W_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \widehat{P}_1(dx_1 dx_2 \cdots dx_n). \quad (37)$$

定義 4 (期待値と分散). $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をケース 2 で定めたグループ測定とする. この測定で, 測定値 $(x_1, x_2, \dots, x_n) \in X_{\mathbb{R}}^n$ を得る. このとき, $\frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \cdots + x_n)$ の期待値 $\text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ と (x_1, x_2, \dots, x_n) の分散 $\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ は次のように定まる.

$$\begin{aligned} \text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] &:= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[x_i] \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} x F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega), \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] &:= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[(x_j - \text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})])^2] \\ &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})])^2 F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_j})(d\omega). \end{aligned} \quad (39)$$

μ_i は $\Phi^* \delta_{\theta_i}$ の期待値, $\mu_i = \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \omega (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega)$ とする. ここで, 真値 (測定時の状態) の平均 $\bar{\mu}$ を以下のように定める.

$$\bar{\mu} := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \omega (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \quad (40)$$

1.4.2 信頼性係数

定義 5 (不偏観測量). $F : \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}} \rightarrow C(\Omega_{\mathbb{R}})$ が以下を満たすとき, $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ は $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の不偏観測量と呼ばれる.

$$\int_{X_{\mathbb{R}}} x F(dx)(\omega) = \omega \quad (\omega \in \Omega_{\mathbb{R}}). \quad (41)$$

ここで, 次の定理を得る.

定理 1. $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ を $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の不偏観測量とする. $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をグループ測定とする. このとき, 条件 H_1 と H_2 が言える.

$$H_1 : \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega) F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) = 0,$$

$$H_2 : \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})(x - \omega) F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) = 0,$$

ただし, $\bar{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i$ である ((40) 参照).

証明. $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ が不偏観測量であることから, $\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega) F(dx)(\omega) = 0$ が言えることから, 条件 H_1 と H_2 が導き出される. \square

条件 H_1 から, n 人の生徒の能力の平均は次のように計算される.

$$\begin{aligned} \text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} x F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \omega (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\ &= \bar{\mu}, \end{aligned} \quad (42)$$

そして, n 人の生徒の能力の分散 (全体としてのシステム誤差) Δ_E^2 は

$$\Delta_E^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \quad (43)$$

と計算され, $\omega \in \Omega$ に対し, Δ_{ω}^2 を次のように求まる.

$$\Delta_{\omega}^2 = \int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega)^2 F(dx)(\omega), \quad (44)$$

ここで, 正值 Δ_{ω} は測定誤差と考えられる [11]. そして, 次に全体としての測定誤差として Δ_{GT}^2 を考える.

$$\begin{aligned} \Delta_{GT}^2 &:= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \Delta_{\omega}^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega)^2 F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \end{aligned} \quad (45)$$

以上をまとめると, 測定値の分散は次の定理のように分解される.

定理 2 (測定値の分散). $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をグループ測定とする. ここで, $O =$

$(X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ は $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の不偏観測量とする. 定理 1 の H_1 と H_2 の条件のもとに,

$$\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \Delta_E^2 + \Delta_{GT}^2. \quad (46)$$

が言える.

証明. 分散 $\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ を以下のように計算する.

$$\begin{aligned} \text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x_i - \bar{\mu})^2 F(dx_i)(\omega_i) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(\omega_i) d\omega_i \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\ &\quad + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega)^2 F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\ &\quad + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})(x - \omega) F(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \end{aligned} \quad (47)$$

条件 H_2 により第 3 項は 0 になる. また, 第 1 項は Δ_E^2 で, 第 2 項は Δ_{GT}^2 であることから (46) が導き出される. \square

以上から, 信頼性係数を定める.

定義 6 (信頼性係数). $O = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F)$ を $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の観測量とし, $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をグループ測定とする. $(\{\Phi^* \delta_{\theta_i}\}_{i=1}^n, O)$ が条件 H_1 と H_2 を満たすとき, グループ測定 $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ の信頼性係数 $\text{RC}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ は次のように定められる.

$$\text{RC}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})] := \frac{\Delta_E^2}{\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]}. \quad (48)$$

定理 2 から, 信頼性係数 $\text{RC}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ の値の範囲が $0 \sim 1$ であることが分かる.

1.4.3 相関係数

定義 6 から分かるように, 測定値 ($X_{\mathbb{R}}^n$ の元) から, 生徒 n 人の能力の分散 Δ_E^2 を直接求めることは出来ない. 信頼性係数を求める手法として, 典型的な例として折半法を利用する.

折半法 1 つのテストを等質に 2 つに折半し, 2 つの合計点を用いて信頼性係数を推定する方法である. すなわち, これらの 2 つのセットの得点間の相関を求めることで, 信頼

性係数を推定する。心理テストでは、一般的には奇数番目と偶数番目の問題に分けて計算することが多い。

ケース 2 をもとに、折半法の測定理論的解釈をここで述べる。 $\Theta = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n\}$, $X_{\mathbb{R}} = \Omega_{\mathbb{R}} = \mathbb{R}$, そして $\Phi^* : \mathcal{M}(\Theta) \rightarrow \mathcal{M}(\Omega_{\mathbb{R}})$ はケース 2 で定めたとおりである。

定義 7 (グループ同時測定). $O_1 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_1)$ と $O_2 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_2)$ は $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の観測量とし, $O_1 \times O_2$ は O_1 と O_2 による直積観測量とする. このとき, 並行同時測定

$$\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i}), \quad (49)$$

を O_1 と O_2 によるグループ同時測定と呼ぶ。

グループ同時測定 $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ により得られた測定値は $X_{\mathbb{R}}^{2n}$ の元となるが, どの観測量によるものかを区別するために, O_1 による測定値は右肩に (1) を, O_2 による測定値は右肩に (2) を付けて記述する. 公理 1' から, グループ同時測定 $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ により得られた測定値 $(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(1)}, x_n^{(2)}) \in X_{\mathbb{R}}^{2n}$ が集合 $\prod_{i=1}^n (E_i^{(1)} \times E_i^{(2)}) \in \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}^{2n}}$ に属する確率は $\prod_{\theta_i \in \Theta} (\Phi^* \delta_{\theta_i})(F_1 \times F_2)(E_i^{(1)} \times E_i^{(2)}) =: \hat{P}_2(\prod_{i=1}^n (E_i^{(1)} \times E_i^{(2)}))$ となる. なお, ここで, $(X_{\mathbb{R}}^{2n}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}^{2n}}, \hat{P}_2)$ は確率空間である.

$W_2 : X_{\mathbb{R}}^{2n} \rightarrow \mathbb{R}$ を統計量とする. このとき, W_2 の期待値 $\mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[W_2]$ は, \hat{P}_2 を用いて次のように定められる.

$$\begin{aligned} & \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})}[W_2] \\ & := \int_{X_{\mathbb{R}}^{2n}} W_2(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(1)}, x_n^{(2)}) \hat{P}_2(dx_1^{(1)} dx_1^{(2)} \cdots dx_n^{(1)} dx_n^{(2)}). \end{aligned} \quad (50)$$

定義 4 同様に次のようにグループ同時測定の期待値, 分散, 共分散を定める.

