

# 食品（酒類）

岸 本 徹

酒類の分析において対象とする成分は、アルコール分、エキス分、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、有機酸、デンプン、糖、ミネラル、ポリフェノール、香気成分などと多岐に渡り、測定の対象とする物質によって分析試料の前処理方法（扱い方）は全く異なる。それらの多岐に渡る「分析試料の扱い」の中でも、本項では「香気成分分析のため前処理方法」に絞って紹介する。

香気成分の分析には、抽出した香気成分を分離するために、分離キャピラリーカラムを装着したガスクロマトグラフィー（GC）が用いられ、検出器としては、水素炎イオン化検出器（FID）や質量分析器（MS）が幅広く用いられている。近年はさらに技術が進展し、分解能が高く、ターゲット物質のみをより高感度に検出できるトリプル四重極質量分析計、飛行時間型質量分析装置などの検出器が開発され用いられている。

## 1 分析試料にはどのような成分が含まれるのか？

酒を分類すると、発酵したものをそのまま飲む「醸造酒」と、それらをさらに蒸留してつくる「蒸留酒」、さらに、これらを基にして香料や糖を加えてつくる「混成酒」とに大別される。醸造酒には、ワイン、ビール、日本酒が代表的な酒類として挙げられ、蒸留酒としては、ブランデー、ウイスキー、焼酎が挙げられる。

市販の一般的な商品にはアルコール分（v/v）は、ビールであれば4～6%、日本酒15～18%、赤白ワインには10～15%、本格焼酎には20～40%含まれている。アルコール分のほかにも酒類には、糖類、タンパク質、アミノ酸、有機酸、ポリフェノール、香気成分など様々な成分（マトリックスと呼ぶ）が含まれ、酒の種類や製造法によってもそれらの含有量は様々である。

## 2 どのような処理を施すのか？

測定の対象とする成分（呈味成分、香気成分）にかかわらず、分析試料中に含まれる物質の分析を正確に行う

Proper Methods for Treatment and Handling of Real Samples—  
Pretreatment Methods for the Analysis of Aroma Components of Liquors.

ためには、分析試料の前処理工程において、いかにそのターゲットとなる物質だけを効率的に抽出し、濃縮し、分析装置へと供するかがポイントとなる。つまり、ターゲット以外の夾雑物質（ノイズ）を前処理工程において、いかに取り除くかが大きなポイントとなる。この前処理方法を誤ると、検出感度を低下させターゲットとする物質を測定できなくなるだけでなく、夾雑物質が分析装置内へと注入されることとなり、機器への負荷が大きくなり、分析装置の寿命をも縮めることとなる。

必要となる分析試料量や分析時間は、その分析方法や、前処理方法によっても異なる。しかし検出感度を上げたいがために安易に分析試料の量を増やしてもほとんどの場合、意味がない。香気成分の抽出（前処理）工程において、いかにノイズとなる夾雑物質を取り除き、ターゲットとする化合物を効率良く抽出するかが大きなポイントとなる。

香気成分の場合、分析試料中には高濃度で存在する物質から低濃度で存在する物質まで、また、水に溶けやすい物質（高極性物質）から水に溶けにくい物質（低極性物質）まで、揮発性の高い低沸点物質から揮発性の低い高沸点物質まで、多様な種類の香気成分が存在する。表1に、様々な前処理方法と分析方法を駆使し、市販ビールの香気成分76成分を定量した例を示す<sup>1)</sup>。この76の香気成分を正確に定量するために、筆者らは18種類の分析方法を駆使し、さらに筆者らはこの76成分を用いてビールの香りの再構築を試みている。このようにターゲットとする香気成分の性質に応じて、前処理方法、分析方法を様々に変えなければならない。

## 3 具体的な前処理（抽出）方法の例

いずれの酒類の分析でも分析試料の扱いにおいては、エステル類やアルデヒドのような高揮発性成分を測定の場合には、分析試料は常に冷却した状態で測り取り、前処理工程に供する必要がある。また、特にビールのような分析試料では、測り取る際に泡が立つために正確な容量を測り取ることは難しく、重量を目安として測り取る必要がある（市販されているビールの比重は1.004～1.009）。

