

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、冷凍牛肉が2,244nm、豚肉と鶏肉が2,279nmである。果糖の場合、冷凍牛肉では二次微分値が高く識別し易い。冷凍豚肉の場合もESCプリント領域と非存在域とで二次微分値に差はあり、境界域を識別できるものの、信号強度は弱い。鶏肉の場合は、二次微分値の変動があった。果糖は水に溶けやすいことから、測定中のわずかな表面水分を吸着した影響が出ているものと推察する。

#### 1-7) 表面塗布法における識別閾値候補値

以上の結果から、表面塗布法におけるESCプリント部(存在域)と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。ESC存在域での二次微分値最小値と、非存在域二次微分値の最大値の中点を識別候補値とした。表2～表4に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値によるESCプリント部の識別候補閾値を示す。

### 2) 保護シート法

#### 2-1) L-アスコルビン酸

図27～図29に、L-アスコルビン酸をESC候補物質として保護シート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、3種の冷凍食肉についていずれも1,459nmを用いた。冷凍牛肉は、L-アスコルビン酸をプリントした6～7の地点でいずれも二次微分値がよく立ち上がり、非存在域(冷凍牛肉表面)との境界を明瞭に識別可能である。冷凍豚肉も同様に、二次微分値は高いが、8の端点で一部検出できていない。しかし、1,459nmで検出された二次微分値の値は高く、保護シート法での利用は可能と考える。冷凍鶏肉の場合は、反射光に含まれる二次微分値の値が低い。冷凍鶏肉表面との差はあるが、識別力は弱い。

#### 2-2) L-酒石酸水素カリウム

図30～図32に、L-酒石酸水素カリウ

ムをESC候補物質として保護シート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、いずれの冷凍食肉の場合も2,385nmを用いた。L-酒石酸水素カリウムの二次微分値は、冷凍牛肉と冷凍豚肉のいずれも、その存在域で非常に高くなり、非存在域との識別が容易である。また、反射光の弱い鶏肉の場合でも、非存在域がほぼゼロの値であることから、二次微分値が低くても識別が可能であることが分かる。

#### 2-3) リン酸一水素カルシウム

図33～図35に、リン酸一水素カルシウムをESC候補物質として保護シート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、冷凍牛肉と冷凍豚肉で1,955nm、冷凍鶏肉で1,932nmを用いた。反射光の二次微分値そのものはいずれもESCの存在域で高いが、非存在域(冷凍食肉表面)にも若干の反射があるため、識別閾値は少し高くなる可能性がある。冷凍鶏肉の場合は、二次微分値は低いものの、1,932nmにおいては冷凍鶏肉そのものの二次微分値が低いことから、識別は可能と考える。

#### 2-4) クエン酸

図36～図38に、クエン酸をESC候補物質として保護シート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、冷凍牛肉で2,283nm、冷凍豚肉で2,402nm、冷凍鶏肉で1,680nmを用いた。クエン酸の場合、保護シートの植物性カプセルを溶かし、3種の冷凍食肉ともに、識別波長でのESC存在域と非存在域との識別が困難であった。

#### 2-5) D-グルコース

図39～図41に、D-グルコースをESC候補物質として保護シート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。冷凍鶏肉については、ESC存在域で二次微分値が高く、識別可能

である。冷凍牛肉の場合は二次微分値が低く、D-グルコースの波形が不明瞭になっていた。このため、後述する ESC 存在領域を識別する二次微分値の候補閾値は小さくなった。一方、豚肉のスキャン結果では、2,279nm でマイナスの値となった。原因として考えられるのは、測定時の温度変動によるスペクトルシフトである。

## 2-6) 果糖

図 4 2 ~ 図 4 4 に、D-グルコースを ESC 候補物質として保護シート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、冷凍牛肉で 2,244nm、冷凍豚肉と冷凍鶏肉で 1,682nm を用いた。果糖は溶解性が高いため、測定中のわずかな表面水分を吸着した影響が出ているものと推察する。

## 2-7) 保護シート法における識別閾値候補値

以上の結果から、保護シート法における ESC プリント部 (存在域) と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。表 5 ~ 表 7 に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値による ESC プリント部の識別候補閾値を示す。