定義 8 (グループ同時測定の期待値, 分散, 共分散). 定義 7 で定めたように $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をグループ同時測定とする. この測定で, 測定値 $(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(1)}, x_n^{(2)}) \in X_{\mathbb{R}}^{2n}$

を得て、それによって期待値、分散、共分散は次のように定められる。

$$\begin{aligned} & \text{Av}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\ & := \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^{(k)} \right] \quad (k = 1, 2), \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} & \text{Var}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\ & := \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_j^{(k)} - \text{Av}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})])^2 \right] \\ & \quad (k = 1, 2), \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} & \text{Cov}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\ & := \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_j^{(1)} - \text{Av}^{(1)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]) \right. \\ & \quad \left. (x_i^{(2)} - \text{Av}^{(2)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]) \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、 $\text{Av}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_k, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ と $\text{Var}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_k, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ ($k = 1, 2$) が言える。定理 1 の条件 H_1 を仮定すると、 $\text{Av}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_k, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \bar{\mu}$ ($k = 1, 2$) が言えることから、

$$\text{Var}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_j^{(k)} - \bar{\mu})^2 \right], \quad (54)$$

$$\begin{aligned} & \text{Cov}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\ & = \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^{(1)} - \bar{\mu})(x_i^{(2)} - \bar{\mu}) \right]. \end{aligned} \quad (55)$$

となる。

1.4.2 章同様、 $(\{\Phi^* \delta_{\theta_i}\}_{i=1}^n, O_k)$ ($k = 1, 2$) が条件 H_1 と H_2 を満たすとする。

(45) と同じに

$$\Delta_{GT}^{(k)} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega)^2 F_k(dx)(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \right)^{1/2} \quad (k = 1, 2). \quad (56)$$

を定めると、(46) から次が得られる。

$$\text{Var}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \Delta_E^2 + (\Delta_{GT}^{(k)})^2 \quad (k = 1, 2). \quad (57)$$

定義 9 (不偏観測量の同等条件). $C(\Omega_{\mathbb{R}})$ 上の二つの不偏観測量 $O_1 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_1)$ と

$O_2 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_2)$ は以下の条件を満たすとき同等であると言える.

$$\Delta_{\omega}^{(1)} = \Delta_{\omega}^{(2)} \quad (\omega \in \Omega_{\mathbb{R}}), \quad (58)$$

ただし, $\Delta_{\omega}^{(k)} = (\int_{X_{\mathbb{R}}} (x - \omega)^2 F_k(dx)(\omega))^{1/2}$ ($k = 1, 2$) である.

以上から, 折半した2つの測定が互いに不偏であるならば, $\Delta_{GT}^{(1)}$ と $\Delta_{GT}^{(2)}$ は一致する.

定理 3. $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ を定義7で定めたようにグループ同時測定とする. 2つの不偏観測量 $O_1 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_1)$ が $O_2 = (X_{\mathbb{R}}, \mathcal{F}_{X_{\mathbb{R}}}, F_2)$ 同等であるとする, $\Delta_{GT}^{(1)} = \Delta_{GT}^{(2)}$ が言える.

証明. (45) から,

$$H_3: \Delta_{GT}^{(1)} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} (\Delta_{\omega}^{(k)})^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \right)^{1/2} = \Delta_{GT}^{(2)} \quad (k = 1, 2).$$

が言える. つまり,

$$\text{Var}^{(1)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \text{Var}^{(2)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]. \quad (59)$$

となり, $\Delta_{GT}^{(1)} = \Delta_{GT}^{(2)}$ が導き出される. \square

以上から, グループ同時測定 $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ をもとにした相関係数が求められる.

定理 4 (相関係数). $\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})$ を定義7で定めたグループ同時測定とする. また, $(\{\Phi^* \delta_{\theta_i}\}_{i=1}^n, O_k)$ ($k = 1, 2$) が条件 H_1, H_2 , そして H_3 を満たすとする. このとき, 以下が成り立つ.

$$\begin{aligned} & \text{RC}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_k, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\ &= \frac{\text{Cov}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]}{\sqrt{\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \cdot \sqrt{\text{Var}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]}} \quad (k = 1, 2), \quad (60) \end{aligned}$$

ただし, $\text{RC}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_k, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \Delta_E^2 / \text{Var}^{(k)}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})]$ ($k = 1, 2$) である.

証明. $x_i - \bar{\mu} = (\omega - \bar{\mu}) + (x_i - \omega)$ であるから,

$$\begin{aligned}
& \text{Cov}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] \\
&= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_{\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})} [(x_i^{(1)} - \bar{\mu})(x_i^{(2)} - \bar{\mu})] \\
&= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} \int_{X_{\mathbb{R}}} (x_i^{(1)} - \bar{\mu})(x_i^{(2)} - \bar{\mu}) (F_1(dx_i^{(1)}) \cdot F_2(dx_i^{(2)}))(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\
&= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})^2 (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\
&\quad + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} \int_{X_{\mathbb{R}}} (x^{(1)} - \omega)(x^{(2)} - \omega) (F_1(dx^{(1)}) \cdot F_2(dx^{(2)}))(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\
&\quad + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (x^{(1)} - \omega)(\omega - \bar{\mu}) F_1(dx^{(1)})(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega) \\
&\quad + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\Omega_{\mathbb{R}}} \left(\int_{X_{\mathbb{R}}} (\omega - \bar{\mu})(x^{(2)} - \omega) F_2(dx^{(2)})(\omega) \right) (\Phi^* \delta_{\theta_i})(d\omega). \tag{61}
\end{aligned}$$

最後の式の第2項は条件 H_3 から0となる. また, 条件 H_2 から第3項および第4項もまた0となる. よって, $\text{Cov}[\otimes_{i=1}^n M_{C(\Omega_{\mathbb{R}})}(O_1 \times O_2, \Phi^* \delta_{\theta_i})] = \Delta_E^2$ が導き出される. \square

1.5 結論

1.3章において, 量子測定における Born の確率解釈の公理と Heisenberg の因果律と同時測定概念の公理をそれぞれ一般の古典測定にも拡大したものとして, 測定理論では公理1(公理1')と公理2を定めることで, Fisher の最尤法および最尤法を用いた回帰分析の定式化を行えた.

測定対象の状態がバラつきをもつ場合, 一般的に, システム誤差は (43) の Δ_E , 測定誤差は (45) の Δ_{GT} として計算上理解されてきている. しかしこれは, 従来の統計学的手法では, 複数を対象とした測定を行うことで得られた測定値の分布からしか対象や測定の意味を理解できないため, そのように捉えられているのであり, 本来対象のバラつきや測定のバラつきは1つずつの対象, 1回ずつの測定で考えられるべきと言える. そのように対象と観測量を個別に分離して記述できる枠組み(測定理論)で考えると, 1.4章で述べたようにシステム誤差は (35) で定めた σ_i , そのときの測定誤差は (44) で定めた Δ_ω と考える方が精密である. また, テストを2つに折半したとき, 両セットの測定値間の相関係数とテストの信頼性係数が一致するための条件が「観測量が不偏」であることが示された.

