

201426003A
201426003B

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26年度 総括研究報告書

平成24年度～26年度 総合研究報告書

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27(2015)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26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27(2015)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	5
D. 考察	18
E. 結論	18
F. 健康危険情報	19
G. 研究発表	19
H. 知的財産権の出願・登録状況	19
図および表	20

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、ESC 候補物質ごとに決定した識別固有波長での近赤外二次微分値情報を利用して、ESC コードの読み取り（解読）を試みた。ESC 候補物質として9種の食品添加物を利用して、4パターンのデザイン化コードを試作し、それぞれのパターンにつき、5通りの異なった ESC 候補物質を組み合わせた読み取り試験を行った。前年度までの試験と異なり、実際の運用を勘案して、プリントした ESC 候補物質によるデザイン化コードの表面を擦過し、ESC 候補物質の剥落も想定した上での読み取り評価を行った。前年度の研究結果を受け、デザイン化コードは脂肪部に限定した。

その結果、ターゲット冷凍品として用いた冷凍肉3種（冷凍牛肉、冷凍豚肉、冷凍鶏肉）それぞれについて、有効と考えられる2~4種の ESC 候補食品添加物を選び出した。

ただし、ESC コードを構成する一点一点までの正確な復元のためには、ESC コードを擦過から保護する必要がある。

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。

本事業研究は最終年度として、平成24年度および25年度に得た結果をもとに、ESCコードデザイン全体に対して光スキヤンを行い、実際の検出に近い形式でコードの読み取り(解読)を試み、デザイン読み取りに有望な候補物質とその組合せを調査した。

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コード追加候補物質のスペクトル・スキヤン

平成24年度から25年度までの研究において試験的に用いたESC候補物質のうち、コード物質として有用と考えられた、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を引き続き、ESCコード物質として用いた。

また、ESC候補物質の多様性を広げるため、新たに6種の食品添加物(カードラン(A)、カードラン(B)、クエン酸カルシウム四水和物、グルコン酸カルシウム一水和物、ラウリン酸、炭酸カルシウム)(いずれも食添仕様)をESC候補物質として追加した。これらは、前年度の結果から、カルシウム系が脂肪と色がよく似ていることと、冷凍肉の解凍時の水分溶出で流亡しにくい点から選び出した。カードラン(A)とカードラン(B)の違いは、カードラン(A)が粒経の細かいもの、カードラン(B)が粒経の大きいものである。カードラン(B)については、入手時の粒経がESCコードとして埋め込むには大きすぎ、冷凍肉の脂肪部に入らないため、乳鉢ですり潰したものを供試した。

これらの追加食品添加物の、冷凍食肉3種に対する固有識別波長を求めるため、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833.3nm~2,500nm(波数表示で12,000cm⁻¹~4,000cm⁻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)を組み込み、計測を行った。

2. ESC成分の変性状況の確認

ESCコード素材との結合(化学変性)により、ESC候補物質の近赤外スキヤンによる検出力を弱めることも考えられる。ESCをプリントしたあとの微量なESC成分の変性状況を確認することを目的として、ESC成分計測システムを用いて、プリント前のESC成分と、冷凍食肉にプリントし1時間経過した後のESC成分とで、スペクトル形状の変化があるか確認した。

ESC成分計測システムは、主として有機酸系の成分を測定するカラムを装備するUV-VIS検出器によるHPLC計測機器(日本分光)である。採取したESC物質を蒸留水に溶解可能な範囲で溶かして固形分を粗濾過後、濾液を0.45 μ mのメンブレンフィルターで再濾過したものから20 μ Lを注入した。使用カラムは、GL-C-610H-S(7.8mmI.D.×300mL)(日立ハイテック)、溶離液は過塩素酸水溶液、溶離液流量0.500mL/min、反応液はBTB(ブロモフェノール)溶液、反応液流量0.600mL、カラム温度60 $^{\circ}$ C、検出波長440nmでスペクトル波形を検出した。

供試したESC候補物質のすべてがこの計測システムで成分検出できるわけではないが、可能な範囲で、溶解成分のスペクトル比較で変性の程度を確認するにとどめた。

3. ESC候補物質の閾値分類の細分化

昨年度、様々なESCプリント方法を試した結果として、冷凍肉の場合は脂肪部分にプリントすることが望ましいことが明らかとなったことから、今年度は、3種の冷凍肉(牛肉、豚肉、鶏肉)の脂肪部分に対してESC候補物質9種を、埋め込み法によりプ