## 3) マイクロインジェクション法

### 3-1) L-アスコルビン酸

図 4 5 ~ 図 4 7 に、L-アスコルビン酸を ESC 候補物質として、マイクロインジェクション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 1,459nm を用いた。どの冷凍食肉についても、二次微分値のピークは低いが、冷凍牛肉と冷凍豚肉については、冷凍食肉表面の二次微分がほぼゼロに使用のため、ESC プリント域と非存在域との識別は可能である。

### 3-2) L-酒石酸水素カリウム

図 4 8 ~ 図 5 0 に、L-酒石酸水素カリウムを ESC 候補物質として、マイクロインジェクション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 2,385nm を用いた。L-酒石酸水素カリウムは、他のプリント法の結果と同様に二次微分値が高くなるため、どの冷凍食肉についても ESC プリント部の中央付近は特に検出し易い。

### 3-3) リン酸一水素カルシウム

図 5 1 ~ 図 5 3 に、リン酸一水素カルシウムを ESC 候補物質として、マイクロインジェクション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、冷凍牛肉と冷凍豚肉で 1,955nm、冷凍鶏肉で 1,932nm を用いた。冷凍豚肉と冷凍鶏肉では、いずれも二次微分値は  $10^{-2}$  オーダー以上で、境界領域の識別は容易である。一方、冷凍牛肉の場合では、二次微分値は 1 オーダー低い値となり、冷凍牛肉表面の 1,955nm での二次微分値との差が大きくないため、境界域の設定値によっては識別が難しい場合もある。

### 3-4) クエン酸

図 5 4 ~ 図 5 6 に、クエン酸を ESC 候補物質として、マイクロインジェクション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。今回のマイクロインジェクション法の場合、3mm 深さでクエン酸を埋込みプリントしたことによって、他の表面プリント法の場合では消失していたクエン酸の二次微分値が、中心部付近で  $10^{-3}$  オーダーに維持された。このため、中心部に限れば検出は可能であるが、境界域での閾値は高く設定することが難しい。

### 3-5) D-グルコース

図 5 7 ~ 図 5 9 に、D-グルコースを ESC 候補物質として、マイクロインジェクション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。いずれの冷凍食肉の場合も、中央付近の二次微分値は高いが、プリント部と非存在域との境界では二次微分値が急激に下がっており、冷凍牛肉以外は境界域があいまいになる可能性がある。



### 3-6) 果糖

図60～図62に、果糖をESC候補物質として、マイクロインジェクション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、冷凍牛肉で2,244nm、冷凍豚肉と冷凍鶏肉で1,682nmを用いた。果糖の場合も、マイクロインジェクション法では、再冷凍後に残存するため、プリント部と非存在域との境界を判定できるものとする。

### 3-7) マイクロインジェクション法

#### における識別閾値候補値

以上の結果から、マイクロインジェクション法におけるESCプリント部(存在域)と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。表8～表10に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値によるESCプリント部の識別閾値候補値を示す。

### 4) カモフラージュ法

冷凍鶏肉に対しては、カモフラージュ法を用いていないため、以降のESC候補物質についてもターゲットとなる冷凍食肉は冷凍牛肉と冷凍豚肉となる。

#### 4-1) L-アスコルビン酸

図63～図64に、L-アスコルビン酸をESC候補物質として、カモフラージュ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、冷凍牛肉および冷凍豚肉ともに1,459nmを用いた。L-アスコルビン酸は、どちらの冷凍食肉についてもESCプリント部と非存在域との境界での二次微分値は高く、領域識別の閾値は高く設定可能である。

#### 4-2) L-酒石酸水素カリウム

図65～図66に、L-酒石酸水素カリウムをESC候補物質として、カモフラージュ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。スキャン波長はどちらの冷凍食肉についても2,385nmを用いた。L-酒石

酸水素カリウムの場合は、前項のL-アスコルビン酸よりもさらに二次微分値が高くなる傾向がある。L-酒石酸水素カリウムは水に対する溶解度がL-アスコルビン酸よりも低いことから、冷蔵条件の変動による冷凍食肉の氷解の影響を受けにくく、残存し易いことも影響しているものと推定する。このため、ESC候補物質としてL-酒石酸水素カリウムを選択する場合は、他の候補物質よりも境界領域の識別閾値を高く設定し易く、識別精度が上がるものとする。

