

201327014A

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25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26(2014)年 5月

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25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26(2014)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
C. 研究成果	7
D. 考察	14
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。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。

本年度は、冷凍食肉（冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉）に付着（もしくは埋込み）した ESC の存在領域（プリント部）および非存在域をラインスキャン（直線走査）し、近赤外域での二次微分値の変化から、プリント部と非存在域とを判別する閾値候補を試算した。

水分の多い冷凍肉の赤身部については、1) 表面塗布法、2) 保護シート法、3) マイクロインジェクション法、4) カモフラージュ法、水分の少ない脂肪部についてはマイクロインジェクション法を、ESC 候補物質のプリント方法として採用し測定を行った。

ラインスキャンの結果より、赤身部についてはマイクロインジェクション法と、色素混合利用によるカモフラージュ法が有用であることが明らかとなった。また、ESC 候補物質によっては冷凍食肉表面の解氷によって、反射スペクトルが著しく低下するものもあり、ESC 候補物質のプリントは脂肪部に行う方が効果的と考えられた。

ESC 候補素材の食品添加物の中では、酒石酸水素カリウムと、L-アスコルビン酸が光反射率も高く二次微分値の特性が維持されやすい傾向があることが分かった。特に L-酒石酸水素カリウムは溶解度が低く、冷凍食肉の冷凍温度管理が変動し、表面状態が変わる場合にも、安定した検出力があるものと推察された。応用事例として、二次元スキャンによる、L-酒石酸水素カリウムおよび L-アスコルビン酸で作成したコードデザインのプリントと、その復元を試みた。その結果、物理的にプリントした分布形状と、近赤外二次微分値から推定した存在分布形状とは、よく似ており、工業的に精度よく ESC 候補物質をプリントできれば、実用に一步近づけることができるものと推察した。

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にもとづき、「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 (ESC=Edible Stealth Code)」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(平成 24 年度)に続き、研究 2 年目の平成 25 年度は、上記研究計画うち、2)食用ステルスコードの試作とプリント法の検討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(牛肉、豚肉、鶏肉)とした。

B. 研究方法

1. ESC 候補物質のラインスキャン方法

材料(ターゲット冷凍肉)には一般流通品を利用し、測定に供するまで -20°C の冷凍庫で保管し、ESC 候補物質を付着(後述する各手法により、埋込みもある)後、再度、 -20°C の冷凍庫に保存し凍結させた。

冷凍肉の反射分光スペクトル測定には、前年度の研究と同じく、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 高感度検出器 (日本分光製) を内蔵した装置を用いた。機器の測定可能範囲は、波長 $833.3\text{nm}\sim 2,500\text{nm}$ (波数表示で

$12,000\text{cm}^{-1}\sim 4,000\text{cm}^{-1}$) である。同フーリエ変換赤外分光光度計に、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、平成 24 年度導入)を組み込み、顕微ステージの X-Y 平面で精密に位置制御しながら計測を行った。

冷凍食肉から大きさを縦横長さ約 3cm、厚さ約 5mm の形状で切り出し、冷凍保存して、後述する各試験の冷凍サンプル(冷凍食肉基材、ベース)とした。

ESC (食用ステルスコード) 候補物質には、前年度と同じく、L-アスコルビン酸、L-酒石酸水素カリウム、リン酸一水素カルシウム、クエン酸、D-グルコース、果糖、リン酸二水素ナトリウム、ミョウバン、リン酸二水素カルシウムを用いた。このうち、リン酸二水素ナトリウム、ミョウバン、リン酸二水素カルシウムについては、前年度の結果において識別のための信号強度が弱い傾向を示していた。今年度の予備測定でこれら 3 種の食品添加物を ESC 候補物質として冷凍肉に埋込み(埋込み法)、反射スペクトルを測定したところ、冷凍食肉に開けた穴の内壁およびその含有水分の影響により反射スペクトルがさらに弱くなることが明らかとなった。このため、ラインスキャン用 ESC 候補物質から除外することとし、以降ではこれら 3 種の物質を除いた 6 種の候補物質

