

201234035A

厚生労働科学研究費補助金
食品の安全確保推進研究事業

輸入食品のすり替え防止ステルスコードの開発

平成24年度 総括研究報告書

研究代表者 河野 俊夫

(高知大学 教育研究部自然科学系農学部門)

平成25(2013)年 5月

201234035A

厚生労働科学研究費補助金
食品の安全確保推進研究事業

輸入食品のすり替え防止ステルスコードの開発

平成24年度 総括研究報告書

研究代表者 河野 俊夫

(高知大学 教育研究部自然科学系農学部門)

平成25(2013)年 5月

目 次

総括研究報告

I. 輸入食品のすり替え防止ステルスコードの開発

(研究代表者 河野俊夫)

A. 研究目的-----	1
B. 研究方法-----	3
1. 表面解凍が冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルに与える影響----	3
2. ターゲット冷凍食品の反射分光スペクトル測定-----	4
3. コード素材(候補)の近赤外反射分光スペクトル測定-----	5
4. コード素材(候補)を添加したターゲット冷凍食品の反射分光スペクトル測定---	6
5. ステルスコード候補物質のプリント部のエッジ検出法の検討-----	7
C. 研究成果-----	8
1. 表面解凍が冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルに与える影響----	8
2. ターゲット冷凍食品およびコード素材(候補)食品添加物の二次微分スペクトル 比較による識別波長選択-----	8
3. コード素材候補物質に適した識別バンド-----	14
D. 考察-----	15
E. 結論-----	15
F. 健康危険情報-----	16
G. 研究発表-----	16
H. 知的財産権の出願・登録状況-----	16
図および表-----	17

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
総括研究報告書

輸入食品のすり替え防止ステルスコードの開発

研究代表者 河野俊夫 高知大学教育研究部自然科学系農学部門 教授

研究要旨

冷凍ものの多い輸入食品の、内容物すり替えを防止することを目的として、食品自体に直接貼り付け可能な食用暗号コード（食用ステルスコードと呼ぶ）について研究を行った。平成 24 年度は、コード素材となる候補物質について検討した。食用ステルスコードは、非破壊検出による検査時間の短縮化と全数検査、検査費用の大幅コストダウンが期待できる。DNA 鑑定の前段階として、プレ・スクリーニングなどに利用することで、検査対象の拡大と検査スピードのアップにつながる輸入食品の「直接識別管理法」である。我が国に輸入される食品を水際で「全数スクリーニング」し、輸入食品の安全を確保する技術の一つとして、国民の食の安全・安心に対する期待に応えるものとする。

冷凍食肉またはその加工食品（ターゲット冷凍食品）を対象として、主として近赤外域での反射分光特性を測定し、その表面物性に合った食用ステルスコードの候補物質を研究した。認可された食品添加物の中から 9 種を選び、それを対象冷凍物にプリントして光を照射した際に、対象冷凍物と食品添加物の反射分光スペクトルを識別するための固有バンド（固有波長）を二次微分処理により分析し、コード素材候補物質としての適性（識別性）を調査した。

ターゲット冷凍食品、食品添加物および水分それぞれの反射分光スペクトルを測定し、二次微分処理後の波形分析により、ターゲット冷凍食品と水分の波形とは異なる食品添加物の特徴点（食品添加物の識別波長）を調査した。その結果、食品添加物の種類によるが、2 点～5 点の波長を、それぞれの食品添加物の識別候補波長として選び出すことができた。これにより、各食品添加物を単独にコード素材として用いてデザインできる可能性が示された。

また、供試した食品添加物のうち、2 種を除いた 7 種の食品添加物では、得られた識別候補波長に異なる波長のものが存在し、食品添加物を互いに識別することができることを確認できた。

このことから、複数の食品添加物をコード素材として同時に用いることができる可能性が示された。これは、コード作成の際に同時に利用できる素材物質を増やすことができることを意味し、コードの暗号化デザインの多様性（高度情報化）に役立つものと考えられる。

A. 研究目的

原材料の調達価格や生産・加工コストの関係で、食材の多くを海外に依存する我が国においては、輸入冷凍食材の比率はきわめて高い。そのような状況下、2008 年初頭に発生した、輸入冷凍食品の中毒事件は、国内に流通する冷凍食品の安全神話を脅かし、国民を震撼させたことは記憶に新しい。

昨今、これに限らず、食品の流通管理において、産地不明な海外産の冷凍食品を、国産の、取引価格の高いブランドにパッケージ

ージ偽装する事件が起り、国民の食の安全に対する不安をさらに煽っている。国内に流通する食品への国民の信頼が大きく損なわれ、食の安全を担保する行政に対し、国民の期待がこれまで以上に高まっている。

輸入冷凍食品の検査は現在、食品の一部をサンプリングした検体を化学分析することが主体である。この方法は、確かに精密な検査方法で、特定の化学物質をターゲットとした分析精度さえも可能であるが、分

析に時間がかかる。化学分析の性質上、分析室での検査が前提で、検査室外の現場で、物流の流れをとめることなく、リアルタイムに検査するわけにはいかず、国内流通の水際で検査時間確保のための、物流の滞留時間が必要となる。

また、あくまでも「全体の一部」をサンプリング検査した結果をもとづき、「サンプル品を含んでいた全体の状況を推定」する手法であることから、「サンプルした冷凍食品以外のもの」の安全性と信憑性を完全に保証できるわけではない。

リアルタイムに検査可能な機器があれば、安全性の疑わしい冷凍食材の篩い分け(スクリーニング)を広範囲に、かつ、検査現場で迅速に行うことができる。その上で、この初期スクリーニングにかかる、疑わしい冷凍食材に対して従来の化学分析を行えば、物流の流れを遅くすることなく、安全性や内容物の信憑性に疑いのある冷凍食品のみを摘発、輸入防止でき、我が国国民の食の安全を守ることができるものと考えられる。

輸入食品のほとんどは、食品の品質維持・管理を目的として、なんらかのパッケージ化(包装)が施されている。パッケージに印刷したラベルにより、品種や産地など、商品としてのブランド性にかかわるその他の情報を含む、内容物の詳細情報を管理している。これは、いわゆる「トレーサビリティ」^{1),2)}と呼ばれる食材の流通履歴を管理する手法であるが、この手法は、「良識ある流通」を前提とした管理法であり、ラベルの張り替えや、正規ラベルのコピーなどの違法な人為操作によって、上記事件のように、物流管理情報を破られる可能性を排除できない。

工業製品であれば「IC タグ」^{1),2)}と呼ばれる、電波を発する小さなチップを、製品に直接に固着させることによって違法な製品を排除・摘発することができるが、食品の場合は、梱包パッケージに IC タグを貼り付けることは可能であっても、食品自体に貼り付けることは、食用でない IC タグでは不可能である。それゆえ、梱包内容物である食品をすり替えさえすれば、違法なものを、正規品やブランド品として容易に

流通させることが可能となってしまう。

したがって、輸入食品を安全に流通管理するには、基本的に「食品自体」を管理する方法を採らざるを得ない。「食品自体」を管理する方法には、大きく二つの方法が考えられる。一つは、食品の個体ごとに異なる固有の情報を管理する方法で、もう一つは、「食品に直接貼り付け可能なラベル」で管理する方法である。