#### 4-3) リン酸一水素カルシウム

図67～図68に、リン酸一水素カルシウムをESC候補物質として、カモフラージュ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、冷凍牛肉で1,955nm、冷凍豚肉で1,932nmを用いた。カモフラージュ法は赤色色素が混合されているほかは、基本的にマイクロインジェクション法とほぼ同じ傾向を示した。二次微分値も高く、L-酒石酸水素カリウムと同様に境界域の閾値を高く設定可能である。

#### 4-4) クエン酸

図69～図70に、クエン酸をESC候補物質として、カモフラージュ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、冷凍牛肉、冷凍豚肉ともに1,680nmを用いた。冷凍牛肉の場合は二次微分値が高いが、冷凍豚肉は1オーダー低い値となった。クエン酸に混合した赤色食用色素単体の二次微分測定では、1,680nmに食用色素は波形ピークをもたないため、混合色素の混合量による影響はないものと思われるが、クエン酸と赤色色素とが化学結合した場合の、1,680nmでの二次微分値への影響は現段階では調査していないため、原因は不明である。

#### 4-5) D-グルコース

図71～図72に、D-グルコースをESC候補物質として、カモフラージュ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、どちらの冷凍食肉に

ついても 2, 279nm を用いた。冷凍牛肉および冷凍豚肉のどちらについても、赤色食用色素を混合した EPS 候補物質のプリント部は高い二次微分値を示し、プリント部と非存在域との境界での値も  $10^{-2}$  以上あり、境界識別が可能である。

#### 4-6) 果糖

図 7 3 ~ 図 7 4 に、果糖を ESC 候補物質として、カモフラージュ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、冷凍牛肉で 2, 244nm、冷凍豚肉で 1, 682nm を用いた。冷凍牛肉の場合は、果糖の存在領域での二次微分値が低く、領域境界の閾値は低く設定せざるを得ない。このため、境界域の検出は難しくなる。

#### 4-7) カモフラージュ法における識別閾値候補値

以上の結果から、カモフラージュ法における ESC プリント部 (存在域) と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。表 1 1 ~ 表 1 2 に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値による ESC プリント部の識別候補閾値を示す。

### 5) オリーブオイル法 (オイルカバー法)

#### 5-1) L-アスコルビン酸

図 7 5 ~ 図 7 7 に、L-アスコルビン酸を ESC 候補物質として、オリーブオイル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 1, 459nm を用いた。二次微分値の最大値は、冷凍牛肉で  $5.5 \times 10^{-3}$ 、冷凍豚肉で  $4.4 \times 10^{-3}$ 、冷凍鶏肉で  $2.0 \times 10^{-3}$  と、非プリント領域に比較して高い値を示すため、プリント中心部の識別はし易いが、冷凍豚肉以外は境界域での二次微分減衰が大きいいため、境界候補閾値は  $10^{-4}$  オーダーとなった。

#### 5-2) L-酒石酸水素カリウム

図 7 8 ~ 図 8 0 に、L-酒石酸水素カリウムを ESC 候補物質として、オリーブオイル

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。スキャン波長はいずれの冷凍食肉に対しても 2, 385nm を用いた。オリーブオイルでカバーした L-酒石酸水素カリウムによる ESC の場合は、プリント領域中心部から離れるにしたがって、二次微分値が急激に減衰した。特に鶏肉の場合は非プリント域 (冷凍食肉表面) との差が全くみられないほどであり、L-酒石酸水素カリウムとオリーブオイル成分との混合体によって生じる新しい結合による吸収などが疑われる。

#### 5-3) リン酸一水素カルシウム

図 8 1 ~ 図 8 3 に、リン酸一水素カルシウムを ESC 候補物質として、オリーブオイル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、冷凍牛肉と冷凍豚肉で 1, 955nm、冷凍鶏肉で 1, 932nm を用いた。冷凍牛肉と冷凍豚肉の反射光は相当に減衰しており、二次微分値上も、境界領域では ESC 非存在領域との差がみられない。オリーブオイル単体のスペクトル二次微分の測定結果では、1, 955nm および 1, 932nm のいずれのバンドにも波形重複するスペクトルは得られなかったことから、リン酸一水素カルシウムとオリーブオイル成分の会合による新しい結合による吸収などが疑われる。