2 含油率および油滴径の異なる粉末油脂の表面油率の評価

ドコサヘキサエンやエイコサペンタエン酸などの多価不飽和脂肪酸の生理作用や、それらの健康増進機能が注目されている [19]。しかし、これらの脂肪酸は不飽和度が高く酸化し易い。脂肪酸は酸化すると、異臭を生成するのみならず、場合によっては、酸化生成物が人の健康に対して有害であるとされている [20]。酸化を抑制または遅延する方法として、微細化した油滴を包括剤の乾燥層で被覆する粉末化技術がある。粉末油脂の調製は、油脂と包括剤の濃厚水溶液を乳化して水中油型 (O/W) エマルジョンを製造し、それを急速に脱水する、の二つの工程からなる。後者の工程には、噴霧乾燥が用いられることが多い。

粉末油脂の酸化安定性には、包括剤の種類 [21, 22] や乾燥の方法 [23, 24] などの種々の因子が影響する。表面油率 (粉末油脂中で全油脂に対する表面に露出している油脂の割合) も粉末油脂の酸化に影響し [25, 26]、それは酸化のされ易さの指標となることが検討された [27, 28]。油滴が小さいほど、表面油率は低かった [29, 30]。2次元と3次元の浸透モデルに基づいて、「油脂/包括剤」の比が、短期間の貯蔵中に容易に酸化される油脂の割合に及ぼす影響を検討した [31]。

本研究では、浸透理論 [32] に基づくモデルを適用して、含油率や油滴の大きさが表面油率に及ぼす影響を検討した。乾燥過程で粉末油脂内に空隙が生じることがあるため、その空隙の大きさが表面油率に及ぼす影響についても検討した。

2.1 理論的考察

2次元および3次元の浸透モデルでは、それぞれ単純に正方形と立方体を考え、それらの1辺を N_0 分割して、 $N_0 \times N_0$ または $N_0 \times N_0 \times N_0$ 個の同じ大きさの格子を考えた。分割数 N_0 が大きいほど、粉末内の油滴が小さいことに意味する。すなわち、外辺の分割数 N_0 の逆数 ($1/N_0$) は、油滴の大きさに対応する。各格子に対してコンピュータ上で0~1の範囲で乱数を発生し、その値が設定した粉末の含油率よりも小さいと、その格子は油脂で占有されているとする。

2次元および3次元モデルにおいて、それぞれ正方形の4辺および立方体の6面から油脂が抽出され、油脂が存在する格子と辺 (2次元モデル) または面 (3次元モデル) で連結している格子の油脂も抽出されると考える。図1は含油率が0.35の2次元モデルの例を示す。(a)と(b)は正方形の1辺をそれぞれ10分割および50分割にした例である。黒または灰色の格子は油脂が存在する格子を表し、黒色は表面から連結して抽出される油脂を、

灰色は表面からは隔離されており抽出されない油脂を表す。黒色と灰色の両方の格子 (油脂が存在する全格子) の数に対する黒色の格子数の割合を表面油率と定義した。

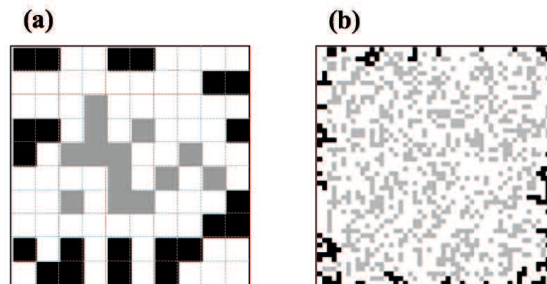


図 1: 2次元モデルの概略図. 正方形の一辺は, (a)10 もしくは (b)50 区分に分割されている. 黒または灰色の格子は脂質が存在する格子を表し, 黒色は表面から連結して抽出される脂質を, 灰色は離れており抽出されない脂質を示している.

中空粒子は, 正方形や立方体の中心部にそれぞれ正方形や立方体の小さい空隙を有すると考えた. 図 2 は 2次元モデルでの中空粒子を示す. 内辺の分割数が N_i の正方形または立方体を考え, 中空の正方形または立方体の外辺の分割数 N_o を大きくすることで, 中実モデルと格子数が同じになるように調整した. 粉末油脂は空孔をもつこともあるので, 油脂の抽出は, 内側と外側の両方の辺もしくは面から行われると仮定した.

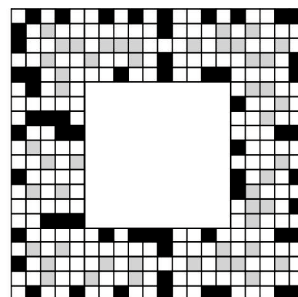


図 2: 中空粉末油脂の 2次元モデルの概略図. 外側および内側は, それぞれ N_o および N_i 個に分割される. 黒と灰色格子は, それぞれ抽出可能脂質と抽出不可能脂質を表している.

表面油率は, 含油率と N_o の値のそれぞれに対して, 少なくとも 50 回ずつはシミュレーションして, 得られた値の平均と標準偏差を算出した。

2.2 結果と考察

2.2.1 粉末油脂の表面油率

中実モデルにおける含油率が表面油率に及ぼす影響を図3に示す。なお、シンボルは平均値、縦棒は標準偏差を表す。2次元モデルでは、1辺をそれぞれ25、250または2500分割したので、格子数はそれぞれ625個、 6.25×10^4 個および 6.25×10^6 個となる。また、3次元モデルでは、1辺はそれぞれ25、250および1000分割とした(コンピュータのメモリの制限で、3次元モデルで1辺を2500分割した場合の計算は実施していない)。いずれの含油率においても、2次元モデルのほうが3次元モデルより表面油率が高かった。2次元および3次元モデルともに、ある含油率を越えると表面油率が急激に増加した。この傾向は N_0 が大きい、すなわち油滴が小さい、ほど顕著であった。また、各点は比較的大きな標準偏差をもち、実験が正しく行われても、確率的に表面油率は幅があることを示唆する。

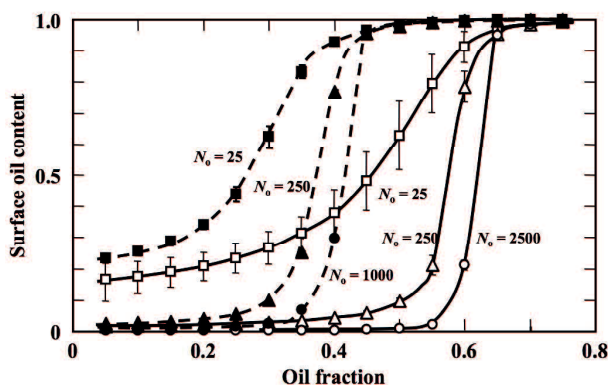


図3: 各油率における粉末油脂の表面油率。 N_0 は、2次元ならば正方形、3次元ならば立方体の外辺の分割数。中が空いている記号は2次元の、塗りつぶした記号は3次元の結果を表している。