表1 市販ビールの香気成分 76 成分を分析した例<sup>1)</sup>

化合物名	香りの特徴	濃度 (μg/L)
3-methyl-1-butanol	フーズル油	59600
2-phenylethyl alcohol	フーズル油, フローラル	27669
ethyl acetate	パイナップル	15300
2-methyl-1-propanol	甘い香り, カビ様	12400
phenylacetic acid	フローラル, パラ	2080
octanoic acid	汗, 腐敗	1990
maltol	キャラメル	1243
isoamyl acetate	バナナ	1230
hexanoic acid	腐敗, 汗	910.0
methionol	フーズル油, 醤油	822.0
3-methylbutanoic acid	チーズ, 腐敗	454.9
butanoic acid	腐敗, チーズ	440.0
2-phenylethyl acetate	フローラル, ミント	382.5
decanoic acid	腐敗, 汗	370.0
furaneol	キャラメル, 甘酸味	290.6
ethyl octanoate	エステル, フルーティ	159.5
9-decenoic acid	腐敗, 汗	150.0
ethyl hexanoate	甘い, フルーティ	119.2
4-vinylguaiacol	フェノール, スモーク, 甘い	116.6
ethyl propionate	フルーティ, リンゴ	96.2
4-vinylphenol	スモーク, 甘い香り, フェノール	78.9
ethyl butanoate	フルーティ, リンゴ	73.1
γ-nonalactone	甘い, 桃, ミルク	33.7
γ-hexalactone	ココナツ, ミルク	22.6
furfural	パン, アーモンド, 甘い	20.4
cyclotene	キャラメル, 焦げた砂糖	20.4
3-phenylpropionic acid	キノコ, シナモン	20.2
2,3-butanedione	バター	13.0
homofuraneol	キャラメル, 焦げた砂糖	11.4
hexanal	草, グリーン	6.2
raspberry ketone	ラズベリー	5.0
2,3-pentanedione	バター	5.0
3-methylbutanal	ポテト, アーモンド	4.9
phenylacetaldehyde	バラ, フローラル	4.5
γ-octalactone	ココナツ, 甘い香り	3.7
guaiaicol	スモーク, 甘い香り, フェノール	3.0
vanillin	バニラ, ココナツ	3.0
geraniol	フローラル, パラ	2.7
(E, E)-2,4-heptadienal	フレッシュな, きゅうり, 揚げ物	2.7
2-aminoacetophenone	グレープ	2.4
2-sulfanylethyl acetate	ゴム	2.3
citronellol	柑橘, フローラル, パラ	2.3
(E)-β-damascenone	ストロベリー, はちみつ	1.8
2-methylbutanal	ポテト, アーモンド	1.7
benzaldehyde	アーモンド, 焦げた砂糖	1.6
ethyl 3-phenylpropionate	キノコ, シナモン	1.6
sotolon	キャラメル, 焦げた砂糖	1.5
decanal	フレッシュな, オレンジ	1.5
methional	ポテト, 醤油	1.2
(R)-linalool	フローラル	1.2
ethyl cinnamate	キノコ, シナモン	0.93
ethyl 2-methylpropanoate	柑橘, リンゴ-like	0.91
indole	防虫剤, 糞	0.72
2-acetyl-1-pyrroline	穀物, シリアル	0.54
ethyl 3-methylbutanoate	柑橘, パイナップル	0.41
3-sulfanyl-3-methyl-1-butanol	煮たマネギ	0.33
2-sulfanyl-3-methyl-1-butanol	調理玉ねぎ	0.27
2-ethyl-3,5(6)-dimethylpyrazine	土様, ナッツ	0.25
2,3,5-trimethylpyrazine	ナッツ, 土様	0.24
ethyl 2-methylbutanoate	フルーティ, パイナップル	0.21
ethyl 4-methylpentanoate	フルーティ, リンゴ	0.14
maple furanone	キャラメル, 焦げた砂糖	0.13
(E)-2-nonenal	カードボード	0.082
2-methyl-3-furanthiol	ナッツ, チアミン	0.075
3-methylindole	防虫剤, 糞	0.054
3-sulfanyl-1-hexanol	フルーティ, キャット	0.044
(E, E)-2,4-decadienal	脂肪酸, 油	0.032
β-ionone	フローラル, スミレ	0.013
(E, Z)-2,6-nonadienal	きゅうり, グリーン	0.012
1-octen-3-one	ナッツ, マッシュルーム	0.0066
benzyl mercaptan	ロースト, 焦げた香り	0.0061
3-sulfanylhhexyl acetate	フルーティ, キャット	0.0047
trans-4,5-epoxy-(E)-2-decenal	金属臭, 生魚	0.0037
3-methyl-2-butene-1-thiol	コゲ, スカンク	0.0029
(Z)-1,5-octadien-3-one	金属, 生魚	0.00014
dimethyl trisulfide	S系, キャベツ	0.00012