#### 5-4) クエン酸

図 8 4 ~ 図 8 6 に、クエン酸を ESC 候補物質として、オリーブオイル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、冷凍牛肉で 2, 283nm、冷凍豚肉と冷凍鶏肉で 1, 680nm を用いた。いずれの冷凍食肉についても、二次微分値は境界域で  $10^{-4}$  以下となっており、境界域の識別に必要な閾値の設定は相当低くなるため実用的でない。

#### 5-5) D-グルコース

図 8 7 ~ 図 8 9 に、D-グルコースを ESC 候補物質として、オリーブオイル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、いずれの冷凍食肉についても 2, 279nm を用いた。試行したプリント法のなかで、D-グルコースは、果糖の場合と共に、オリーブオイル法での二次微分値が非常に不安定であり、実用的でない。

#### 5-6) 果糖

図 9 0 ~ 図 9 2 に、D-グルコースを ESC 候補物質として、オリーブオイル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、冷凍牛肉と冷凍鶏肉で 2, 244nm、冷凍豚肉で 1, 682nm を用いた。いずれの冷凍食肉に対してもプリント部の二次微分値は低く、非存在領域との境界を識別する閾値の設定は困難で実用的でない。

#### 5-7) オリーブオイル法における識別閾値候補値

以上の結果から、オリーブオイル法における ESC プリント部 (存在域) と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。表 1 3 ~ 表 1 5 に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値による ESC プリント部の識別候補閾値を示す。

### 6) 脂肪内埋込み法

1) ~ 5) に試みた ESC のプリント法は、主として冷凍食肉の赤身の部分に対するものであった。この項では、冷凍食肉の脂肪部にマイクロインジェクション法と同じ手法で ESC 候補物質を埋め込んだサンプルについて、その結果を述べる。

保存温度の上昇によって、冷凍状態から解凍となった場合には、冷凍食肉の赤身に含まれる氷の解凍によって水分溶出が生じるが、その場合、ESC 候補物質によってはその反射分光特性が低下するものもある。脂肪部分には、赤身部分のような水分は含まれてはいないことから、脂肪部分に ESC 候補物質をプリントする方法は有効であると考えられる。以下、ESC 候補物質ごとにその結果を示す。

#### 6-1) L-アスコルビン酸

図 9 3 ~ 図 9 5 に、L-アスコルビン酸を冷凍食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、3種の冷凍食肉ともに 1, 459nm を用いた。脂肪部にプリントした場合、L-アスコルビン酸の反射光二次微分値は  $10^{-2}$  オーダーの、高い感度をもつ。図上では、プリント部と非存在域との境界で、二次微分値の値が急減するが、その大きさは、赤身の場合に比較して、相対的に高いため、識別境界の閾値は設定しやすい。

#### 6-2) L-酒石酸水素カリウム

図 9 6 ~ 図 9 8 に、L-酒石酸水素カリウムを冷凍食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、3種の冷凍食肉ともに 2, 385nm を用いた。L-酒石酸水素カリウムは反射率が高く、識別波長での二次微分値もまた非常に高い。いずれの冷凍肉についても有望な ESC 候補物質と考えられ、閾値による ESC プリント部と非存在域との識別は容易である。

#### 6-3) リン酸一水素カルシウム

図 9 9 ~ 図 1 0 1 に、リン酸一水素カルシウムを冷凍食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、冷凍牛肉と冷凍豚肉で 1, 955nm、冷凍鶏肉で 1, 932nm を用いた。冷凍牛肉および冷凍豚肉の場合は、二次微分ピーク値も  $10^{-3}$  オーダーであり、ESC プリント部の位置は識別可能であるが、非存在域との境界閾値は低くなる。一方、冷凍鶏肉の場合の 1, 932nm の場合、リン酸一水素カルシウムの二次微分値が低く、脂肪部分との識別が困難になっている。