プリントした。従来、ESC 候補物質をプリントした部分 (ESC 存在域) と、プリントしていない部分 (ESC 非存在域) とを、近赤外二次微分で識別する際の閾値を決めるにあたり、ラインスキャンによるスペクトル取得を行ってきた。しかし、ラインスキャンによる方法では、前年度の測定結果を見ても、その閾値の値に幅があり、しかも、ESC 存在域と非存在域とを一つの閾値で分けていたため、ESC 候補物質によっては、閾値そのものを決定できない場合もあった。この点を改良するため、今年度の試験では、一つの ESC 候補物質に対して、1 ラインスキャンで数多くのデータを取得できるよう、X-Y ステージの機能を利用してジグザグにスキャンする測定方法を採用した。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に ESC 埋め込み脂肪部分を載せたあと、図 1 に示すようなジグザク経路で X-Y ステージをプログラム (シグマ光機、LightBase) で制御した。図中、食品添加物 (ESC 候補物質) の大きさは、横幅は図のとおり 3mm であるが、モードの関係で縦長 7mm に描写しているが、実際の縦長は 10mm である。測定の視野は、1,000 μm (1mm) 角で、①の脂肪表面からスタートし、X-Y ステージプログラムにより、1,000 μm ずつの移動で、②の境界近傍、ESC 候補物質の中心、もう一方の境界近傍、脂肪表面、の順に、一回のジグザクスキャンにつき、30 点の測定を行った。これにより、従来の単純な 1 ラインスキャンに比較し、6 倍のデータを取得することが可能となり、閾値決定データの増加を図った。

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：4 cm^{-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

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 Ver. 10.3, 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。

前年度の研究では、閾値の分類が 2 値分類であったが、今年度は多数のデータをもとに、同じ ESC 境界領域でも、ESC 候補物に固有の波形が強い部分と、表面から入った光が内部で拡散反射される際に、脂肪部の影響を受けるために ESC 候補物質固有の波長が弱く検出される部分とを分ける方法を採用した。ただし、前年度の閾値分類の手法からの拡張とした。すなわち、前年度は、1) 脂肪に ESC 候補物質 (食品添加物) をプリントした部分の近赤外二次微分値の領域 Min と、ESC 候補物質のない冷凍食肉部分での近赤外二次微分値の領域 Max の中点を、ESC 候補物質の存在部分と非存在部分を分ける閾値としてきた。

これに対して今年度は、領域を近赤外二次微分値の値に応じて、4 つの領域に分割した。

脂肪の上に ESC 候補物質がプリントされている領域での近赤外二次微分値の分布領域を、(A) 脂肪+ESC (添加物) 領域、(B) ESC 候補物質がプリントされている領域の境界近辺での近赤外二次微分値の分布領域を境界領域、(C) 脂肪部の近赤外二次微分値の分布領域を脂肪領域とし、さらに境界域を上位と下位に分割して、

- 1) 脂肪+ESC (添加物) 領域
- 2) 境界上位
- 3) 境界下位
- 4) 脂肪領域

の 4 領域とした。

図 2 に、境界域の区分を示す。図中の Amin と Cmax の中点が前年度の識別で用いた、ESC 存在域と非存在域との識別域に相当す

る。図の例に見られるとおり、(A)、(B)、(C)の各領域ともに、測定固有波長ごとに異なるが、近赤外二次微分の値に分布がある。(A)～(C)の3領域での近赤外二次微分値の分布に重なりがなければ、それぞれの部位を特定できるが、オーバーラップする部分があるため、上記の4領域に分けることとした。したがって、オーバーラップ部では、例えば、実際は(A)ESC(食品添加物)の部位でありながら、境界上位の部位と判定される場合がある。その他の領域間でも同様である。

4. ESC デザイン化コードの試作と

その読み取り(解読)

図3に、デザイン化コード(試作コード)のプリントと読み取りスキンの概要を示す。縦横各20mm(20,000 μ m)の脂肪片に、ESC用の食品添加物(ESC候補物質)を、深さCa.3mmで埋め込ませた。埋め込んだESCコードの各点をとらえるため、プログラムによって、500 μ mの移動単位で所定の位置を順次マニュアル操作で移動させながら、各点ごとの近赤外スペクトルを読み取った。近赤外スペクトルの取得に用いた機器は、第1項のESCコード追加候補物質のスペクトル・スキャンと同様であるが、1点のスペクトルを測定する際の、積算回数は16回とした。これは、デザイン化コードの読み取りの際の点数が、コードパターンにもよるが、171点～383点あるため、32回の積算回数では1点あたり1分弱かかり、171点の場合で171分(3時間弱)、383点では383分(6時間強)もの時間を要することになり、測定完了までに試料の変質が進む怖れがあることによる。積算回数16回では、このおよそ半分の計測時間となった。