- 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)

を ESC 候補物質として利用した結果について示す。

図 1 は、今年度行ったラインスキャン ESC 領域(検出)法の概要(模式図)である。図中のマイクロ制御 XY ステージは、前出の微小域位置同定ステージと同じである。顕微分光ユニットを装着したフーリエ変換赤外分光光度計(近赤外検出器内蔵)の微小位置同定ステージ上のサンプル表面に対し、ハ

ロゲン光を照射し、その反射光のスペクトルを取得した。スペクトル・ブランク(基準スペクトル)測定は、近赤外反射用の標準白板上に、透明ガラス板(厚さ1mm)を載せた状態とした。ラインスキャンは、X軸方向にサンプルを移動させる方法とし、X軸移動量を $1,000\mu\text{m}$ (1mm)に設定した。マイクロ制御XYステージに接続したXYステージコントローラ(シグマ光機、Model: SHOT702)により、プログラブル制御ソフト(シグマ光機、LightBASE)を用いて移動制御し、合焦は手動で行った。

スペクトル取得の際のハード設定は次のとおりである。

積算回数: 32回

スペクトルスキャン分解能: 4cm^{-1}

ゼロフィルタリング: 0n

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

昨年度の測定では定点測定であったため、積算回数をAuto設定(およそ500回)としていたが、この場合、1回の測定に7分から10分程度かかる。今年度行ったラインスキャンの測定では、1ラインの測定に13箇所の測定ポイントを設けている。このため、Auto設定のままでは、1ラインの測定で2時間かかるため、測定中にサンプル表面が冷凍状態の表面と著しく変わる怖れがある。このため、128回、64回、32回と、スペクトル積算(平均化)の回数を順次減らしながら、スペクトルの高波数 $10,000\text{cm}^{-1}\sim 8,000\text{cm}^{-1}$ (波長 $1,000\text{nm}\sim 1,250\text{nm}$)域で発生しやすいノイズ状況を確認し、時間とノイズの発生バランスを考慮して32回積算(平均化)に決定した。この結果、1箇所の測定を30秒以内で行うことができ、手動による顕微鏡の焦点合わせの時間も含め、1ライン13箇所の測定をおよそ8分以内にとどめた。

近赤外顕微鏡の測定領域は、予備測定によって同一のサンプルについて 200μ から $1,000\mu$ 角の範囲でスペクトルの変化を

比較したところ、測定領域が狭くなるにしたがって表面の凹凸の影響が大きくなり、同じ測定点であっても、わずかな位置の違いで、スペクトルの特性が著しく異なる、いわゆる乱反射の影響が大きいことが明らかとなった。このため、顕微鏡視野で縦横 $1,000\mu\text{m}$ の区画(最大顕微測定範囲)で面平均したスペクトルを、その測定区画1箇所(点)のスペクトル測定値とした。

測定によって得たスペクトルデータは、スペクトル分析ソフト(Unscrambler、CAMO社、Norway)、およびスペクトルマネージャー(日本分光)により、スペクトルのスムージング(波形平滑化)、二次微分処理などの波形処理を行った。スペクトルのスムージング・アルゴリズムは、Savitzky-Golay法を採用し、スムージングに用いる区分近似曲線は3次式、1点に対するスムージング処理データ点数は、その点の前後12点、合計25点とした。光の反射率の高い試料表面の場合は、一般にスペクトルに含まれるノイズは少ないが、反射率が低くなるにしたがって、ノイズが大きくなる。本研究で対象とする冷凍食肉表面の場合、脂肪部分では反射率が高いものの、赤身の部分は反射率が低く、部分によるが5%未満の場合(肉表面のくぼみ等により、反射光が顕微鏡の受光方向に正反射する割合が低くなるケース)もあった。スムージングに必要とする前後点数は少ない方が、原スペクトルの特徴を抽出し易く、かつ、二次微分値の波形が安定するが、冷凍食肉表面の反射率は低いことを考慮して25点を採用した。