例えば, ビール中の低沸点香気成分の測定について, ビール酒造組合国際技術委員会による公定法「BCOJ ビール分析法」<sup>2)</sup>では, 「FID 付ヘッドスペース GC」による分析法(後述)と定められている。その中では分析試料の調製法として, 上記のような注意点を含めて「20 mL のサンプル瓶に少なくとも 12 時間 0 °C に冷やした試料ビール 10.00 g を移し取る。これに内部標準液 100 μL を加え, アルミニウム製の栓をする。」と記載されている。

以下に具体的な前処理方法を述べるとともに, その前処理方法において見落としがちな注意点を述べる。

香気成分を抽出する前処理方法として, 現在では多様な方法が用いられているが, ここでは近年多く用いられている主要な方法をご紹介します。香気成分の抽出方法には大別して,

- 極性の違いで抽出する方法: 溶媒抽出, 固相カラム抽出法, Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法など。
- 沸点の違いで抽出する方法: 減圧蒸留, 水蒸気蒸留, Solvent Assisted Flavor Evaporation (SAFE), ヘッドスペース (HS) 法, ダイナミックヘッドスペース (DHS) 法など。
- 極性と沸点の違いの組み合わせで抽出する方法: 連続水蒸気蒸留, Solid Phase Micro Extraction (SPME) 法など。

が用いられる。

(1) 溶媒抽出法: 分析試料に溶媒を加えると, 二層に分かれる。その状態で振とうさせ, 分析試料中に存在する目的の香気成分を, 分配によって溶媒側に移行させる方法である。その後, 溶媒層のみを回収し, 濃縮して GC 分析に供する。物質の極性(水への溶けやすさ)によって抽出率は変わるが, 溶媒抽出法を用いる場合, 概して極性の高い化合物の抽出率が悪くなるのが一般的である。ターゲットとする化合物の極性によって溶媒の種類を選び, 極性の高い香気成分をターゲットとして抽出したい場合にはジクロロメタンや酢酸エチルなどの比較的極性が高い溶媒を, 極性の低い香気成分を抽出したい場合にはヘキサンなどの低極性の溶媒を用いて抽出を行