前者の代表的な方法は、DNA 鑑定法である。様々な分野で真贋判定に活用されている DNA 鑑定は、判定精度は高いものの、1)検査費用が高いことから全数検査は行えない(サンプリング検査)、2)判定結果が出るまでに時間がかかる(流れ作業のある現場では判定できない)、3)「加工調理して DNA を破壊した食品」の真贋判定が難しい、などの点で、輸入食品を「流れ作業で」「全数検査」する検査方法としては向かない。

一方、後者の「食品に直接貼り付け可能なラベルによる管理法」は、食用物質の応用によって作成し、ラベルへの情報付加、および非接触でのラベルの読み取り方法を確立することができれば、食品を個別・迅速に全数管理し、かつ、リアルタイム判定により物流の滞留を起こさない点で、DNA 鑑定法の弱点を補完する、有用性の高い流通管理法として期待できるが、これまでのところ、その報告例がない。

そこで本研究では、こうした国内外における悪意ある者の起こす輸入偽装や産地偽装を防止するための新しい食品管理技術として、後者の食品に直接貼り付け可能なラベルによる管理法について研究を行う。

この食品管理法は、すり替え偽装を防止しようとするターゲット食品に対して特殊な食用暗号コードを付与するもので、その暗号化コードの作成法、付与方法および解読法に対して技術上のノウハウを必要とする。このコード(食用ステルスコード)は、認可された食品添加物を材料として作成するため食品に直接貼り付け可能で、かつ、コード自体の組成や混合比率を秘匿することにより、第三者によるコピーに対するプロテクト性を高める。また、コードの形状(デザイン)を工夫することで、コードの示

す内容の高度情報化を図ることができる点に特徴がある。

「食用ステルスコード」は、非破壊検出による検査時間の短縮化と全数検査、検査費用の大幅コストダウンが期待でき、DNA鑑定の前段階としてのスクリーニングなどに利用することで、検査対象の拡大と検査スピードおよびその精度を上げることができる、ハイテクラベルによる輸入食品の「直接識別管理法」である。従来のパッケージラベルによる安全管理を脱却し、我が国に輸入される食品の安全を水際で「全数スクリーニング」するための技術として活用できる。これにより、厚生労働行政の重要課題である「輸入食品の安全管理施策」と「食品の安全確保推進」に貢献できる。

本事業研究は平成24年度より、1)すり替え防止ターゲット食品の表面特性調査およびステルスコード物質の探索、2)食用ステルスコードの試作とプリント法の検討、および3)光センシングによる食用ステルスコード解読法の開発、を研究課題ポイントとし、三年間の計画で実施予定である。

研究初年度は、このうち、1)すり替え防止ターゲット食品の表面特性調査およびステルスコード物質の探索について重点的に研究した。輸入食品のほとんどは冷凍保存したまま流通することから、すり替え防止のターゲット食品は、冷凍肉および食肉加工品とした。

B. 研究方法

1. 表面解凍が冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルに与える影響

輸入食品の多くは冷凍状態での流通が基本である。しかし、流通途上での温度管理によっては表面温度が上昇する場合があり、冷凍食品のごく表層において解凍する可能性がある。開発予定のすり替え防止ステルスコードは、コードに光を照射し、その反射光に含まれる近赤外波長域から中赤外波長域のスペクトル情報を利用してコードの読み取りを行う。水分はこれらの波長域において吸収域があるため、コードの読み取りを行う固有波長との重なりがあると、識別に影響を与える。このことから、まず冷

凍食品の表面解凍が反射スペクトルに与える影響について調査測定した。また、冷凍食肉の表面性状(赤身を主体とする部分と脂肪を主体とする部分)の異なる位置での反射分光スペクトルを測定した。

ターゲットとする冷凍食品には、冷凍食肉として牛肉を用いたほか、食肉加工品(混合肉製品)の代表として、継続研究対象の冷凍ハンバーグを供試した。牛肉は、豚肉や鶏肉に比較し、産地のブランド化が進んでいることから、輸入冷凍肉のなかでもすり替え事故・事件の例が多いことによる。

また、食用ステルスコードの応用性を広げることを目的として、冷凍豚肉についても参考値として測定に供した。

冷凍食品は一般流通品を利用し、測定に供するまでは -20°C の冷凍庫で保存した。

冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルの測定には、標準検出器ユニットとしてDLATGS(中赤外検出用)を装備するフーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR)(日本分光製、Model: FT/IR-4100)をベースに、近赤外用InGaAs検出器ユニット(日本分光製)、およびMCT検出器(日本分光製)を付加した装置を共通して用いた。測定可能波長域は、InGaAs型検出器使用時は、波長 $833.3\text{nm}\sim 2,500\text{nm}$ (波数表示で $12,000\text{cm}^{-1}\sim 4,000\text{cm}^{-1}$)、MCT型検出器使用時は波長 $1,282\text{nm}\sim 15,384\text{nm}$ ($7,800\text{cm}^{-1}\sim 650\text{cm}^{-1}$)である。

冷凍食肉の場合は、上記の測定システムに加え、顕微分光ユニット(日本分光製、Model: Irtron μ IRT-1000)に、微小域位置同定ステージ(シグマ光機製、IRT-1000専用特別加工品)を組み込み、ステージX-Y平面で $10\mu\text{m}$ オーダーの位置制御(測定位置の精密確認)を電動により行いながら計測した。装置概要を図1に示す。測定位置を精密に制御・確認しながらのスペクトル計測(検出)は、食品添加物によるデザイン化されたすり替え防止ステルスコードを作成し、精密に読み取る(復元・解読)際に必要となる重要ポイントである。

冷凍食肉のサンプルは、冷凍貯蔵前に、冷凍食肉表面の凍結状態や性状には手を加

えず、大きさのみを縦横の長さ約 5cm、厚さ約 1cm に統一して切り出し凍結保存したものをを用いた。サンプルは、冷凍庫より取り出したのち、直ちに、直径約 100mm、深さ 20mm のガラス製シャーレに入れて微小位置同定ステージに載せ、X 方向および Y 方向の一辺がそれぞれ 200 μm と 200 μm から 500 μm と 500 μm までのサイズの正方形領域を測定区画とした。測定領域の面積は、反射分光のエネルギーの強弱により調整した(エネルギーが少ない場合は広領域、エネルギーが大きい場合は狭領域に設定)。フーリエ変換赤外分光光度計の測定時のハード設定は次のとおり。

光源：ハロゲンランプ

検出器：InGaAs 型検出器

積算回数：Auto(およそ 500 回)

スペクトルスキャン分解能：4 cm^{-1}

ゼロフィルタリング：On

アポダイゼーション：Cosine

ゲイン：Auto

アパーチャー：Auto

スキャンスピード：Auto

フィルター：Auto

冷凍食肉の場合は、赤身を主体とした表面領域と、脂肪を主体とした領域とに分けて分光反射測定を行った。しかし視覚的に赤身と脂肪とが判然としない領域の場合は、測定の後、当該部分を含む表面領域成分のガスクロマトグラムによる判定によって、計測スペクトルが、どちらの領域に対するものとして取り扱うかの判断材料とした(後述、脂肪領域確認方法参照)。