図4に、今年度追加した6種のESC候補物質を含む9種のESC候補物質を用いて作成したコードデザインを示す。試作コードデザインは4パターンである。

パターン1は、円形ドットを4点と、その4点から得られる四角形の対角交差点に円形ドット1点の、合計5点を配したデザインである。いずれの円形ドットも直径

3mmで、図中の数字はそれぞれ同じESC候補物質を用いている点を表している。

パターン2は、バーコード状のコードデザインで、構成する短冊の大きさは、幅が2mm、3mm、2.25mm、長さが8mmとなっている。赤丸は、パターン1と同様に、直径3mmの円形ドットデザインである。

パターン3は、楕円3点と円形ドット1点で構成したデザインである。楕円の長径は9mm、短径は5mmである。円形ドットの直径は3mmとした。

パターン4は、実質的な使用ESC候補物質の数はパターン1と同じ3種類であるが、異なるデザインになったものである。

表1に、デザインパターンごとに用いた食品添加物(ESC候補物質)の組合せを示す。表側がコードデザインのパターン番号、表頭が食品添加物の組合せ番号を示している。いずれのデザインパターンにおいても、中心部の円形ドットには、これまでの研究で検出成績の良かったL-酒石酸水素カリウムを用いている。

脂肪片の大きさは20mm角(20,000 μ m角)のため、デザインパターンを含む全域を測定すると、移動単位500 μ mでは一面測定で1,600点となるため、実質的に近赤外スキャンが困難である。このため、コードデザインのある部分を集中的にスキャンし、周辺の明らかに脂肪のみの点は参考点として数点のスキャンのみを行った。

各パターンの読み取り点数は、パターン1が172点(うちコードデザイン部155点)、パターン2が219点(同202点)、パターン3が383点(同369点)、パターン4が171点(同155点)である。

また、今年度の実験では、輸送による冷凍食肉同士の衝突等により、プリントしたESCデザインの表面が擦れることを考慮し、パターンを作成したテンプレートで、表面を擦過させた。

(倫理面への配慮)

該当せず。

C. 研究結果

1. ESC コード追加候補物質のスペクトル・スキャン

追加した6種のESC候補物質の近赤外反射スペクトルから、これまでの手法と同様に、脂肪部と水分の反射スペクトルと重ならない、ESC候補物質固有の波長を選び出した結果、表2に示す波長を得た。グルコン酸カルシウム一水和物は、ほかの追加6種のなかで、最も識別波長数が多く、ターゲットとなる冷凍食肉ごとの状況に応じて波長を選択し易いことが分かった。カードラン(A)とカードラン(B)は、粒経の違いがあるほかは、主要な成分は同一と思われる、いずれの冷凍肉脂肪に対しても同じ波長が識別候補となった。

2. ESC 成分の変性状況の確認

今年度用いたESC候補物質はいずれも水分に対する溶解度は低く、かつ、用いたESC候補物質の絶対量も少なかったため、水溶性成分のスペクトル上のピーク点は非常に弱く、スペクトルパターンによるESC成分の変性状況を再現性ある結果として得られなかった。ATR法かもしくは粉体分析の手法を用いて検討する必要があるが、現有の機器では対応できないため、この点は今後の研究で検討する。

3. ESC 候補物質の閾値分類の細分化

冷凍肉脂肪部にプリントしたESC候補物質のジグザクスキャンにより求めた、冷凍肉ごとの近赤外拡散反射スペクトルの二次微分値の分布を示す。

(1) 冷凍牛肉脂肪

図5は、L-アスコルビン酸の結果である。L-アスコルビン酸は、近赤外拡散反射率が高く、脂肪部に埋め込まれた中心部分の分布は非常に広く、境界域とのオーバーラップ範囲が広い。1,459nm以外はESCプリント部の最小値が脂肪のみの部分にさえ近い値をとる場合があるため、L-アスコルビン酸は、1,459nmを用いるのが良い。

図6は、L-酒石酸水素カリウムの結果である。波長2,385nmの場合、ESC物質の存在領域である赤のバーで示した部分(A領域)