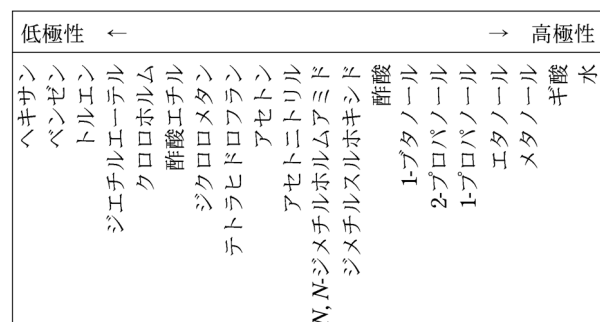


図1 各種溶媒の極性

う。図1に溶媒の極性を示す。

抽出に用いられる分析試料量としては、一般的に5~1000 mLと広範囲に渡り、また抽出溶媒も分析試料量の1/10~1/2量の溶媒が加えられる。そのため欠点としては、分析試料容量が多くなればなるほど、使用される溶媒量も多くなる。また抽出される物質の選択性に乏しく、分析試料中に溶解している不揮発性成分(夾雑マトリックス成分)も溶媒側に移行してることが多い。その場合、揮発性の差を用いてさらに分離する必要がある。さらに注意を要する点としては、ビールなどの高濃度でマトリックスを含有する分析試料の抽出において、溶媒とともに激しく攪拌してしまうとエマルジョンが形成され、二層に分離しなくなるだけでなく、エマルジョン粒子の内部に香気成分が包含され、香気成分の抽出効率が落ちる。このような分析試料を対象とする場合には三角フラスコ中などで、エマルジョンができない程度のゆっくりとしたスピード(ビールの液面と溶媒の液面がゆっくりと擦り合う程度のスピード)で長時間攪拌するなどの対策がポイントとなる。

(2) 固相カラム抽出法:プラスチック製の注射筒などの容器に分離剤(吸着剤)が充填されたミニカラムを用いて分離精製し、ターゲット物質を抽出する手法である。本法の利点は、ターゲットとする物質、分離の目的によって、様々な分離剤(吸着剤)を使い分けことができ、そのため液液抽出法に比べて選択的に夾雑物質を除去することが可能で、溶媒の使用量を少量に抑えることができる。分離剤としてシリカゲルの表面をオクタデシル基で修飾したC18カラム、オクチル基で修飾したC8カラムなどが多く用いられている。基本的な操作としては、まず、分析試料を注射筒状のカラムの固定相に通液させる。これによってターゲット物質が固定相に保持され濃縮されていく。続いて、洗浄用溶液を通液することによって夾雑マトリックス物質が洗い流され、最後に固定相に少量の溶出溶媒を通液することによって濃縮保持された目的物質を回収し、その回収した溶媒層をさらに濃縮してGC分析に供する。本法での注意を要する点としては、目的とする香気成分の回収率をできる限り上げるためには、分析試料の通液時および溶出溶媒の通液時に、通液速度を上げずにゆっくりと通液させることが必要である。

(3) ヘッドスペース(HS)法:バイアルに封入された分析試料を一定時間保温することで気相と分析試料を平衡状態にして、揮発性のある香気成分をその気相部分(ヘッドスペース)へ移行させる。分析試料に含まれる香気成分群の中でも、沸点の低いものがヘッドスペースに移行しやすい。この気相をシリンジで採取しGCに注入する。利点としては、気相のみをシリンジで採取するため、不揮発性成分などの夾雑物質がGCのカラムや検

出器に注入されず、そのためにキャピラリーカラム内での香気分離も良く、装置や各種検出器への負荷が少ない。また、近年は優れたオートサンプラーが開発されており、バイアル瓶に分析試料と内部標準を添加し、密閉キャップをした後、バイアルをオートサンプラーにセットするのみで自動で分析が進むため、溶媒抽出法や固相抽出法のような手間と労力を大幅に省略することができる。欠点としては、シリンジでそのまま気相を取り、そのままGC注入口に注入されるために香気の濃縮がされず、そのため低濃度で存在する香気成分( $\mu\text{g/L}$ レベル以下)の分析には向かない。ビール、清酒をはじめとする酒類には、酢酸エチル、*n*-プロパノール、イソブタノール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコールといった低沸点香気成分が高濃度で含まれるため、これらの分析にはヘッドスペースGC分析法が用いられている<sup>2)3)</sup>。注意を要する点としては、バイアルに封入された分析試料を一定時間保温する際に、高温(80°C以上)で保温すると、分析試料に含まれる水分までもがGC部に注入されて分析の感度を低下させてしまうため、分析試料中に水分が含まれる場合には、保温温度に注意する必要がある。