解凍が冷凍食肉の反射分光スペクトルに与える影響の調査分析は、上記の要領で試料を微小域同定ステージに載せた状態で、常圧・室温で放置し、表面に解凍による水滴が表出するまでの間、2分経過ごとに反射分光スペクトルを計測することで行った。

なお、分光反射率を測定する際の基準には、分光器付属の白色板を用いることとし、供試冷凍食肉および食肉加工品に対する反射分光スペクトルを測定する直前には、供試冷凍品の代わりに、この白板をシャーレ上に入れて、バックグラウンド測定を行った。

この操作により、ガラス製シャーレを、供試冷凍食品までの測定光路途上に介在させることによる、供試冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルへの影響を最小限にとどめた。

一方、冷凍食肉加工品の場合は、測定サンプルを冷凍庫より取り出したのち、直ちに、直径約 100mm、深さ 20mm のガラス製シャーレに入れ、ガラス下部より照射した光の拡散反射光を測定するための、上記フーリエ変換赤外分光光度計用治具アタッチメント(日本分光製、Model : NRF PRO-410-N)上に載せた。冷凍食肉加工品の場合は、冷凍食肉の場合とは異なり、表面の凹凸が大きく照射光に対する反射光が、表面散乱により弱くなる。

そこで、供試冷凍食肉加工品の表面性状(凹凸)に依存しない、平均的なスペクトルにもとづいた調査計測を行うため、測定照射領域が直径約 10mm の円形となっている上記治具アタッチメントによる計測とした。

冷凍食肉加工品の場合の表面解凍による反射分光スペクトルへの影響調査については、冷凍肉に比較し、視覚的な解凍状況の確認が判別しにくいいため、10分経過ごとに、最長 1 時間までの表面反射分光スペクトルを計測した。

2. ターゲット冷凍食品の反射分光スペクトル測定

冷凍食肉および食肉加工品(前出)の表面反射スペクトルは、コード素材の候補物質を選択する場合の基本となる。すり替え防止ステルスコードは、基材であるターゲット冷凍食品との間で、反射分光スペクトル上、異なるものと判別(識別)される(異物検出される)必要がある。したがって、コード素材の食品添加物の選択には、プリントするターゲット冷凍食品のみの表面反射分光スペクトルの特徴分析がポイントとなる。

そこで、冷凍食肉および食肉加工品について、上記 1. 項と同様の装置により、サンプル冷凍品の個体を変えて、反射分光スペクトルを測定し、データの平均化により、ターゲット冷凍食品に共通する波長ピーク

の強調処理を行った。

3. コード素材(候補)の近赤外反射分光スペクトル測定

すり替え防止ステルスコードは、食品に直接添加して利用するものである性質上、食用物質(食品添加物)を用いる必要がある。現在までに、食品への添加が認可された物質の数は、日本食品添加物協会や日本食品衛生協会の資料^{3)~5)}によれば相当数あり、その使用基準(量)も定められている。すり替え防止ステルスコードは、きわめて微量の食品添加物でコードを構成するため、どの食品添加物を使用する場合も、その使用基準限量を超えることはない。できる限り多くの食品添加物をコード素材として利用できる方が、すり替え防止ステルスコードの素材選択の範囲を広げることにつながる。また、複数のコード素材を混合使用してすり替え防止ステルスコードを作成すれば、混合比を秘匿することにより、コード自身のコピーを困難ならしめることができるものとする。多数ある食品添加物の中から、すり替え防止ステルスコードの素材として、どの物質を候補として選ぶのが適当であるかは、すり替え防止を図るターゲット冷凍食品に依存する。すり替え防止ステルスコードを光センシングによりスキャンして読み取る際のポイントは、「コード素材としての食品添加物に対する反射分光スペクトルと、ターゲット冷凍食品に対する反射分光スペクトルの相違性」を利用してあるからである。言い換えれば、基材であるターゲット冷凍食品と、コード素材と同じ光を照射して、その反射光のスペクトルの違いにもとづき、すり替え防止ステルスコードを、「基材とは異なるもの」として検出(異物検出)する必要があるためである。

将来的なすり替え防止ステルスコードの利用にあたっては、技術的な観点(識別の容易さ)よりも、政策的には、消費者の食品添加物に対する印象(安心感)が重要である。可能な限り、消費者が現在でも身近な食品でその存在を目にしている食品添加物を利用することが望ましい。そこで研究初年度

においては、すり替え防止ステルスコードのコード素材候補として、一般食品の添加成分として利用頻度の高いものの中から、次の9種を供試した。

- ①L-アスコルビン酸
- ②L-酒石酸水素カリウム
- ③リン酸一水素カルシウム
- ④クエン酸
- ⑤D-グルコース
- ⑥果糖(フルクトース)
- ⑦リン酸二水素ナトリウム
- ⑧ミョウバン
(硫酸アルミニウムカリウム)
- ⑨リン酸二水素カルシウム

これらの添加物の主要な用途は、食品添加物に関する資料^{3)~5)}によれば、①のL-アスコルビン酸は酸化防止剤、②のL-酒石酸水素カリウムと⑧のミョウバン(硫酸アルミニウムカリウム)は膨張剤、③、⑨のリン酸一水素カルシウムおよびリン酸二水素カルシウムは強化剤、⑦のリン酸二水素ナトリウムは製造用剤、④のクエン酸は酸味料であり、一般食品に使用され、食品パッケージでの表示によって、消費者にも一定程度認知されていると考えられる。また、⑤のD-グルコースおよび⑥の果糖(フルクトース)はいずれも甘味成分であり、コード素材として採用しやすいことによる。

これらのコード素材(候補)用食品添加物9種の基本近赤外反射分光スペクトルの測定は、コード素材としての食品添加物を、直径約100mm、深さ20mmのガラス製シャーレに敷き詰め、表面がシャーレ平面と並行となるように平滑にした状態で、顕微分光ユニット(前出)付きフーリエ変換赤外分光光度計(前出)に設置した微小域位置同定ステージ(前出)上で行った。表面をシャーレと並行となるよう平滑にした理由は、供試食品添加物に粒状性があり反射光の散乱が大きいため、食品添加物の純粋な基本分光スペクトルを取得するには、光の表面散乱を可能な限り抑えることが必要のためである。

測定領域の大きさは、X方向およびY方向の一辺がそれぞれ200 μ mと200 μ mの

正方形領域とした。測定領域のサイズ決定は、事前測定により、測定領域のサイズを、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ (X側長さ×Y側長さ)の範囲で、 $100\mu\text{m}$ ステップで変化させつつ、基本反射分光スペクトルを測定した場合に、 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 以上の測定領域サイズであれば、コード素材(候補)の食品添加物の粒状性による影響を受けにくいことが確認できたことによる。このことは、逆に言えば、食品添加物の粒子をコード素材として用いた際に、コードの読み取り最小単位として $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ ($0.2\text{mm}\times 0.2\text{mm}$)の解像度をもって、「コードのある領域」と、「コードの存在しない領域(基材としてのターゲット冷凍食品)」とをピンポイントで識別できる可能性があることを示している。