図4は、含油率0.10、0.35または0.60として、辺の分割数 N_0 が表面油率に及ぼす影響を示す。表面油率は分割数 N_0 に依存し、油滴径に相当する $1/N_0$ が小さくなると、表面油率は小さくなった。このことは、O/Wエマルション内の油滴を微細化すると、粉末油脂の表面油率は低くなることを示す。しかし、油滴径 $1/N_0$ が十分に小さければ、それ以上は表面油率は変化しないので、過度な油滴の微細化は不要であることを示唆する。

2.2.2 中空粉末化脂質の表面油率

噴霧乾燥により粉末油脂を調製すると、内部に空隙ができることがある。内側および外側から連結する格子の油滴は抽出できると仮定する。図5は中空の粉末油脂の含油率と表面油率の関係を示す。内部の辺の分割数と外部の辺の分割数の比 N_i/N_0 は0(中実モデル)、0.4

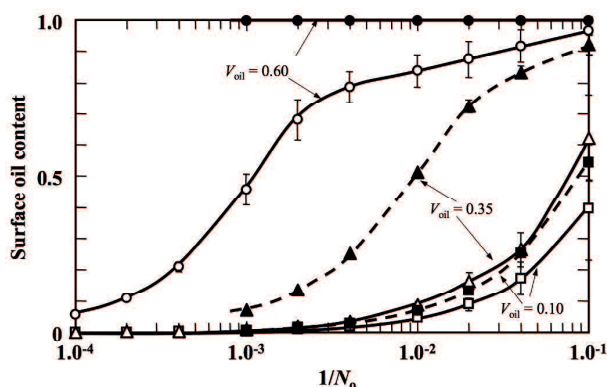


図 4: 表面油率に及ぼす油滴径 ($1/N_o$ に相当) の影響. V_{oil} は粉末油脂の油率. 記号は図 3 と同じ.

または 0.8 とした. また, 2次元および3次元モデルでは, それぞれの格子数を 1000×1000 および $250 \times 250 \times 250$ とした. 大きな空隙をもつ粉末油脂は表面油率が高くなるが, その傾向は顕著ではなかった. したがって, 内部の空隙の生成は表面油率を増加させる主要な要因ではないことが示唆された.

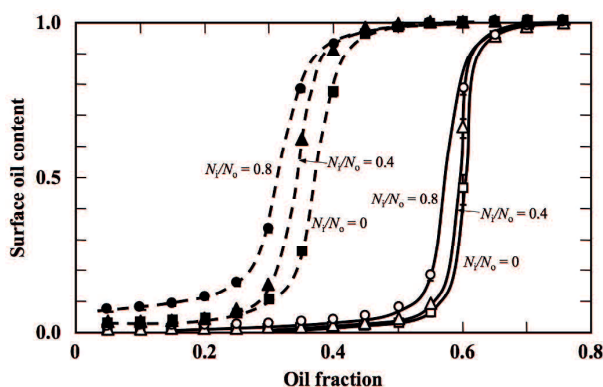


図 5: 中空モデルでの, 各油率における粉末油脂の表面油率. N_o , N_i は 2次元ならば正方形, 3次元ならば立方体のそれぞれ外辺, 内辺の分割数. 記号は図 3 と同じ.

2次元および3次元モデルのそれぞれで含油率を 0.3, 0.5 と 0.7 および 0.3, 0.4 と 0.6 としたときの, 内辺と外辺の分割数の比 N_i/N_o が表面油率に及ぼす影響を図 6 に示す. なお, 格子数はいずれの N_i/N_o においても, 2次元モデルでは 250×250 個, 3次元モデルでは $250 \times 250 \times 250$ 個になるように調整した. すなわち, 2次元モデルでは $N_o^2 - N_i^2 = 250^2$, 3次元モデルでは $N_o^3 - N_i^3 = 250^3$ で一定とした. 例えば, $N_i/N_o = 0.5$ のとき, 2次元モデルは $N_i = 144$, $N_o = 289$, 3次元モデルは $N_i = 130$, $N_o = 260$ とした. 上述のように, 内辺と外辺の分割数の比 N_i/N_o が極端に大きな場合を除き, 表面油率にそれほど大きな影響を与えないことが示された.

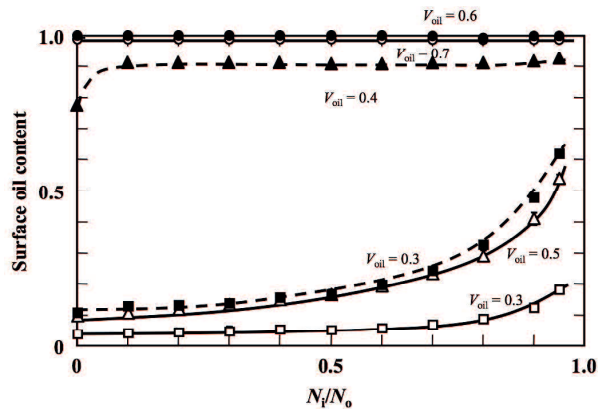


図 6: 各油率 (V_{oil}) において, 表面油率に及ぼす中空の大きさの影響.

2次元および3次元モデルにおいて, N_i/N_0 が0(中実モデル), 0.4, 0.8で, 油滴径の大きさ ($1/N_0$) が表面油率に及ぼす影響を図7に示す. いずれの場合も, 格子数の総数は図6の場合と同じである. $1/N_0$ が小さいほど, 表面油率が低いことより, 中空モデルにおいても, 粉末油脂を調製する際に油滴を微細化することが, 表面油率の低減に有効であることが示された.

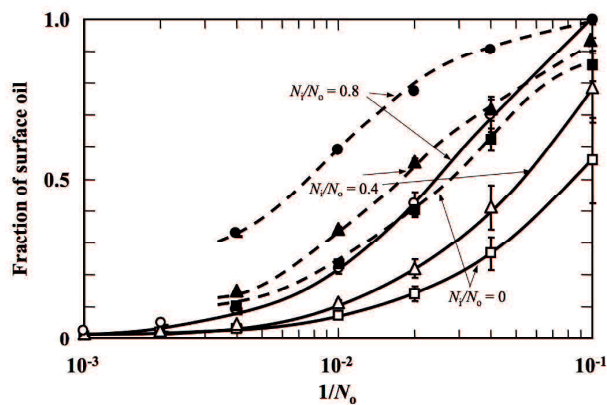


図 7: 中空モデルにおける, 表面油率に及ぼす油滴径 ($1/N_0$ に相当) の影響. 油率は 0.3 で固定した. N_0 , N_i は図5と, 記号は図3と同じ.