(4) ダイナミックヘッドスペース(DHS)法:図2のような容器に分析試料を封入し、分析試料と平衡状態にある気相に連続的にガスを送り込み、系外に追い出された揮発性成分を捕集する。下図の捕集瓶の中に分析試料を入れ、捕集剤(TENAX®など)を詰めたガラス管をポンプの直前につけ、ビン中の気体を穏やかに吸引して、分析試料から揮発される香気成分を吸着剤に集める。飲料の場合は液体の中に窒素を直接吹き込み、香気をパージしてトラップすることも可能である。吸着剤に吸着した香気成分をエーテルなどの溶剤を用いて抽出し濃縮する。生きた香気(花・フルーツなどが発する香気)を捕集できる。分析試料の形態に合わせて容器や吸着剤(量・種類)を選択することができる。

(5) Solid Phase Micro Extraction (SPME)法:SPMEは図3に示される針部、ホルダー部と、ホルダー内部に収納されているファイバーアセンブリーから構成されている。ホルダー部はファイバーの露出をコントロールし、これによって香気成分の吸着と脱離をコン

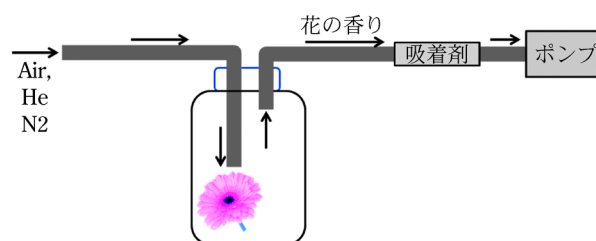


図2 ダイナミックヘッドスペース(DHS)法の様式

トロールする。外系 0.57 mm の針部（ファイバー収納針）の中にワイヤーがセットされており、そのワイヤーの先端に 10 mm の各種ファイバー（液相、フィルム相）が、7~100  $\mu\text{m}$  の膜厚でコーティングされている。実際の方法としては、まず 10~20 mL のバイアル瓶を準備し、そのバイアル瓶の半分以下の容量の分析試料を入れ、セプタムキャップでシールして密閉する。SPME の針部をバイアル瓶のセプタムキャップに突き刺し、ヘッドスペース部分でこのファイバーを露出させることによって、ファイバー部分に香気成分が捕集・濃縮される。この SPME の針部を GC の注入口部分に突き刺し、高温の注入口内でファイバーを露出させることによって、香気成分が脱離され、GC 内部へ注入される。本法の利点としてはヘッドスペースでファイバーを露出させるだけで非常に簡単に香気成分がファイバー部に捕集・濃縮され、GC への注入も容易であり、オートサンプラーによって自動化もされている。表 2 に示すように、多数の種類のコアファイバーが販売されており<sup>4)</sup>、目的とする香気成分の特徴に合わせてファイバーの種類を変えること

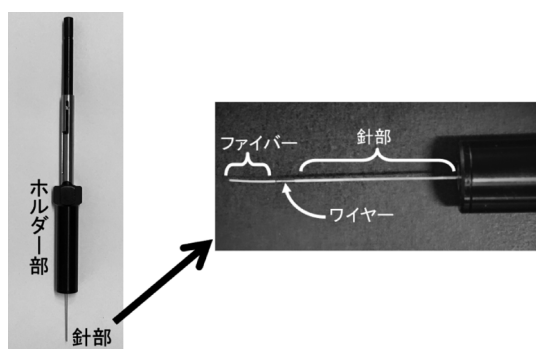


図 3 Solid Phase Micro Extraction (SPME) の構造とファイバー

ができる。欠点としては、SPME ファイバーの液相は非常に小さく、高感度化 (ng/L レベルの定量) が難しい。また、ファイバー液相が非常に小さく香気成分の吸着許容量が小さいために、天然物などの多種の香気成分を含む試料の分析においては、香気成分同士が拮抗（競合）し、ファイバーとの相性が良い香気成分ほど選択的かつ安定的に吸着される。ファイバーに安定的に吸着できない物質は、そのピークエリア面積も不安定になりがちであり、そのような化合物の定量方法として本 SPME 法を採用する場合には、内部標準物質をうまく選定する必要がある。