図2は、新規に導入したプリントアシスト用顕微システムを用いたESCの試作モニター概要である。プリントアシスト用に長焦点の対物レンズを組み込み、縦方向(Z方向)に μm オーダーで半自動的に焦点を合わせる半自動焦点制御部がある。ESCの付着・埋込み状態を正確に把握し、試作したサンプル内のESC形状を確認することは、ESC候補物質の存在領域と非存在領域の二次微分値から、両者の識別閾値を決定する際に重要である。このシステムは、ひとの視野観察によって得られるサンプル表面の

Z 方向の最深部と際頂部を設定することで、Z 方向に複数の焦点位置を設定して画像を複数枚取得し、その後の画像処理により、観測領域の全面に焦点の合った合成画像を作成可能である。これにより、**図 3** の例のように、試作した ESC 付きサンプル表面における ESC の存在領域および非存在領域の境界を確認することができた。**図 3** は、1 枚当たり横×縦のサイズが約 2,133 μm ×約 1,600 μm (2.133mm×1.600mm) の画像 15 枚より構成した合成画像である。これは ESC 付きサンプルの付着・埋込状況を説明するために合成した画像であるが、実際の ESC 付着 (埋込み) 位置確認では、**図 4** に示す、マイクロメーター付き台座 (XY 軸移動読み取り精度 1 μm) 上に ESC 付きサンプルを載せて X 軸と Y 軸をマニュアル移動させながら、1 画像ずつの画像より、ESC 存在領域と非存在領域の境界位置を確認した。

図 5 は、本研究で行ったラインスキャン (Line Scanning=LS) による、試行 ESC プリント法の種類である。このうち、プリンター法では、予備実験によって圧力制御式ディスペンサーでの点プリントを試みたが、ESC 候補物質を用いた液体の粘度が高ことから、ESC の形状制御が難しいことが明らかとなった。このため、これ以外の試行プリント法について述べる。

2. 試行 ESC 候補物質プリント法

図 6 は、微小領域同定ステージ上に載せた ESC 候補物質付きサンプルを、ラインスキャンする方法の模式図である。このラインスキャン方法は、以下に述べる 1)~6) の ESC プリント法で共通する、ESC 付きサンプル表面のラインスキャン方法である。近赤外顕微鏡の測定範囲は、前述のとおり、1 区画縦横 1,000 μm で、これを、X 軸方法に 1,000 μm ずつ正確に移動させながら近赤外スペクトルを取得している。ESC 候補物質のプリント部は ESC プリント時で直径約 3mm としているが、プリントしたサンプルは冷凍食肉基材を完全凍結させるため、再凍結している。プリント時は直径 3mm の円形プリントであっても、再凍結後に取り出

した試料は、顕微鏡視野の単位領域の端に合うケースは少なく、**図 6** の A) のように複数のスキャン領域に一部がはみ出す場合や、B) のようにプリント部が収縮しているケースもあった。

ESC 候補物質をプリントする場合、冷凍食肉の赤身の部分にプリントする場合と、脂肪部分にプリントする場合のケースを検討した。**図 5** の各種試行プリント法うち、1) 表面塗布法から、5) のオイルカバー法までが冷凍食肉の赤身の部分に対するプリント法で、6) が冷凍食肉の脂肪部分に対するプリント法である。以下各プリント法に個別の部分について説明する。

1) 表面塗布法

このプリント法では、厚さ 0.5mm のテンプレートに開けた直径 3mm の円形穴に、6 種の食品添加物それぞれを、冷凍食肉 3 種 (牛肉、豚肉、鶏肉) の赤身表面に塗布し、ラインスキャンを行った。

2) 保護シート法

このプリント法では、水分浸透の緩衝材としてトリスメチルプロピルセロースを主成分とする植物製カプセル素材 (A 社) を 3mm 角に切り取り、ESC 候補物質と冷凍食肉基材との間に挟みこんで、食肉部分の水分により植物製カプセル素材と ESC 候補物質および食肉表面とが密着した段階で再凍結したものについてラインスキャンを行った。ESC 候補物質によっては、水分浸透により、スペクトルの高波長域 (およそ 2,000nm から 2,500nm)、近赤外域に隣接する部分のスペクトルに影響を及ぼすことから、その影響を緩衝する方法として設定した。