4. コード素材(候補)を添加したターゲット冷凍食品の反射分光スペクトル測定

(A)：ターゲット冷凍食品単体、(B)：コード素材用の候補物質(食品添加物)単体、および(C)：(A)に対して(B)をプリントしたものの、それぞれに対する反射分光スペクトルを測定し比較分析することで、(A)と(B)とを区別(識別)するための固有候補識別バンド(波長)を決定することができる。

(C)の測定は(A)および(B)と同様の方法にしたがって行った。

(脂肪領域確認方法)

冷凍肉の脂肪と赤身の判別が視覚的難しく、どちらの領域の反射分光スペクトルであるのか判別しにくい部分については、測定後に、光照射部分を含む一部を切り出し、ガスクロマトグラフによる脂肪酸測定により確認を行った。

脂肪酸確認は、次の手順により行った。

- 1)脂肪抽出
- 2)脂肪のアルカリ加水分解処理
- 3)メチルエステル化処理
- 4)定性混合標準試料による脂肪酸検出固有時間(保持時間)の確認
- 5)サンプル測定

1)脂肪抽出

脂肪確認試料を乳鉢ですり潰したのち、ホモジナイザー(IKA製、Model: T10 basic Ultra-Turrax)によりペースト状にし、その5gを蒸留水16mLと混合し分液ロートに移す。 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}(2:1)$ 100mLを加え、強力振とう機(TAITEC製、Model: StrongShaker SR-2DS)にて5分間振とう。振とう処理後、分液ロートを静置し、分離した2層のうち CHCl_3 層(下層)のみを取り出す。これを再度、分液ロートに移し、強力振とう機による5分間の振とうし、分離した CHCl_3 層のみを取り出す。抽出した CHCl_3 層に対し、0.5%のNaOH 100mLを加えてもう一度5分間振とう処理にかける。最終的に得られた CHCl_3 層の液体に、無水 Na_2SO_4 を適量加えて脱水・濾過。濾液をオイルバス(EYELA製、Model: OILBATH OSB-2000)で 40°C に温めながら、濾液表面が波打つくらいの噴射量(小型ローターメーターの計測で70mL/min)で窒素ガス(工業用純度)を吹き付けて溶媒留去して脂肪分の抽出を行った。

2) 脂肪のアルカリ加水分解処理

抽出した脂肪のうち5gに対し、20%(w/w)KOH(in 40% EtOH水溶液)15mLを加えて 85°C に設定したオイルバス(同上)にて約1時間環流処理(気化と液化を繰り返す処理)。こうして得た反応液を冷却後、分液ロートに移し、6NのHClでpH1に調整後、ジエチルエーテル(20mL)を加えて振とう抽出し、分離した2層のうち、ジエチルエーテル層(上層)のみを取り出す。この振とう抽出操作を3回行ったのち、ジエチルエーテル層を分液ロートに合わせ集め、干渉物質除去のため、 Na_2CO_3 飽和溶液20mLにて3回振とう洗浄した上で、さらに蒸留水20mLにて3回振とう洗浄処理。洗浄後のジエチルエーテルに無水 Na_2SO_4 を適量加えて攪拌し、1時間放置後濾過。この濾液を、凍結温度 -45°C に設定した予備凍結機(EYELA製、Model: PFR-1000)にて予備凍結させたのち、フリーズドライヤー(EYELA製、Model: FDU-1200)を用いて真空凍結乾燥した試

料を得た。

3)メチルエステル化処理

これらの処理により抽出した脂肪酸 120mg に対し、 $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 3mL を加え、80℃に設定したオイルバス(同上)で脂肪酸試料が溶けるまで沸騰させる。これを分液ロートに移し、n-ヘキサン 20mL と蒸留水 20mL を加えて、気体が出なくなるまで振とう処理。分液ロート内で分離した 2 層のうち、n-ヘキサン層(上層)のみを取り出す。この n-ヘキサン層に対し、無水 Na_2SO_4 を適量加えて 1 時間放置のうえ濾過。濾液を 50℃に設定したオイルバスで温めながら、濾液表面が波打つ程度の流量(小型ローターメーターの計測で 70mL/min)で窒素ガス(工業用純度)を吹き付け、ガスクロマトグラフ注入に必要な量を残して溶媒留去。

4)定性混合標準試料による脂肪酸検出固有時間(保持時間)の確認

脂肪酸混合標準試料(GL サイエンス製、No.1021-58210)を用いて、脂肪酸由来のピーク保持時間をあらかじめ求め、分光反射スペクトルの測定対象域のサンプルから得られる脂肪抽出物のガスクロマトピークの保持時間との比較によって、対象域が赤身の多い肉(Lean meat)を主体とする領域であるか、脂肪の多い肉(Fatty meat)を主体とする表面領域かの確認を行った。

5)サンプル測定

上記の脂肪酸混合標準試料には、炭素数で C6、C8、C10、C12、C14、C16、C18、C20、C22 の脂肪酸が含まれている。脂肪酸確認にはガスクロマトグラフ(島津製作所製、Model : GC-2025)を用いた。測定条件は次のとおり。

キャピラリーカラム : GL サイエンス製
Model : Inert Cap Pure WAX(内径 0.25mm × 長さ 30m)

キャリアーガス : He ガス(工業用純度)

流量 : 1.26mL/min

注入口温度 : 250℃

検出器温度 : 250℃

昇温プログラム : 50℃ 5min、5℃/min、250℃ 30min.

測定対象の脂肪酸 1 μ L に対して、n-ヘ

キサン 1mL(1000 μ L)を混合し、その混合液 1 μ L をガスクロマトグラフに注入した。

5. ステルスコード候補物質のプリント部のエッジ検出法の検討

次年度に本格実施予定の、ステルスコード候補物質をプリントした部分と、プリントしていない部分との「境界線」(エッジ)を検出法に関して、コード素材(食品添加物)ごとの固有識別候補バンド(波長)を利用して一部先行して検討した。これは、前項までの実験と分析によって得た、コード素材ごとの固有識別候補バンドが、基材の冷凍食品とコード素材とを識別するのに役立つかを実証するものとなる。

すり替え防止ステルスコードは、必要な流通管理情報をコードのデザインとして盛り込んだうえで(コード原料の種類・配合とデザインの秘匿による暗号化処理)、ターゲットとなる冷凍食品に直接プリントし、その後、光センシングにより読み取る(暗号化デザインの復元[必要に応じて可視化]とデコード)必要がある。コードデザインを精密かつ精度良く復元して読み取ることは、ステルスコードによる流通管理情報の多様性と誤判別の防止につながる。