2.3 結論

1. 浸透理論に基づくシミュレーションは, 粉末油脂の表面油率は, 中実および中空モデルのいずれでも, O/W エマルション中の油滴の微細化が表面油率を低下させるのに有効であることを示す.

2. 含油率は、表面油率に大きく影響し、含油率が低いと表面油率も抑えられる。
3. 粉末油脂中に生成する空隙は、表面油率に顕著な影響を与えなかった。

3 油滴の微細化が水中油滴 (O/W) エマルション中の脂質の酸化に及ぼす影響

不飽和脂肪酸を含む脂質は、バルク系および分散系のいずれにおいても自動酸化しやすく、酸化生成物は健康に望ましくない影響を及ぼす [33]. 不飽和脂肪酸を含有する水中油型 (O/W) エマルションでは、脂肪酸は、油水界面の水相から取り込まれた酸素を用いて酸化する。油滴径を大きくすると比表面積が小さくなり、表面からの酸素の供給が不十分となるので、表面からの酸素の物質移動は脂質の酸化速度を低下させると考えられる。

近年、油滴が極めて小さいナノ・エマルションが注目されている。油滴径が十分に小さい場合と、脂質の酸化反応自体が律速段階となり、酸化速度は油滴径に依存しなくなると考えられる。しかし、O/W エマルション系における油滴径と脂質酸化速度の関係を調べると、結果は複雑である。Gohtani et al. [34], Lethuaut et al. [35], Lee et al. [36], Kuhn et al. [37] は、油滴径を小さくすると脂質の酸化が速く進行すると報告している。一方、Nakaya et al. [38], Ries et al. [39], O'Dwyer et al. [40] および Nguyen et al. [41] は、油滴が微小になると、逆に脂質の酸化は遅く進行するの述べている。また、[42] は、リノール酸メチルを油相とする O/W エマルションについて、油滴径と自動酸化速度の速度定数を関係づけるモデルを提出し、油滴が微細化すると速度定数が小さくなることを示した。また、脂質酸化速度に油滴径の有意な影響を及ぼさないとする報告もある [43–47]。脂質の自動酸化の速度の油滴径への依存性の差は、油滴径の範囲、測定時の温度など、のいくつかの要因に起因するが、その際に対する理由はまだ特定されていない。

他の条件を一定にして、油滴径を広い範囲で変化させて脂質の酸化速度への影響を調べることは、実験的には容易ではない。そこで、油滴径以外の要因を考慮しない理想的な条件として、コンピュータ・シミュレーションによる検討を行った。脂質の酸化のプロセスは、開始、伝播および停止反応の各段階からなり、開始反応ではラジカルの発生によって未酸化の脂質分子が酸化した脂質分子に変換する。脂質の酸化過程は、自己触媒型の反応速度式で表すことができる [48, 49]。酸化した分子の生成は、反応速度式の初期条件に反映される。油滴径が酸化速度過程に及ぼす影響を、未酸化の分子の酸化した分子への変換が、最初に一斉かつ瞬間的に起こる場合と、徐々に起こる場合の2つのケースについて検討した。

3.1 理論的考察

3.1.1 脂質の酸化速度

自己触媒型の反応速度式は次式で表される.

$$\frac{dC}{dt} = -kC(C_t - C) \quad (62)$$

ここで, C は未酸化率, C_t は初期未酸化率, t は時間, k は速度定数である. 式 (62) は脂質の酸化速度が未酸化の脂質の濃度と酸化した脂質の濃度の積に比例し, エマルション中の一つの油滴のように閉じた系では, 1 分子の脂質の酸化が系内のすべての脂質の酸化の引き金となることを表す. 式 (62) は式 (63) のように無次元化できる.

$$\frac{dY}{d\theta} = -Y(1 - Y) \quad (63)$$

ここで, $Y (= C/C_t)$ は未酸化率, $\theta (= kC_t t)$ は無次元時間である. 油滴が N 個の脂質分子で構成されているとする. 時刻 $\theta = 0$ で, n 個の未酸化の脂質が酸化されると, 式 (63) の初期条件は次のようになる:

$$Y = Y_0 = (N - m)/N. \quad (64)$$

1つの油滴が m 個の小さな油滴 (ここでは, 元の油滴と区別するため, 微細油滴と呼ぶ) に分割され, 微細油滴 i ($i = 1, 2, \dots, m$) で N_i 個の未酸化の脂質が酸化脂質に変換したとする. このとき, 微細油滴に対する初期未酸化率は, 次式で与えられる.

$$Y_{i,0} = \frac{N/m - N_i}{N/m}. \quad (65)$$

式 (65) のもと式 (63) を解くと, 無次元時間 θ での微細油滴 i の未酸化率は次のようになる:

$$Y_i = \frac{1}{1 + \exp\left(\theta + \ln \frac{1 - Y_{i,0}}{Y_{i,0}}\right)} \quad (66)$$

3.1.2 瞬発的酸化モデル

脂質分子 N 個からなる油滴を, 体積が同じ m 個の微細油滴に分割した. 時間 $\theta = 0$ で, 未酸化の脂質分子 n 個が一斉に酸化したとする. ここでは極端な例として, (a) m 個の微細油滴に対し, それぞれ均一に同数 (すなわち, 各微細油滴に n/m 個ずつ) の分子が酸化した分子に変換する場合と (b) 酸化した分子への変換が起こる微細油滴がランダムであり, 微細油滴ごとに酸化した脂質の分子数が異なる場合の 2 つのケースを考える. いずれの場

合にも、それぞれの微細油滴の未酸化率は式 (66) で計算でき、全体の未酸化率はすべての微細油滴の未酸化率の平均として算出した。

3.1.3 逐次酸化モデル

脂質分子 N 個からなる油滴を、体積が同じ m 個の微細油滴に分割した。無次元時間 $\Delta\theta = 1$ 間隔で、ランダムに m 個の微細油滴の内の 1 つから未酸化の分子が酸化するとする。

微細油滴 i で、酸化した分子が初めて発生した時間を $\theta_{s,i}$ とおくと、 $\theta \geq \theta_{s,i}$ におけるその微細油滴の未酸化率は

$$Y_i = \frac{1}{1 + \exp \left[(\theta - \theta_{s,i}) + \ln \frac{1 - Y_{i,0}}{Y_{i,0}} \right]} \quad (67)$$

となる。ただし、式 (67) の $Y_{i,0}$ は

$$Y_{i,0} = \frac{N/m - 1}{N/m} \quad (68)$$

で与えられる。既に酸化が起きている微細油滴で未酸化の分子の酸化した分子への変換が起こったとしても、既に酸化している分子数が多いので、未酸化率 Y の値には影響を与えないと仮定する。

3.2 結果と考察

直径 $10\mu\text{m}$ の油滴を考える。油滴がリノール酸メチルで構成されているとすると、その密度 (約 $900\text{kg}/\text{m}^3$) と分子量 (約 $0.3\text{kg}/\text{mol}$) から、油滴は約 10^{12} 個の分子を含むと推定される。