#### 6-4) クエン酸

図 1 0 2 ~ 図 1 0 4 に、クエン酸を冷凍

食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、冷凍牛肉と冷凍鶏肉で2,283nm、冷凍豚肉で2,402nmを用いた。脂肪部分でのクエン酸は比較的安定しており、中心部の二次微分値ピークは冷凍牛肉と冷凍豚肉の場合で $10^{-2}$ オーダーと高く、ESCプリント部を、冷凍肉表面と識別することが可能であり、非存在域との境界閾値を設定できる。冷凍鶏肉についても、境界域の二次微分値は $10^{-3}$ オーダーで、非存在域とは数値的に相当に異なるため、同様に境界部分の識別が可能と考える。

#### 6-5) D-グルコース

図105～図107に、D-グルコースを冷凍食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、3種の冷凍食肉のいずれについても2,279nmを用いた。いずれの冷凍食肉についても、中心部の二次微分値は $10^{-2}$ オーダーあり、ESCプリント部の存在をスキャンによって確認可能である。冷凍豚肉については、非存在域との境界近くにおいても二次微分値が高く、プリント部を広く検出できるが、冷凍牛肉と冷凍鶏肉の場合は境界域で二次微分値が急減しており、プリント部を広くするなどの工夫が必要と考える。

#### 6-6) 果糖

図108～図110に、果糖を冷凍食肉の脂肪部分に、マイクロインジェクション法と同じ方法で埋め込み、再凍結させたサンプルをラインスキャンした結果を示す。スキャン波長は、3種の冷凍食肉いずれについても1,682nmを用いた。D-グルコースの場合と同様に、果糖は豚肉脂肪部で再凍後もプリント域で残存し、非存在域との境界付近でも二次微分値が高く検出された。一方、冷凍牛肉と冷凍鶏肉の場合は、プリント部中心付近では二次微分値が高くなるものの、プリント部周辺では急減し、境界

領域が曖昧になる可能性がある。

#### 6-7) 脂肪内埋込み法における識別閾値候補値

以上の結果から、脂肪内埋込み法におけるESCプリント部(存在域)と非存在域とを識別する二次微分値の閾値候補値を算出した。表16～表18に、それぞれ冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉における二次微分値によるESCプリント部の識別候補閾値を示す。

#### 3. 簡易図形の二次元スキャンとその二次微分分布

図111は、冷凍牛肉に対して、マイクロインジェクション法によってL-酒石酸水素カリウムをプリントし再凍後、これを、L-酒石酸水素カリウムの識別波長2,385nmでXY軸二次元スキャンした結果である。図中の左にある図は、2,385nmで読み込んだデータをもとに、その二次微分値を、XY平面に対してZ軸方向にプロットした二次元分布である。この二次元分布をもとに、マイクロインジェクション法で明らかにした、「二次微分値による識別候補閾値」を用いて、その値以上の部分を「1 (ESCプリント領域)」と、「0 (ESC非存在領域)」とに識別判定したものが、同図の右にある表形式の図である。実際のプリント形状である、円形に近い識別結果を得ている。

同様に、図112は、冷凍豚肉に対して、マイクロインジェクション法によってL-酒石酸水素カリウムをプリントし再凍後、これを、L-酒石酸水素カリウムの識別波長2,385nmでXY軸二次元スキャンした結果である。二次微分値分布そのものは、プリント領域の部分ごとに変わるが、これを冷凍牛肉の場合と同じく、L-酒石酸水素カリウムの、二次微分値による識別候補閾値によって部分ごとに、1 (ESCプリント領域)と0 (ESC非存在領域)とに判定を行うと、図中の右のような結果を得ており、ESCプリント領域と非存在領域とを識別できていることが分かる。

さらに図113は、L-酒石酸水素カリウムをESC候補物質として用いて行った結果



である。この試料では円形よりも楕円に近い結果になっているが、非存在領域との識別は有効である。

図114は、L-酒石酸水素カリウムを、形状サイズの異なる楕円径にプリントした場合の、同じ処理による結果である。L-酒石酸水素カリウムは、二次微分値分布を見ても分かるとおおり、プリントしていない部分との数値的な対比が明瞭である。したがって、同図の下にある判定結果でも、L-酒石酸水素カリウムの楕円プリント形状を精度よく再現できている。