このため、上述の実験に供試したコード素材候補の食品添加物 9 種のうち、L-酒石酸水素カリウムを用いて、コード素材のエッジ検出方法を検討した。

冷凍食肉加工品の表面に、L-酒石酸水素カリウムを約 10mm×10mm の正方形に薄くプリントしたものを直径約 100mm の円形シャーレに入れ、顕微分光ユニット(前出)付きフーリエ変換赤外分光光度計(前出)に設置した微小域位置同定ステージ(前出)に載せ、電動ステージの設定で X 軸方向に一方向スキャン(走査)を行い、連続的に近赤外反射分光スペクトルを取得した。走査時の 1 測定区画は 500 μ m×500 μ m(0.5mm×0.5mm)で、定区画同士の重なりができる限り起こらないよう、微小域位置同定ステージによる精密制御により 500 μ m ずつステップ・バイ・ステップで走査した。

(倫理面への配慮)
該当せず。

C. 研究結果

近赤外検出器(InGaAs 型検出器)と、中赤外検出器(MCT 型検出器)とで測定を行ったが、2500nm 以降の中赤外域では反射率が著しく低下し、分析ノイズが多くなることが分かった。このため、コード素材研究では、これ以降、近赤外域を中心として報告する。

1. 表面解凍が冷凍食肉および食肉加工品の反射分光スペクトルに与える影響

図2は、冷凍牛肉の赤身を主体とする領域における、解凍後20分までの近赤外域(833.3nm~2,500nm)での反射分光スペクトルの推移である。計測は2分ごとであるが、線図判読の容易性のため、4分ごとの表示としている。反射率は、見かけ上、解凍の進行とともに低くなっている。近赤外域での反射率は、ブランク計測(サンプルなしの状態での計測)時の内部信号を基準としており、また、測定機器の状態(環境温度ほか)で上下シフト(反射率変動)は随時変動が起こり得る。したがって、反射率方向の並行移動量以上の変化や、ピーク・バレーの波長方向のシフトに着目する必要がある。図2によれば、解凍に伴い、スペクトルの谷(バレー)が、波長1020nm、1222nm、1479nm、1948nmの4点で、スペクトルの並行移動量以上のバレー変動および波長シフト(波長方向の移動)を生じており、20分後の表面解凍により、バレー点の波長がそれぞれ988nm(32nm短波長へシフト)、1200nm(同22nm)、1456nm(同23nm)、1935nm(同13nm)へ移動している。液体の水の吸収波長は、およそ970nm、1160nm、1450nm、および1928nm(波数 5185cm^{-1})近辺にあるとされている^{6),7)}。これらは冷凍肉表面の氷が解凍により水に変化したことによるものと推定される。したがって、赤身を主体とする領域にコード素材となる食品添加物をプリントする場合には、その識別バンド(波長)を選択する際

に、水の吸収波長と重ならないことが必要になる。

一方、図3は冷凍牛肉の脂肪を主体とする部分での解凍に伴う見かけ反射率の解凍後20分までの推移である。解凍後20分間の反射分光スペクトルは、並行移動するのみで、冷凍牛肉の赤身を主体とする領域の場合のように、解氷した水の影響を受けていない。赤身を主体とする領域に比較し、脂肪を主体とする領域の場合は表面での結氷量が少なかったことが影響しているものと推定している。このことは、逆用すれば、脂肪を主体とする領域にコード素材となる食品添加物をプリントすれば、水の吸収波長でのスペクトル上の重なりの影響を減らすことができ、水の吸収波長に近い波長もコード素材の識別バンド(波長)として選択可能になることを意味する。

しかし豚肉の場合には赤身を主体とする領域と脂肪を主体とする領域との両方で、水の吸収波長に変化が見られた。牛肉と豚肉とで、脂肪の表面性状を理由とした結氷量に差があるものと推定する。

冷凍食肉加工品(冷凍ハンバーグ)の場合は、表面の凹凸が大きいことから表面全体に亘り結氷量が多く、解氷による表面反射分光スペクトルへの水の吸収波長の影響があった。

2. ターゲット冷凍食品およびコード素材(候補)食品添加物の二次微分スペクトル比較による識別波長選択

1)冷凍牛肉へのコード素材(候補)のプリントとその識別波長

表1に、冷凍肉(牛肉と豚肉)および冷凍食肉加工品それぞれについて求めた候補コード素材(食品添加物)ごとの識別固有バンドを一覧する。

なお、この表は冷凍食肉加工品の識別優良バンドの順に表示しているため、冷凍食肉および冷凍豚肉の優先波長については、脚注の表示法により明示した。

①L-アスコルビン酸

図4は、冷凍牛肉にコード素材候補とし

て、L-アスコルビン酸をプリントさせて得た反射分光スペクトルと、冷凍牛肉の赤身を主体とする領域および脂肪を主体とする領域、およびL-アスコルビン酸単体の反射分光スペクトルをもとに、スペクトルデータの平均による特徴強調化、差分計算、スムージングおよび二次微分処理を、データ解析ソフトウェア(Unscrambler(CAMO社)およびスペクトルマネージャー(日本分光))を利用して行った結果である。図4中には、別途測定した水の分光スペクトルの二次微分値を重ね合わせている。833.3nm~1000nmの領域については、原スペクトルのノイズの影響で、二次微分値に計算上のノイズが拡大し、読み取りが困難なため、割愛している(以下述べる図についても同様)。

図4によれば、コード素材候補のL-アスコルビン酸は、冷凍牛肉の赤身を主体とする領域や脂肪を主体とする領域および水分それぞれのピークと重ならない波長に、コード素材として識別するための固有バンドがあるのが分かる。分光反射率の二次微分値の順で比較すれば、2250nm、1459nm、2480nm、1750nm、2097nmとなる。しかし、赤身や脂肪を主体とする領域の二次微分値との重なりが少ない点からは、1459nm、1750nm、2480nm、2097nm、2250nmの順となり、冷凍牛肉にL-アスコルビン酸をコード素材として用いる場合には、1459nmを識別優良バンドとする。

②L-酒石酸水素カリウム

図5は、冷凍牛肉にコード素材候補として、L-酒石酸水素カリウムをプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

冷凍牛肉の赤身を主体とする領域は、約1340nm~1430nmと、約1810nm~1940nmの波長領域に大きな二次微分値の変動がある。また、冷凍牛肉の脂肪を主体とする領域は、このほかに、約1100nm~1220nmおよび約1655nm~1780nmに二次微分値が大きく変動した波長域が存在する。

L-酒石酸水素カリウムの場合は、赤身や脂肪を主体とする領域と識別しやすい波長として、1163nm、1600nm、1705nm、2107nm、2385nmの反射分光スペクトルがあるが、このうち1163nmについては二次微分値が小さいため、優良波長ではなく、他の波長との組み合わせで用いる補助的識別波長となる。L-酒石酸水素カリウムは、冷凍牛肉にプリントする場合は、2385nmが識別優良バンドとなる。

③リン酸一水素カルシウム

図6に、リン酸一水素カルシウムを冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

リン酸一水素カルシウムの反射分光二次微分値は、測定波長域のなかで、約1340nm~1510nmおよび約1815nm~2010nmの範囲に主な変動域がある。前者の二次微分値変動域は、冷凍牛肉の脂肪を主体とする流域の反射分光スペクトル変動域と重なっている。したがって後者の二次微分値変動域の中から、1932nm(優良バンド)および1955nmを、リン酸一水素カルシウムをコード素材として用いる場合の識別固有バンド候補とする。