油滴を $1 \sim 10^5$ 個の同じ体積の微細油滴に分割し、未酸化の脂質分子が酸化した分子に瞬間的に変換する事象が 10^3 回または 10^5 回起こると仮定した。

3.2.1 酸化した分子への変換が瞬間的に起こる場合の酸化過程

10^{12} 個の脂質分子からなる油滴は、同じ体積の 10^3 個の微細油滴に分割すると、各微細油滴は 10^9 個の脂質分子を含むことになる。図 8 の曲線 a および b は、時刻 $\theta = 0$ で、 10^5 個の未酸化の脂質分子の酸化した分子への変換が、それぞれの微細油滴で均等 (10^2 個ずつ) に起こった場合と、いずれの微細油滴で起こるかをランダムに決められた場合のそれぞれについて、脂質の未酸化油率の変化を示す。後者の場合には、それぞれの微細油滴内の $\theta = 0$

での酸化した分子の数が異なるため、それぞれの微細油滴ごとに時刻 θ での未酸化率は異なるので、全体の未酸化率 Y はすべての微細油滴の未酸化率についての平均値で求めた。標準偏差もグラフに描いたが、その値が非常に小さいためシンボルと重なっている。未酸化の分子が酸化した分子に変換する分子数が、微細油滴の数よりもはるかに大きいので、変換がいずれの微細油滴に対しても均一に発生した場合も、ランダムに発生した場合も酸化過程は同じ曲線で表された。

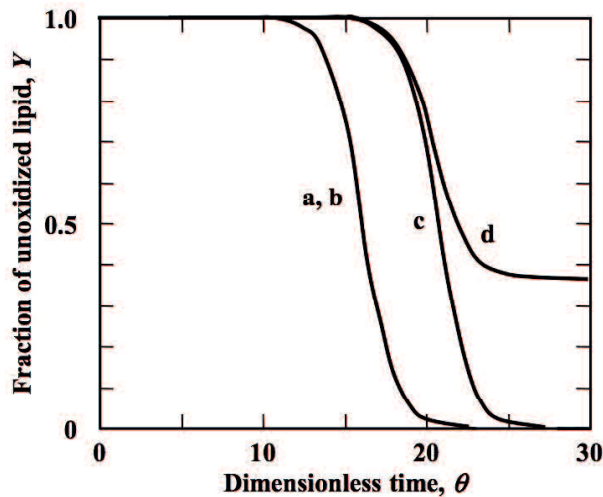


図 8: 10^3 個の微細油滴の酸化プロセス. 各微細油滴は 10^9 個の脂質分子を含む. 無次元時間 $\theta = 0$ で未酸化脂質から酸化脂質への変換が (a,b) は 10^5 個, (c,d) は 10^3 個発生したとして表している. また, (a,c) は各微細油滴に対して均一に, (b,d) はどの微細油滴かはランダムに変換が発生したとしている.

10^3 個の未酸化脂質の酸化した分子への変換が 10^3 個の微細油滴に対して均一に行われた (すなわち、それぞれの微細油滴で 1 分子の未酸化脂質が酸化した分子に変換した) 場合の未酸化率を曲線 c で表す. 曲線 a に比べ、それぞれの微細油滴で酸化した脂質に変換される分子数が 10^2 個から 1 個に減るために、酸化過程は遅延された. なお、 Y_0 の値は、曲線 a では 0.9999999, 曲線 c では 0.999999999 である.

10^3 個の微細油滴に対して未酸化の脂質分子 10^3 個の酸化した分子への変換がランダムに起こったときの酸化過程が曲線 c である. これは曲線 a と誘導期は同じである. しかし、未酸化脂質の酸化した脂質への変換がランダムに起こるため、いくつかの微細油滴では変換が起きず、その微細油滴では酸化過程が進行しない. したがって、酸化の進行は遅くなり、未酸化率も $Y = 0.369$ に漸近する. この値は確率的には、 $[(10^3 - 1)/10^3]^{10^3}$ で求められる. これらの結果は、O/W エマルションの油滴を小さくすることにより、酸化した分子への変換が起きない微細油滴が増えることとなり、結果的に全体の酸化が遅延されるを示唆する.

上記の結果は、微細油滴中に生成する酸化分子数が脂質の酸化過程に対して重要な役割

を果たすことを示唆するので、一つの微細油滴中の酸化した分子の数が脂質の酸化に及ぼす影響を検討した。 10^{12} 個の脂質分子を $1, 10, 10^2, 10^3, 10^4$ または 10^5 個の微細油滴に分割し、 10^5 個の未酸化脂質の酸化した分子への変換がランダムに起こったときの酸化過程を求めた (図 9)。 分割した微細油滴数が $1, 10, 10^2, 10^3, 10^4$ 個の場合には、顕著な差異は認められなかった。 これは、それぞれの微細油滴に対し、変換される分子数が十分に多いためである。 一方、 10^5 個の微細油滴に分割した場合には、変換される分子数 10^5 と同じになるため、変換が行われず酸化過程が進行しない微細油滴が生じるため、平均的な酸化が遅延される。

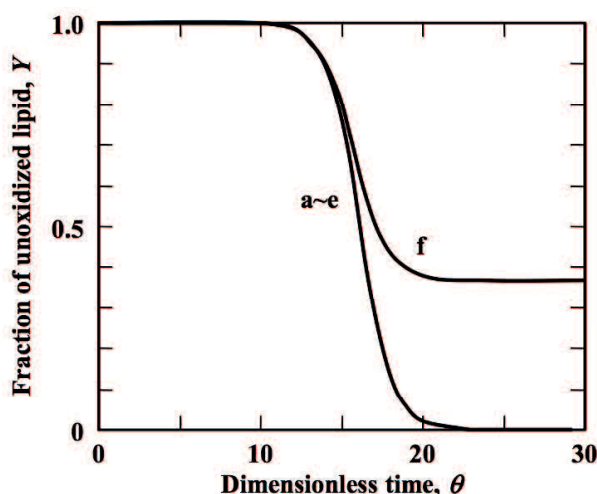


図 9: 未酸化脂質から酸化脂質への変換が 10^5 個、瞬発的でランダムに発生したときの酸化プロセス。(a) は 1 個, (b) は 10 個, (c) は 10^2 個, (d) は 10^3 個, (e) は 10^4 個, (f) は 10^5 個の微細油滴に分割されたものを表している。

3.2.2 酸化した分子への変換が逐次的に起こる場合の酸化過程

10^{12} 個の脂質分子を $1, 10, 10^2, 10^3, 10^4$ または 10^5 個の微細油滴に分割する。微細油滴の数が増えることは、油滴が小さくなることを意味する。無次元時間 $\Delta\theta = 1$ 間隔で酸化した分子への変換が 1 つずつ、いずれかの微細油滴で起こる場合の脂質の酸化過程を計算した (図 10)。分割していない元の油滴にすべての酸化分子が生成する場合 (曲線 a) は、脂質の酸化が急速に進行する。一方、微細油滴の数が増えると、脂質の酸化が遅延される (曲線 b~f)。すなわち、酸化分子が発生した微細油滴では式 (66) に従って酸化が進行するが、この酸化した分子は他の細分油滴中の脂質分子の酸化には影響しないので、酸化した分子が存在しない微細油滴では酸化は進行しない。したがって、すべての微細油滴で少なくとも 1 分子の酸化した脂質分子が生成する時間が遅れるため、酸化が遅延されることになる。