#### 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

図115は、L-アスコルビン酸とL-酒石酸を、それぞれコード部のメインと品質指紋点の位置に、そしてD-グルコースを偽のコード部として、品質指紋点以外の位置に配置した図である。この配置にもとづき、それぞれの物質をマイクロインジェクション法により、冷凍牛肉の表面に埋込み、コード部とその周辺域について、図中の総数372点をXY二次元でスキャンした。

図116は、L-アスコルビン酸の識別候補波長1,459nmでスキャンした結果(二次微分値分布)である。L-アスコルビン酸をプリントした位置のうち、1箇所のみ二次微分値が低くなったが、この点についてはマイクロインジェクション時にL-アスコルビン酸が入り切れなかった点である。バーコード状に配置した、ESC 候補物質のL-アスコルビン酸を検出できるとともに、それ以外の「L-酒石酸水素カリウム」「D-グルコース」および「冷凍食肉表面」を検出しないようにできている。

また図117は、今度はL-酒石酸水素カリウムの検出波長の一つ、2,107nmでスキャンした結果(二次微分値分布)である。複数のESCを使用しそれらを独立して検出するためには別の検出波長を用いる必要があるため、ラインスキャンで使っていた2,385nmとは異なる識別波長を用いている。スキャンの結果、指紋点としてデザインし

た、L-酒石酸水素カリウムの部分のみが浮き出て検出され、その他の、「L-アスコルビン酸をプリントした部分」、偽コード物質としての「D-グルコース」および「冷凍食肉表面」を検出しないようにすることができた。

図118は、反対に、コード部のメイン(図中の青色)にL-酒石酸水素カリウムを用い、品質指紋点(図中の赤色)にL-アスコルビン酸、偽のコード部物質としてリン酸一水素カルシウムを配置した図である。この配置にもとづき、マイクロインジェクション法によりそれぞれの物質を冷凍牛肉表面に埋込み、図中の番号順にXY二次元スキャンを行った。

図119は、L-酒石酸水素カリウムの識別候補波長の中から、他の物質との重複のない2,107nmでスキャンした結果(二次微分値分布)である。計画した十字を構成する図118の青色の点で二次微分値が高く検出されると同時に、その他の、「L-アスコルビン酸」、偽コード物質としての「リン酸一水素カルシウム」を検出しないようにできている。

図120は、品質指紋点の材料として用いた、L-アスコルビン酸の識別波長の中から、1,459nmで同じ面をスキャンした結果(二次微分値分布)である。十字を構成している「L-酒石酸水素カリウム」や、偽コード物質としての「リン酸一水素カルシウム」および「冷凍牛肉表面」は検出しないようにできている。

以上、先行して行った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は、二次微分分布の段階でも十分にその識別力があることがわかり、今後の発展研究によりコード有効性を高めることができるものと考えられる。

#### D. 考察

輸入冷凍食品のすり替えを防止し、国民の食の安全・安心に応える新しい食品管理手法の開発を目指し、食品添加物を利用した食用ステルスコード(ESC)について研究した。研究初年度(平成24年度)では、ESCの候補となるコード物質(食品添加物)を識

別するための固有波長を明らかにした。

そこで本年度は、ターゲット冷凍食肉(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得ることができた。

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を総合すれば、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と考えられる。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る。

ESC候補素材の食品添加物の中では、1)酒石酸水素カリウムと、2)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。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のではないかと推察する。L-アスコルビン酸は、一般にはビタミンCとして知られる物質であり、ESC候補物質として冷凍食肉にプリントしたとしても、国民の理解を得られやすい点で有用であろう。

本研究では、上記の応用事例として、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と推察できる。

## E. 結論

ESC候補物質のプリント法として有望な方法はマイクロインジェクション法である。また、ESCを埋め込む部位は、水分の影響を受けにくい脂肪部分が望ましい。冷凍食肉の赤身部分にプリントする場合は、赤身部分との色調を調整する食用色素を混合利用する方法を採れば、識別に大きな影響を及ぼすことなくESC領域を特定できる。現在までに利用したESC候補物質のなかでは、L-酒石酸水素カリウムおよびL-アスコルビン酸が識別に適した物質である。

### (今後の課題)

今年度のプリントでは、実用上予想される、プリントしたESC候補物質の表面の汚れや、保存状態が変化した場合の、スペクトルへの影響については検討していない。今後、こうした使用条件の変化に対するコードの頑健性について検討する必要がある。