④クエン酸

図7に、クエン酸を冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

クエン酸の反射分光二次微分値は、測定波長域のなかで、約1660nm~1750nmと、約2060nm~2490nmの範囲とに広く分布する二次微分値変動域がある。前者の二次微分値変動域は、牛肉の脂肪を主体とする領域の二次微分値変動域(約1655nm~1780nm)の範囲に入るが、1680nmでの脂肪を主体とする領域の二次微分値との重なりは少なく、識別バンドとして用いることが可能と考える。しかしさらに識別性の点から優れるのは2283nmと2402nmであり、冷凍牛肉にクエン酸をコード素材として用いる場合には、2283nmを識別優良バンド

とする。

⑤D-グルコース

図8に、D-グルコースを冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

D-グルコースの反射分光二次微分値は、測定波長域のなかで、約1680nm～2250nmで二次微分値の小さな変動域、約2250nm～2500nmの範囲に大きな変動域がある。後者の二次微分値変動域のピークは、冷凍牛肉の脂肪を主体とする領域の、この範囲でのピークとは重なりが非常に少なく、波長2279nmを最も有力な識別バンドとし、2336nm、2402nmをその他の候補識別バンドとして挙げる。

D-グルコースは、食品の一般成分として含まれ国民によく認知されており、コード素材として冷凍食品にプリントする場合にも受け容れられやすいものと考える。

⑥果糖(フルクトース)

図9に、果糖を冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

果糖(フルクトース)の反射分光二次微分値は、測定波長域のなかで、約2000nm～2200nmにおける比較的小さな二次微分値変動域と、約1670nm～1730nmおよび、約2220nm～2500nmでの大きな二次微分値変動域が存在する。

冷凍牛肉に対して果糖をコード素材として用いる場合には、2244nmを識別優良バンドとし、1682nmを次点識別バンドとする。2034nmは反射率二次微分の値としては小さいが、この波長での冷凍牛肉の赤身および脂肪を主体とする領域や、水分の二次微分値のピークがなく、識別が行い易い。

果糖もまた、D-グルコースとともに、食品の一般成分として含まれ国民によく認知されており、コード素材として冷凍食品にプリントする場合にも受け容れられやすい物質の一つである。

⑦リン酸二水素ナトリウム

図10に、リン酸二水素ナトリウムを冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

リン酸二水素ナトリウムを冷凍牛肉にプリントした場合の反射分光スペクトル二次微分値は非常に小さく、識別コード素材として用いるには、他のコード素材よりもプリント量を多くする必要があると思われる。図10中の2312nmおよび1732nmは、そうした場合の識別候補バンドである。

⑧ミョウバン

(硫酸アルミニウムカリウム)

図11に、ミョウバンを冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

ミョウバンの場合も、波長1000nm～2500nmの範囲での反射分光スペクトル二次微分の値は非常に小さい。波長1993nmは、冷凍牛肉の赤身および脂肪を主体とする領域および水分の反射分光スペクトル二次微分値がゼロに近いと、プリント量を増加してプリントすることにより、識別バンド候補となり得る。

⑨リン酸二水素カルシウム

図12に、リン酸二水素カルシウムを冷凍牛肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

リン酸二水素カルシウムも、⑦リン酸二水素ナトリウムと同様に、冷凍牛肉にプリントした場合の反射分光スペクトル二次微分値は非常に小さく、識別コード素材として用いるには、他のコード素材よりもプリント量を多くする必要があると思われる。図12中の2312nmおよび1732nmは、そうした場合の識別候補バンドである。

2)冷凍豚肉へのコード素材(候補)の

プリントとその識別波長

①L-アスコルビン酸

図13に、L-アスコルビン酸を冷凍豚肉にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍牛肉の場合と異なり、豚肉は脂質が多いため、脂肪を主体とする領域の反射分光スペクトルの二次微分値が大きくなる傾向を示した。例えば、冷凍牛肉の脂肪を主体とする領域とほぼ同じ領域の、約1345nm~1440nmでは、1394nmにおいて、冷凍牛肉の二次微分値の2.77倍となっている。同じく、冷凍豚肉の脂肪を主体とする領域に対する、約1650nm~1890nmおよび約2220nm~2290nmの二次微分値も、冷凍牛肉のそれと比較し大きい。

他のコード素材についても言えることであるが、冷凍豚肉にコード素材(食品添加物)をプリントする場合は、プリント量を増やし反射率を高め、識別しやすくする工夫が必要となる。

図13によれば、L-アスコルビン酸をコード素材として用いる場合の識別固有バンドとして、1459nm、1750nm、2097nm、2250nm、2480nmが挙げられる。このうち冷凍豚肉の赤身や脂肪のピークと重ならず、識別性の最も良い優良バンドは、1459nmで、次の候補は1750nmである。

②L-酒石酸水素カリウム

図14に、L-アスコルビン酸を冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍牛肉の場合に比較し、コード素材としてL-酒石酸水素カリウムを冷凍豚肉にプリントした場合、豚肉の脂肪含量の多さのため、縦軸のスケールを、脂肪を主体とする領域のピークに合わせて、コード素材の反射率二次微分値が相対的に小さくなるが、2385nm、2107nm、1705nmで識別することが可能である。このうち、2385nmが冷凍豚肉にプリントする場合の識別バンドとなる。

③リン酸一水素カルシウム

図15に、リン酸一水素カルシウムを冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍牛肉にプリントする場合と同様に、リン酸一水素カルシウムの場合は、コード識別に利用できる波長バンドが限られる。1932nmと1955nmのうち、脂肪を主体とする領域からのスペクトルの影響の少ない1955nmを優良バンドとするのが良いと考えられる。

④クエン酸

図16に、クエン酸を冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

同図中には、後述する冷凍食肉加工品(牛肉・豚肉混合品)で優良とされた1362nmおよび1674nmを参考波長として併記している。これらの波長は、冷凍食肉加工品をターゲットとしてクエン酸をコード素材としてプリントする場合には有効であるが、冷凍豚肉をターゲット冷凍食品とする場合は、脂肪を主体とする領域のピークにより、識別ができなくなっている。

しかし、2283nm、2402nm、および1680nmについては、いずれも、脂肪を主体とする領域のピーク値が小さいため、識別に有用と考えられ、優良バンドとしては1680nmを挙げるができる。

⑤D-グルコース

図17に、D-グルコースを冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍牛肉の場合と同様に、約2250nm以上の波長域において、豚肉の脂肪を主体とする領域のピークと重ならない波長を選択することができる。2279nm、2336nm、2402nmのうち、2279nmが、豚肉の脂肪を主体とするピークとの傾向が反対となり、識別しやすいため、これを優良バンドとする。

⑥果糖(フルクトース)

図18に、果糖を冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍牛肉の場合と比較し、冷凍豚肉にプリントする場合は、他のコード素材同様に、相対的に反射分光スペクトルの二次微分値が、豚肉の脂肪を主体とする領域のピークに比較し小さくなる。しかし、豚肉の脂肪を主体とする領域のピークとは異なる波長に果糖は反射分光スペクトルの二次微分値の固有ピークを有する。1682nm、2244nm、2034nmなどが脂肪を主体とする領域にピークに干渉されず、識別しやすいバンドである。このうち、冷凍豚肉に対しては1682nmを優良バンドとする。