3) マイクロインジェクション法

このプリント法では、工芸品の加工に用いるアートドリルによって、冷凍食肉サンプルの中心部に直径 3mm、深さ 3mm で窪みを彫り、その中に食品添加物を埋込み、再凍結させてラインスキャンを行った。

4) カモフラージュ法

このプリント法は、ESC 候補物質に市販の赤色系食用色素 (B 社) を色調のカモフラージュ材料として加える方法である。赤色系食用色素を用いたプリント法は、供試し

た冷凍食肉の赤身部分に合わせ混合割合を数水準検討した。その結果として、赤系食用色素とESC候補物質を、冷凍牛肉の場合は10%対90%、冷凍豚肉の場合は0.1%対99.9%で混合したものを、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結ののち、ラインスキャンを行った。

ただし、冷凍鶏肉の場合は赤身の色は非常に薄いので、このプリント法は行っていない。

5) オイルカバー法

このプリント法は、冷凍食肉の表層氷の解凍によるESC候補物質へのスペクトルへの影響を抑制する目的で設定したもので、食用オイルでESC候補物質を表面カバーするプリント法である。予備実験により、菜種油、ごま油、オリーブオイルを測定し、ESC候補物質の検出波長との重複(オーバーラップ)のないオイルとして、オリーブオイルをカバーオイルとして選んだ。

マイクロインジェクション法でESC候補物質を冷凍食肉に埋め込んだのち、ESC候補物質の表面にオリーブオイルを塗布し、再凍結ののち、ラインスキャンを行った。

6) 脂肪内埋込み法

このプリント法は、各冷凍食肉の脂肪部分にESC候補物質を埋め込んでプリントする手法で、対象とするプリント領域が赤身ではない点以外は、マイクロインジェクション法と同じ手法で試料を作成しラインスキャンを行った。

3. 簡易図形の二次元スキャンとその二次微分分布

ここではラインスキャンの成績の良かったL-酒石酸水素カリウムをESC候補物質として使い、冷凍食肉3種の表面に直径3mmの円形図形をプリントし、微小位置同定ステージをX軸とY軸の両軸で駆動させて二次元スキャンを行った。

埋込み法で冷凍食肉3種の中心部分に、直径3mmのESC候補物質をプリントし、中心部からX軸およびY軸双方へそれぞれ±

2.5mmの範囲を二次元スキャンし、近赤外スペクトルを取得した。

図7にESC埋込み冷凍食肉を、二次元スキャンした際のスキャン順序を示す。スキャン総ポイント数は121点で、ESC候補物質の埋込み中心部を初期位置として、Y軸0mm位置の横一線のみ、中心位置から右および左にスキャンするほかは、12番以降はY軸0mmの位置から上下にそれぞれポイントスキャンを時計回りで行った。1点につき近赤外スペクトルを32回計測して平均値をその点のスペクトルとしている。ラインスキャンの場合に比較して、二次元スキャンでは飛躍的に測定点数が増える。このため、冷凍状態でのスペクトルをできる限り測定できるよう、中心部から周辺に向かう順序とした。

また、他の図形での二次元スキャンの状況を確認するため、同じくL-酒石酸水素カリウムをESC候補物質に使い、埋込み法で冷凍牛肉に楕円形(短径約3mm×長径約5mm)でプリントしたサンプルの二次元スキャンを行った。楕円形の場合は、X軸方向は中心をゼロとして+3mmから-4mm、Y軸方向は、同+1.5mm~-2mmの範囲(総ポイント数112点)についてスキャンした。

4. (次年度研究に向けた先行研究)

ESC候補物質によるコードデザインの作成とそのスキャン認識

近赤外反射二次微分値を利用したESC存在領域の検出方法を応用して、次年度(平成26年度)に取り組む予定のESCコードデザインの一部を先行実施した。

図8は、その概要を示した模式図である。図中の左側は、バーコード状にESC候補物質を配置し、その中心部分の特定点に品質指紋点という、バーコード部分とは異なるESC候補物質を配置した点部分があるデザインである。また、図中の右側は、4点にESC候補物質を配置し、その交点に別のESC候補物質を配置するデザインである。この他に、品質指紋点以外の部分に、他の物質を、デザイン時とは異なる位置に付けた場合を想定して、紫色で表示される位置に、