ESC候補物質の選択範囲を広げるため、水分溶解度の低い食品添加物の中から新しい候補物質を増やすことも検討すべきである。

また、現在は測定域全体の二次微分値を得るのに、顕微鏡で測定可能な1点を、XYステージ動作によって多点観測して全体像をマッピングしている。実用上の観点からは、ESCプリント域全体を一括して同時分析できることが望ましい。例えば実体顕微鏡程度の視野をもつ近赤外カメラを利用すれば、一度に320ドット×160ドットなどの範囲1点1点(1画像素子ごと)での近赤外スペクトルを一括同時に測定して処理することが可能となり、短時間での食用ステルスコード判定が行えるであろう。この点についてはハードメーカーとの協力が必要である。

### (参考文献)

- 1)新山陽子(2010):解説 食品トレーリイ[がドライン改訂第2版対応]—がドラインの考え方/コード体系、ユビキタス、国際動向/導入事例—、昭和堂。
- 2)新山陽子(2004):食品安全システムの実



踐理論(初版第1刷)、昭和堂。

**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

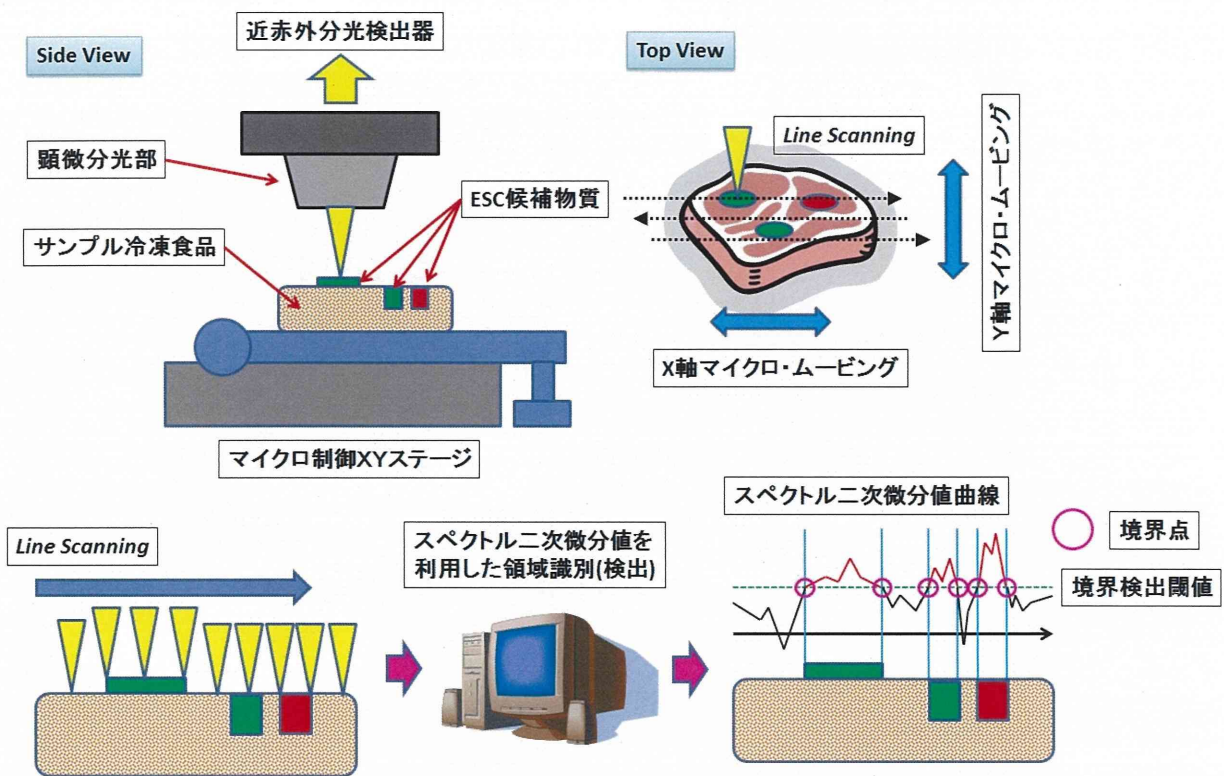


図1 ESC領域識別(検出)法の概要