⑦リン酸二水素ナトリウム

図19に、リン酸二水素ナトリウムを冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

リン酸二水素ナトリウムを冷凍豚肉にプリントした場合の反射分光スペクトル二次微分値は非常に小さく、識別コード素材として用いるには、冷凍牛肉をターゲットとする場合と同様に、他のコード素材よりもプリント量を多くする必要があると思われる。図中の2312nmおよび1732nmは、そうした場合の識別候補バンドである。

⑧ミョウバン

(硫酸アルミニウムカリウム)

図20に、リン酸二水素ナトリウムを冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

冷凍豚肉の場合は、脂肪を主体とする領域のピークが大きいため、冷凍牛肉にプリントする場合よりも、ミョウバンのピークが相対的に小さく表示される。しかし、1993nmは、冷凍豚肉由来のピークも同様にピークが小さく、プリント量を増加させることで、1993nmを識別候補にできるも

のと推定する。

⑨リン酸二水素カルシウム

図21に、リン酸二水素カルシウムを冷凍豚肉にプリントし、①と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果を示す。

リン酸二水素カルシウムも、⑦リン酸二水素ナトリウムと同様に、冷凍豚肉にプリントした場合の反射分光スペクトル二次微分値は非常に小さく、識別コード素材として用いるには、他のコード素材よりもプリント量を多くする必要があると思われる。図21中の2312nmおよび1732nmは、そうした場合の識別候補バンドである。

3)冷凍食肉加工品へのコード素材(候補)のプリントとその識別波長

①L-アスコルビン酸

図22は、L-アスコルビン酸を、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

冷凍牛肉および冷凍豚肉に比較し、冷凍食肉加工品の場合は、表面の凹凸により、コード素材(候補)の食品添加物のプリント量が多くなった。これは、現在のプリント法(厚み一定のテンプレートを用いたマニュアル付着)では一様の厚みにすることに限界があることによる。

図22によれば、冷凍食肉加工品に対してL-アスコルビン酸をコード素材として用いた場合の識別バンドには、1459nm、1750nm、2097nm、2250nm、2480nmが有力である。どの波長においても識別バンドとして利用可能だが、なかでも1750nmが、水分の波形との重なりが少なく、識別しやすいため、この波長バンドを、L-アスコルビン酸を冷凍食肉加工品にプリントする場合の優良バンドとする。

②L-酒石酸水素カリウム

図23は、L-酒石酸水素カリウムを、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光

スペクトルの二次微分値の結果である。

L-酒石酸水素カリウムの場合は長波長域で反射分光スペクトルの二次微分値が大きくなることから、2385nmを優良バンドとし、2107nm、1705nm、1600nmおよび1163nmが、水分および冷凍食肉加工品のピークの影響を相対的に受けにくいバンドである。

③リン酸一水素カルシウム

図24は、リン酸一水素カルシウムを、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

冷凍牛肉や冷凍豚肉の場合、リン酸一水素カルシウムは、赤身や脂肪由来のピークに比較して相対的に値が小さく、識別バンドとしての波長選定を難しくしていたが、冷凍食肉加工品の場合に、プリント量を増やすことで、図24のように、リン酸一水素カルシウムのピークを識別しやすくなることが分かる。

水分のピークと近接するが、1932nmおよび1955nmの波長バンドが他の波長バンドよりも識別に適している。優良バンドを1932nmとする。

④クエン酸

図25は、クエン酸を、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

波長1362nmでのピークは、検出された図中のピークの中で最も値が大きいが、詳細に検出時の状況を検討すると、スキャン時の区画サイズに依存していることが分かった。すなわち、ある一定程度の分光エネルギー以上であれば有効な波長である。図中に示した1362nm以外の波長については識別バンドとなり得るため、1680nmを冷凍食肉加工品にクエン酸をコード素材としてプリントする場合の優良バンドとする。

⑤D-グルコース

図26は、D-グルコースを、冷凍食肉加

工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

冷凍牛肉や冷凍豚肉と同様に、コード素材をプリントする対象基材である冷凍食肉加工品のピークとは波長位置が異なるため、識別がしやすい。冷凍牛肉の場合に述べたように、D-グルコースは、食品の一般成分として認知されており、コード素材として冷凍食肉加工品にプリントした場合も受け容れやすいほか、付着程度の量であれば、基材の味に影響を与えることがないため、活用しやすい。

⑥果糖(フルクトース)

図27は、果糖を、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

果糖も、D-グルコースと同様に、食品の一般成分であり、活用しやすいコード素材の一つである。同図によれば、1682nm、2244nm、2034nmのほか、複数点の波長を選択可能であるが、ここでは、冷凍食肉加工品および水のピークとの重なりが少ない波長として上記三点を選択した。このうち、1682nmを識別の優良バンドとする。

⑦リン酸二水素ナトリウム

図28は、リン酸二水素ナトリウムを、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

波長2312nmと1732nmが、プリント基材の冷凍食肉加工品および水分のピークと最も重なりのない波長である。上記①～⑥の食品添加物に比較し、この波長域を利用してリン酸二水素ナトリウムをコード素材として用いるならば、プリント量の相対的な増加が必要である。プリント量の増加を前提として、リン酸二水素ナトリウムの優良識別バンドは2312nmとする。

⑧ミョウバン

(硫酸アルミニウムカリウム)

図29は、ミョウバンを、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

ミョウバンの場合は、上記⑦リン酸二水素ナトリウムと比較し、反射分光スペクトル二次微分値の値は強く、波長1993nmにおいて、水のピークの一部が重なるが、プリント量の増加によって識別可能であり、ミョウバンの優良識別バンドとする。波長1732nmと2312nmについては、スキャン区画サイズに依存したため、今回は二次候補とする。

⑨リン酸二水素カルシウム

図30は、リン酸二水素カルシウムを、冷凍食肉加工品にプリントし、冷凍牛肉の場合と同様の計算処理により得た、反射分光スペクトルの二次微分値の結果である。

図中、水分のピーク1461nmに近接した波長1475nmにおいてピークが見られるが、この波長域周辺はノイズが大きく、識別バンドとするには精度良い測定環境が必要であることから、プリント量の増量を前提として波長2312nmと1732nmを候補として挙げるが、⑦のリン酸二水素ナトリウムと同様にコード素材として用いるには、相対的に大幅な増量が必要と思われる。

3. コード素材候補物質に適した識別バンド(まとめ)

2.の結果をまとめたものが表1である。この表は、冷凍食肉加工品に対する識別固有バンドをベースとして、冷凍牛肉に適した優良バンドには「*B」、冷凍豚肉に適した優良バンドには「*P」を付している。

「*BP」の表示のある識別バンドは、冷凍牛肉、冷凍豚肉、および冷凍食肉加工品で共通して使える波長候補となる。すなわち、

- ①L-アスコルビン酸では1459nm
- ②L-酒石酸水素カリウムでは2385nm
- ③リン酸一水素カルシウムでは1955nm
- ⑤D-グルコースでは2279nm