これらのことは、O/W エマルション中の油滴を微細化することで、酸化を効果的に遅延できることを示す。微細油滴内での酸化した分子の発生は確率的であるので、それぞれの微細油滴はすべて異なる酸化過程を示し、一定の未酸化率に達する時間は微細油滴の数に依存する。 10^{12} 個の脂質分子を 10^2 個の微細油滴に分割した場合について、未酸化率が 0.75, 0.5 または 0.25 に達する無次元時間の分布を図 11 に示す。未酸化率が低いほど、その未酸化率に達する時間の分布がより広くなる傾向がある。この結果は、実験的に測定した未酸化率が試料の大きさ、すなわち体積、に依存する可能性を示唆する。

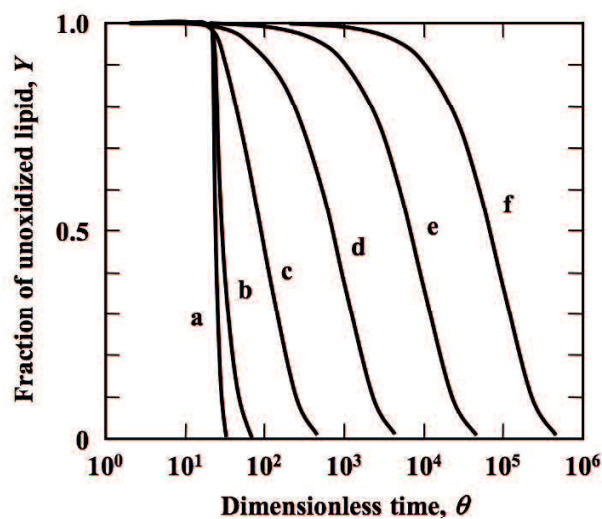


図 10: 10^{12} 個の脂質分子の酸化に及ぼす油滴径の影響. (a) は 1 個, (b) は 10 個, (c) は 10^2 個, (d) は 10^3 個, (e) は 10^4 個, (f) は 10^5 個の微細油滴に分割されたものを表している。未酸化脂質が酸化脂質への変換が $\Delta\theta = 1$ 間隔で逐次に発生したとしている。

3.3 結論

本研究では、O/W エマルション中の油滴径が脂質の酸化過程に及ぼす影響について、未酸化の脂質分子の酸化した分子への変換が時刻 $\theta = 0$ で瞬間的に一斉に生じた場合と、無次元時間の間隔 $\Delta\theta = 1$ で 1 分子ずつ変換する場合の 2 つのケースについてシミュレーションを行った。前者の場合には、油滴径の微細化による脂質の酸化過程の遅延に関して有意な効果は得られなかった。一方、後者の場合には、油滴径を微細化すると、脂質の酸化が遅延させることが示唆された。その効果は、油滴を微細化するほど顕著であった。したがって、これらの結果は、マイクロ・エマルションよりもナノ・エマルションの方が脂質は酸化され難い可能性が示す。

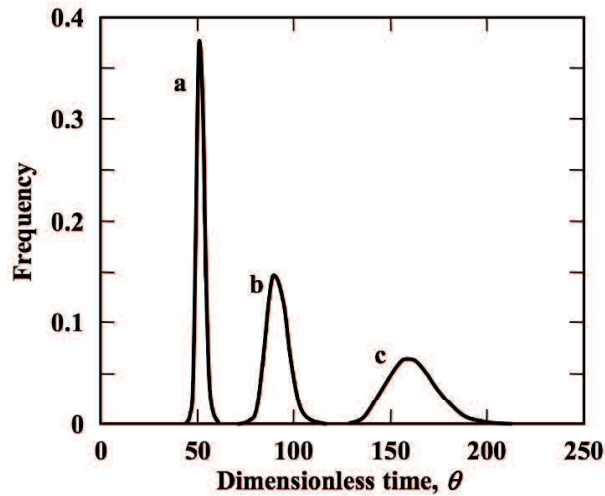


図 11: 10^{12} 個の脂質分子を 10^2 個の微細油滴に分割したときの、未酸化率が (a) 0.75, (b) 0.5, (c) 0.25 に達する時間の分布.

参考文献

- [1] K. Kikuchi; An axiomatic approach to Fisher's maximum likelihood method. *Non-linear Studies*, **18** (2), 255-262, (2011).
- [2] K. Kikuchi; Psychological tests in measurement theory. *Far East J. Theor. Stat.*, **32** (1) 81-99, (2010).
- [3] K. Kikuchi, S. Yamamoto, H. Shiga, H. Yoshii, S. Adachi; Surface oil content of microcapsules containing various oil fractions and oil-droplet sizes. *Japan J. Food Eng.*, **14** (4), 169-173 (2013).
- [4] K. Kikuchi, S. Yamamoto, H. Shiga, H. Yoshii, S. Adachi; Effect of reducing oil droplet size on lipid oxidation in an oil-in-water emulsion. *Japan J. Food Eng.*, Accepted (2014).
- [5] E. B. Davies; *Quantum theory of open systems*. Academic Press, London and New York, (1976).
- [6] S. Ishikawa; *Mathematical foundations of measurement theory*. Keio University Press, Tokyo, (2006).
- [7] K. Kikuchi, S. Ishikawa; Regression analysis, Kalman filter and measurement error model in measurement theory. Research report, KSTS/RR-06/005. Keio University, (2006).

- [8] J. von Neumann; Mathematical foundations of quantum mechanics. Springer-Verlag, New York, (1932).
- [9] E. Prugovečki; Quantum mechanics in Hilbert space. Academic Press, New York, (1981).
- [10] J. S. Bell; On the Einstein-Podolosky-Rosen paradox. *Physics*, **1**, 195-200 (1996).
- [11] N. Dunford, J. T. Schwartz, Linear operators, Part I: General theory. Interscience Publishers, Inc., New York, (1957).
- [12] G. A. Ferguson, Y. Takane; Statistical analysis in psychology and education. 6th ed., New York, McGraw-Hill, (1989).
- [13] S. Ishikawa; A quantum mechanical approach to a fuzzy theory. *Fuzzy Sets and Systems*, **90** (3), 277-306 (1997).
- [14] S. Ishikawa, T. Arai, H. Takamura; A dynamical system theoretical approach to Newtonian mechanics. *Far East J. Dyn. Syst.*, **1**, 1-34 (1999).
- [15] S. Ishikawa; Statistics in measurements. *Fuzzy Sets and Systems*, **116**, 141-154 (2000).
- [16] S. Ishikawa; Fisher's method, Bayes' method and Kalman filter in measurement theory. *Far East J. Theor. Stat.*, **29** (1), 9-23, (2009).
- [17] S. Sakai; C^* -algebras and W^* -algebras. *Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete, Band 60*, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, (1971).
- [18] F. Selleri; Die Debatte um die Quantentheorie. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft MBH, Braunschweig, (1983).
- [19] J. Sargent, G. Bell, L. McEvoy, D. Tocher, A. Estevez; Recent developments in the essential fatty acid nutrition of fish. *Lipids*, **32**, 515-525 (1997).
- [20] Y. Izaki, S. Yoshikawa, M. Uchiyama; Effect of ingestion of thermally oxidized frying oil on peroxidative criteria in rats. *Lipids*, **19**, 324-331 (1984).
- [21] J. Imagi, T. Yamanouchi, K. Okada, M. Tanimoto, R. Matsuno; Properties of agents that effectively entrap liquid lipid. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **56**, 477-480 (1992).