(6) Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法：液相として 24  $\mu\text{L}$  のポリジメチルシロキサン (PDMS) を塗布したガラス製の攪拌子を用いる (図 4)。分析試料中でこの攪拌子を回転させることによって PDMS 相に香気成分が吸着する。自動加熱脱着装置にて香気成分を GC 注入口に導入する。利点としては、SPME に比べても液相の量が圧倒的に多いために、香気成分が吸着できる容積が大きく、香気成分同士の競合（拮抗）は起きない。また、ヘッドスペースではなく分析試料中に直接浸して攪拌させるために、安定して大容量の香気成分を吸着させることができる。攪拌子に塗布されている液相 (PDMS) は極性の低い化合物と親和性があるため、そ

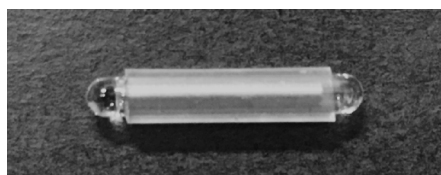


図 4 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法に用いられる攪拌子

表 2 SPME ファイバーの種類と特性<sup>4)</sup>

ファイバー種類	コーティング相	膜厚	最高使用温度	pH	用途例 (参考)	
					対象物例	分子量例
PDMS	ポリジメチルシロキサン	100 $\mu\text{m}$	280 $^{\circ}\text{C}$	2-10	揮発性化合物	60-275
		30 $\mu\text{m}$	280 $^{\circ}\text{C}$	2-11	無極性半揮発性化合物	80-500
		7 $\mu\text{m}$	340 $^{\circ}\text{C}$	2-11	無極性高分子化合物	125-600
Polyacrylate	ポリアクリレート	85 $\mu\text{m}$	320 $^{\circ}\text{C}$	2-11	半揮発性化合物	80-300
PEG	ポリエチレングリコール	60 $\mu\text{m}$	250 $^{\circ}\text{C}$	2-9	アルコールなどの極性化合物	40-275
PDMS/DVB	ジビニルベンゼン分散 ポリジメチルシロキサン	60 or 65 $\mu\text{m}$	270 $^{\circ}\text{C}$	2-11	揮発性化合物 アミン、芳香族ニトロ化合物	50-300
Carboxen <sup>TM</sup> / PDMS	Carboxen 分散	75 or 85 $\mu\text{m}$	320 $^{\circ}\text{C}$	2-11	ガス状及び低分子化合物	30-225
	ポリジメチルシロキサン					
DVB/CAR/ PDMS	ジビニルベンゼン分散と Carboxen 分散 ポリジメチルシロキサンの 2 層	50/30 $\mu\text{m}$	270 $^{\circ}\text{C}$	2-11	C3-C20 の揮発・半揮発性化合物	40-275
Carbopack <sup>TM</sup> Z	CaebopackZ	15 $\mu\text{m}$	340 $^{\circ}\text{C}$	2-10	ノナン溶液中のダイオキシン	—

のような化合物をターゲットとして捕集するには非常に適している。そのため分析試料中に含まれ、分析工程において夾雑となり得る水溶性マトリックス成分（糖、タンパク質、ポリフェノールなど）の吸着が少ない。欠点としては、液相の種類がPDMSのみであり、SPMEのようにファイバーの液相が多様ではないために、捕集したい香気成分の種類によってファイバーの種類を変えることができない。また、捕集した香気成分をGCの注入口に導入するために専用の加熱脱着装置を必要とし、汎用されているGCの注入口では使用できないという問題がある。