ただしミョウバンについては二次微分値の信号が弱いため、共通して使うためにはプ

リント量の増加を前提とする。

また、表1の中の識別優良バンドが「互いに異なる」食品添加物は、コード素材として同時に使用することが可能となり、すり替え防止ステルスコードの多様性につながるるとともに、混合比率の秘匿により、コード自身に、コピープロテクト性を持たせることも可能であろう。

4. コード素材の識別固有バンドを利用した、ステルスコード候補物質のプリント部エッジ検出について

上記2.および3.において、コード素材候補となる9種の食品添加物のうち、反射分光スペクトル二次微分値が著しく弱い、リン酸二水素ナトリウムとリン酸二水素カルシウムを除く7種について、それぞれ、基材となるターゲット冷凍食品との識別を行うバンドが明らかになった。

そこで、これらの識別バンドを利用して、ステルスコード候補物質をプリントした部分と、プリントしない部分(冷凍食品表面)との「境界線」を検出する方法について検討した。

図31は、コード素材候補としてのL-酒石酸水素カリウムを、ターゲット冷凍食品表面にプリントし、その表面を200 μ m×200 μ mのサイズで、微小域同定ステージを用いて移動しながら、可視画像撮影したものである。使用中の顕微ユニットは自動焦点でないため、3枚の画像を合成して作成している。赤い部分は、焦点を合わせるためのポインター光である。測定番号①から順に③まで移動する間に、ターゲット冷凍食品とL-酒石酸水素カリウムがプリントされた部分の境界線が存在する。これを、L-酒石酸水素カリウムの識別優良バンドである2385nm(表1参照)で順次スキャンすると、図32のような、2385nmにおける反射分光スペクトルの二次微分値の変化を得る。ターゲット冷凍食品ごとに閾値の設定を行うことで、同図のように、すり替え防止ステルスコードの素材(この場合はL-酒石酸水素カリウム)の「ある部分」と「ない部分(ターゲット冷凍食品表面)」とを識

別し、境界線を求めることが可能となる。

D. 考察

輸入冷凍食品のすり替えを防止する新しい食品の管理手法として、今年度は食品添加物を利用した食用ステルスコードの素材候補研究を行った。食用として認可された食品添加物の数は相当数に上るが、実用上、そして政策的に重要な点は、用いる食品添加物による識別性の良さよりも、消費者の安心感と考えられる。このため、素材選定に当たっては、一般食品で消費者が目にし、普段から摂取する機会があって違和感を覚えない物質の中から選び出した。供試した9種の食品添加物(食品としての取扱いのものも含む)はいずれも身近な食品添加物である。

ここで技術研究する「すり替え防止ステルスコード」は、異物検出の逆利用によるものである。異物検出と言え、異物そのものを見つけ出すことを目的とするが、すり替え防止ステルスコード技術は、光センシングの利用で「基材の冷凍食品とは性質の異なるもの」として認識し得る食品添加物を、あえて個体識別コードの素材として活用しようとするものである。

コード素材として重要な点は、光センシングで検出する素材の識別バンドを見いだすことである。その際、プリントして管理使用とする冷凍食品(基材)の成分由来のスペクトルの違いをポイントに調査を進める必要がある。そこで本年度の研究では、ターゲットとする冷凍食品として、冷凍牛肉、冷凍豚肉および冷凍食肉加工品の三種を対象に、近赤外域での識別バンド調査を行った。その結果、9種の食品添加物のうち、2種(リン酸二水素ナトリウムとリン酸二水素カルシウム)を除いて、近赤外での反射分光二次微分値の特徴より、識別バンドを選び出すことができた。コード素材の食品添加物のプリント量に依存する場合もあり、今後の試験により、識別精度を上げるための必要プリント量や、コード素材のプリント方法についても技術研究する必要があるものと考えられる。

得られた識別固有バンドを利用して、L-酒石酸水素カリウム(コード素材)の簡単なプリントを行い、コード素材がプリントされた領域と、プリントされていない領域との識別を試みたところ、反射分光スペクトルの二次微分値に閾値を設けることで、物理的にコード素材が存在する領域と、コード素材の識別固有バンドから推定するコード存在域を合致させることが可能であることが示された。

この試験的調査では、閾値は1点のみとしており、閾値以上であれば1、閾値未満であれば0とする信号対応すれば、コード素材のある部分を1(ある)として認識(コード復元)することができる。また、プリント量に応じて2点以上の閾値設定を行えば、複数段階のある情報として取り出すことも可能になると考えられる。また、複数の異なったコード素材を混合させれば、スキャンするポイント(1点)ごとに、異なる識別ポイントとすることができると考えられる。例えばL-酒石酸水素カリウムと、L-アスコルビン酸を混合させたポイント(ポイントA)、L-酒石酸水素カリウムとD-グルコースを混合させたポイント(ポイントB)、L-酒石酸水素カリウムとリン酸一水素カルシウムを混合させたポイント(ポイントC)などを作成すれば、色の異なるポイントA,B,Cがあるのと同じように、互いに区別(識別)することが可能なポイントを作成でき、これらのポイント(ドット)をつなぎ合わせれば複雑な図形を作成することが可能となる。簡単な「線」によるすり替え防止ステルスコードから、もっと複雑でデザイン化されたものまで、応用範囲が広がるものと推察する。

E. 結論

冷凍牛肉・豚肉および冷凍肉加工品は含有成分(脂肪や水分、タンパク質)にもとづく近赤外域での特徴ある反射分光スペクトルを示す。このことから、そのスペクトルの特徴をスペクトルの二次微分曲線として整理すれば、これらの冷凍食品の特徴とは異なる反射分光スペクトルを有する食品添

加物を選び出し、冷凍食品の個体管理用の特殊コード素材として利用することが可能であることが分かった。

(今後の課題)

コード素材の識別率を高めるためには、冷凍食品表面へのプリント法およびコード素材の適性プリント量を明らかにしていく必要がある。次年度はこの点について解明を進める予定である。

(参考文献)

- 1)例えば、新山陽子(2010):解説 食品トレーリター[ガイドライン改訂第2版対応]-ガイドラインの考え方/コード体系、ユビキタス、国際動向/導入事例-、昭和堂。
- 2)例えば、新山陽子(2004):食品安全システムの実践理論(初版第1刷)、昭和堂。
- 3)日本食品添加物協会編(2005):食品の範囲ガイド(第2版)-食品添加物使用基準を中心として。
- 4)社団法人日本食品衛生協会(2009):新訂版食品添加物の使用基準便覧(第40版)。
- 5)日本食品添加物協会技術委員会(1999):既存添加物名簿収載品目リスト注解書、日本食品添加物協会。
- 6)尾崎幸洋、河田聡(2005):近赤外分光法、(初版第3刷)、学会出版センター。
- 7)岩本令吉(2008):近赤外スペクトル法、講談社サイエンティフィック。

F. 健康危険情報

該当なし

G. 研究発表

本研究について該当なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし



図1 微小域位置同定ステージを用いた
表面反射分光測定の概要