4点の○(青色)や、品質指紋点(赤色)とは異なる物質を配置した。

その目的は、ESC候補物質で作成する本来のデザインと、それが示す特定位置に品質指紋が検出されるかによってESCのコピーを防止することである。

本年度は先行研究として、二次微分分布の段階まで実施し、近赤外によるスキャン波長を変えることで、バーコード部、品質指紋点を検出されること、および偽物質が検出されないこと、の技術的な可能性を確認した。

(倫理面への配慮)
該当せず。

C. 研究結果

以下、特にESC候補物質の種類をごとに分類して結果を示す。

1) 表面塗布法

1-1) L-アスコルビン酸

図9～図11に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉の赤身に表面塗布法でL-アスコルビン酸をESC候補物質としてプリントしたサンプルのラインスキャン結果を示す。赤枠で囲った黄色の領域がESCプリント領域である。L-アスコルビン酸の検出波長は、表1(昨年度報告書より再掲)に一覧するいくつかのバンド(波長)があるが、牛肉および豚肉については識別優良バンドとして1,459nmを利用した。鶏肉の場合は一覧した識別バンドの中で優良とされるバンドはないため、同じく1,459nmを利用した。図中の縦軸は二次微分値、横軸はスキャン位置を表している。縦軸表示のE-XX表示は、10を底とするべき乗、 10^{-XX} を示す(以降、同様)。二次微分値は、いずれの冷凍食肉についても、ESCのプリント領域で $3 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ オーダーの高いプラスの値を示し、ESCの非存在領域とは明らかに異なっており、識別できている。

1-2) L-酒石酸水素カリウム

図12～図14に、L-酒石酸水素カリウムをESC候補物質として表面塗布法でプ

リントしたサンプルのラインスキャン結果を示す。L-酒石酸水素カリウムの場合は、スキャン波長は識別優良バンドの2,385nmを用いた。鶏肉も2,385nmを利用した。その結果、冷凍牛肉と鶏肉とで、ESCのプリント部の二次微分値が高くなり、一方でESCの非存在域ではほぼゼロに等しい小さな値を示し、鮮明な識別が可能であることが明らかとなった。

1-3) リン酸一水素カルシウム

図15～図17に、リン酸一水素カルシウムをESC候補物質として表面塗布法でプリントしたサンプルのラインスキャン結果を示す。スキャン波長は、牛肉と豚肉で1,955nm、鶏肉で1932nmを用いたリン酸一水素カルシウムの場合、L-酒石酸水素カリウムと比較し、反射スペクトルの二次微分値が低く、 $2.0 \times 10^{-2} \sim 4.5 \times 10^{-2}$ 程度であった。しかし、ESCのプリント部と非存在域との識別はできている。

1-4) クエン酸

図18～図20に、クエン酸をESC候補物質として表面塗布法でプリントしたサンプルのラインスキャン結果を示す。スキャン波長には、牛肉で2,283nm、豚肉で2,402nm、鶏肉で1,680nmを用いた。クエン酸は、冷凍肉にプリントしたあとの再冷凍の際に溶解する部分があり、二次微分値計測の結果でも、不安定な値を示した。

1-5) D-グルコース

図21～図23に、D-グルコースをESC候補物質として表面塗布法でプリントしたサンプルのラインスキャン結果を示す。スキャン波長は、3種の冷凍食肉ともに、2,279nmを用いた。冷凍豚肉と冷凍鶏肉ではESCの存在域と非存在域の境界での値が明瞭に分かれたが、冷凍牛肉の場合は二次微分値も最大で 2.5×10^{-2} と低く、ESC存在領域の境界域が少し不明瞭になった。

1-6) 果糖

図24～図26に、果糖をESC候補物質