(7) Solvent Assisted Flavor Evaporation (SAFE) による蒸留法：低温～常温の状態の分析試料（または香気成分の溶媒抽出液）を、高真空ポンプ（ $5 \times 10^{-3}$  Pa）を用いて蒸留させることによって、香気成分のみを高マトリックスの飲料や食品から効率良く抽出し捕集する方法であり、1999年に発表された<sup>5)</sup>。図5に示すようなガラス製のSAFE装置に高真空ポンプを接続し、図中の右部分を液体窒素で常時冷却しながら使用する。従来の水蒸気蒸留法においては、蒸留時に分析試料が加熱されることが多いため、蒸留工程中に本来の分析試料には由来しない加熱由来の香気成分が発生し、それらの香気成分までもが捕集されてしまうという問題点があった。しかし本法では、分析試料に熱負荷がかからず、さらに高真空ポンプを用いて蒸留し、液体窒素（ $-196^{\circ}\text{C}$ ）によって冷却して香気成分を捕集するため、低沸点から高沸点に至るまでの香気成分を効率的に抽出し捕集することができる。図5はトマトジュースを直接、蒸留している場面である。図内の左上のガラス容器部分に分析試料を投入し、左下の丸底フラスコに分析試料が滴下される瞬間に揮発性成分が揮発する。揮発した香気成分は、液体窒素によって冷却された丸底フラスコ内（図中の右下）で捕集される。図のような高濃度マトリックスの分析試料を直接蒸留した場合であっても、分析試料中から蒸留された香気成分と水のみを効率的に捕集し、マトリックスを除去することができる。上記のように画期的な利点があるものの、欠点としては蒸留に時間を要し、さらにSAFE装置（ガラス器具）そのものの構造が煩雑で洗浄にも時間を要し、1日で処理できる点数が4～8点程度に限られる。また香気捕集のために液体窒素にて容器（図5内右部）を常時冷却し続けなければならないため、分析試料1点の蒸留で5～10 Lという大量の液体窒素を必要とする。

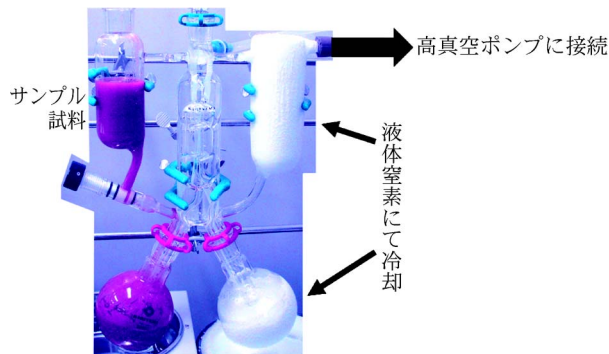


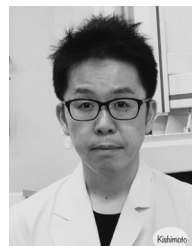
図5 Solvent Assisted Flavor Evaporation (SAFE) による蒸留の様子

#### 4 おわりに

香気成分分析の分野においては、近年のデータ処理能力の向上によって、高感度で分解能が高い検出器が多く開発され、またメタボローム解析、多変量解析など、大量のデータを精細に瞬時に処理できるようになった。このような分析機器や解析手法を用いる場合においても、より適切な前処理方法で夾雑物質を除去して分析に供し、必要としない情報（ノイズ）を除いて解析できることによって、より確度の高い情報を得ることができる。今後においても、分析試料の前処理を適切に行うことは、より確度の高いデータを得るための分析技術そのものとなり得る。

#### 文 献

- 1) 岸本 徹：化学と生物, **56**, 659 (2018).
- 2) ビール酒造組合国際技術委員会：“改訂 BCOJ ビール分析法”，2013 増補改訂，（日本醸造協会）.
- 3) 酒類総合研究所標準分析法：<https://www.nrib.go.jp/bun/bunpdf/nb03.pdf>, (Sep.5, 2019).
- 4) SPME ファイバーの種類と用途等, Merck KGaA, Darmstadt, Germany, <https://www.sigmaaldrich.com/japan/analytical-chromatography/sample-preparation/spme.html>, (Sep.5, 2019)
- 5) W. Engel, W. Bahr, P. Schieberle: *Eur Food Res Technol*, **209**, 237 (1999).



岸本 徹 (Toru KISHIMOTO)

独立行政法人酒類総合研究所（〒739-0046 広島県東広島市鏡山3丁目7番1号）。京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻修士課程修了。博士（農学）。  
 <現在の研究テーマ> 酒類に特徴的な香りを付与する香気成分の研究。  
 E-mail: t.kishimoto@nrib.go.jp