- [22] M. Aghbashlo, H. Mobli, A. Madadlou, S. Rafiee; Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. *Food Bioprocess Technol.*, **6**, 1561-1569 (2013).
- [23] S. A. Desorbry, F. M. Netto, T. P. Labuza; Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. *J. Food Sci.*, **62**, 1158-1162 (1997).
- [24] Y. Minemoto, S. Adachi, R. Matsuno; Comparison of oxidation of methyl linoleate encapsulated with gum arabic by hot-air-drying and freeze-drying. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4530-4534 (1997).
- [25] E. C. Frascareli, V. M. Silva, R. V. Tonon, M. D. Hubingera; Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food Bioprod. Process.*, **90**, 413-424 (2012).
- [26] A. C. Karaca, N. Low, M. Nickerson; Encapsulation of flaxseed oil using a benchtop spray dryer for legume protein-maltodextrin microcapsule preparation. *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 5148-5155 (2013).
- [27] Y. Minemoto, S. Adachi, R. Matsuno; Solvent-extraction processes of linoleic acid encapsulated with gum arabic, pullulan or maltodextrin at different weight ratios. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 289-293 (1999).
- [28] Y. Minemoto, S. Adachi, R. Matsuno; Autoxidation and solvent-extraction processes of linoleic acid encapsulated with a polysaccharide by freeze-drying. *Food Sci. Technol. Res.*, **6**, 221-224 (2000).
- [29] S. Danviriyakul, D. J. McClements, E. Decker, W. W. Nawar, P. Chinachoti; Physical stability of spray-dried milk fat emulsion as affected by emulsifiers and processing conditions. *J. Food Sci.*, **67**, 2183-2189 (2002).
- [30] A. Soottitantawat, H. Yoshii, T. Furuta, M. Ohkawara, P. Linko; Microencapsulation by spray drying: Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. *J. Food Sci.*, **68**, 2256-2262 (2003).
- [31] Y. Minemoto, S. Adachi, R. Matsuno; Autoxidation of linoleic acid encapsulated with polysaccharides of differing weight ratio. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 866-869 (1999).

- [32] D. Stauffer, "Introduction to percolation theory," Chap. 2, Taylor & Francis, London, 1985.
- [33] G. M. Huber, H. P. Vasantha Rupasinghe, F. Shahidi; Inhibition of oxidation of omega-3 polyunsaturated fatty acids and fish oil by quercetin glycosides. *Food Chem.*, **51**, 1696-1700 (2009).
- [34] S. Gohtani, M. Sirendi, N. Yamamoto, K. Kajikawa, Y. Yamono; Effect of droplet size on oxidation of docosahexaenoic acid in emulsion system. *J. Disper. Sci. Technol.*, **20**, 1319-1325 (1999).
- [35] L. Lethuaut, F. Métro, C. Genot; Effect of droplet size on lipid oxidation rates of oil-in-water emulsions stabilized by protein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 425-430 (2002).
- [36] S. J. Lee, S. J. Choi, Y. Li, E. A. Decker, D. J. McClements; Protein-stabilized nanoemulsions and emulsions: comparison of physicochemical stability, lipid oxidation, and lipase digestibility. *J. Agric. Food Chem.*, **59** (1), 415-427 (2011).
- [37] K. R. Kuhn, R. L. Cunha; Flaxseed oil-whey protein isolate emulsion: effect of high pressure homogenization. *J. Food Eng.*, **111** (2), 449-457 (2012).
- [38] K. Nakaya, H. Ushio, S. Matsukawa, M. Shimizu, T. Ohshima; Effect of droplet size on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *Lipids*, **40** (5), 501-507 (2005).
- [39] D. Ries, A. Ye, D. Haisman, H. Singh; Antioxidant properties of caseins and whey proteins in model oil-in-water emulsions. *Intl. Dairy J.*, **20** (2), 72-78 (2010).
- [40] S. P. O'Dwyer, D. O'Beirne, D. N. Eidhin, B. T. O'Kennedy; Effects of sodium caseinate concentration on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *Food Chem.*, **138** (2-3), 1145-1152 (2013).
- [41] H. H. Nguyen, K.-O. Choi, D. E. Kim, W.-S. Kang, S. Ko; Improvement of oxidative stability of rice bran oil emulsion by controlling droplet size. *J. Food Process. Preserv.*, **37** (2), 139-151 (2013).
- [42] H. Imai, T. Maeda, M. Shima, S. Adachi; Oxidation of methyl linoleate in oil-in-water micro- and nanoemulsions system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85** (9), 809-815 (2008).

- [43] J. P. Roozen, E. N. Frankel, J. E. Kinsella; Enzymatic and autoxidation of lipids in low fat foods: model of linoleic acid in emulsified hexadecane. *Food Chem.*, **50**, 33-38 (1994).
- [44] H. T. Osborn, C. C. Akoh; Effect of emulsifier type, droplet size, and oil concentration on lipid oxidation in structured lipid-based oil-in-water emulsions. *Food Chem.*, **84**, 451-456 (2004).
- [45] C. P. Dimakou, S. N. Kiokias, I. V. Tsaprouni, V. Oreopoulou; Effect of processing and storage parameters on the oxidative deterioration of oil-in-water emulsions. *Food Biophys.*, **2**, 38-45 (2007).
- [46] C. Sun, S. Gunasekaran; Effects of protein concentration and oil-phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum. *Food Hydrocoll.*, **23**, 165-174 (2009).
- [47] T. Ma, T. Kobayashi, S. Adachi; Effect of droplet size on autoxidation rates of methyl linoleate and α -linolenate in an oil-in-water emulsion. *J. Oleo Sci.*, **62**, 1003-1008 (2013).
- [48] S. Özilgen, M. Özilgen; Kinetic model of lipid oxidation in foods. *J. Food Sci.*, **55**, 498-501, 536 (1990).
- [49] S. Adachi, T. Ishiguro, R. Matsuno; Autoxidation kinetics for fatty acids and their esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 547-551 (1995).