の分布範囲と、脂肪のみの部分(C領域)とが十分に離れており、識別が容易であることが分かる。しかし、1,600nm、1,705nm、2107nmでは、A領域の近赤外反射率は狭い範囲になっており、測定値にぶれがない点では良いが、C領域と近接しており、識別が難しくなることが予想される。

図7は、リン酸一水素カルシウムの結果である。脂肪部分(C領域)も、試料個体が変わるごとに近赤外二次微分値の分布に変動があり、この測定では二次微分値がほとんどゼロ前後となっている。このため、固有識別波長候補のどちらの場合も領域を識別し易い。

図8は、カードラン(A)の結果である。測定の結果では、2,272nmでの領域(B)の分布が広くなり、カードラン(A)をプリントした領域(A)よりも高い反射率を示す試料があった。このため、2,272nmではなく、1,906nmの方を採用する。

図9は、粒経がカードラン(A)よりも大きいカードラン(B)の結果である。1,906nmでは、カードラン(B)をプリントした領域(A)の分布の反射率が高い試料が観測される。識別上は、3点ある中点が違いに差があり、AminとBmax、AminとCmaxの中点、BminとCmaxの中点とが、この順となっていることが必要である。この点から、カードラン(B)については2,272nmが適する。

図10は、クエン酸カルシウム四水和物の結果である。1,924nmではクエン酸カルシウム四水和物をプリントしたA領域の分布幅が非常に広く観測された。図は最大・最小の幅を示しているが、平均は2,291nmよりも低く、全体として二次微分値も低く、領域識別の中点も接近としているため、クエン酸カルシウム四水和物については、2,291nmを識別に採用した。

図11は、グルコン酸カルシウム一水和物の結果である。いずれの識別波長においても、領域識別の中点は近接しており、識別が難しいことが窺える。1,716nmについては二次微分値がマイナスの値で分布している。プラス領域での二次微分値での識別波長として1,712nmを選択することとした。

図12は、ラウリン酸の結果である。3つの候補識別波長のうち、1,393nmは二次微分値の値が低く、また、1,697はマイナス領域となった。識別には1,692nmを採用した。

図13は、炭酸カルシウムの結果である。識別波長候補となった2,348nmと、1,846nmのうち、1,846nmは中点が接近しているため、2,348nmを識別波長に採用した。

(2) 冷凍豚肉脂肪

図14は、豚肉脂肪に対するL-アスコルビン酸の結果である。候補識別波長5つのうち、どの波長においても、中点が離れており識別はし易い。A領域平均の高い1,459nmを識別波長に採用した。

図15は、L-酒石酸水素カリウムの結果である。候補波長4つのうち、2,385nmが最もA領域の二次微分値が高く、かつ、各中点が離れており、識別が容易と考えられるため、この波長を識別波長に採用した。

図16は、リン酸一水素カルシウムの結果である。1,932nmが識別の容易さの点では優れる。しかし、これまでの研究では、1,955nmを採用しており、ここでは1,955nmで統一して識別を試みることにした。

図17は、カードラン(A)の結果である。2,272nmでは脂肪部のC領域が分布したため、中点の位置が一部逆転する結果となった。1,906nmを識別波長として採用した。

図18は、カードラン(A)よりも粒径の大きいカードラン(B)の結果である。同じカードランのため、識別に適した候補波長は同一になった。ただ、カードラン(A)に比較し、カードラン(B)は、二次微分値が高い傾向を示している。1,906nmを識別波長に採用した。

図19は、クエン酸カルシウム四水和物の結果である。A, B, Cの各領域の分布幅が、候補識別波長の1,922nm、1,729nm、2,300nmで狭い。このため、各中点が近接しており、識別が難しい。このため、2,292nmを識別波長に採用した。

図20は、グルコン酸カルシウム一水和物の結果である。2,279nm、1,713nm、2,091nm

が候補波長となっているが、いずれもA, B, C領域が離れており識別がし易いことから、二次微分値の高い2,279nmを識別波長に採用した。

図21は、ラウリン酸の結果である。ラウリン酸の場合は、1,732nmと1,395nmがスペクトル分析の結果、識別候補となったが、どちらの場合も、境界での二次微分値の分布幅が大きく識別が難しいが、ラウリン酸は豚肉脂肪との接着が良い。近接する他の成分波長の影響を考慮し、1,395nmを識別波長利用することを試みた。

図22は、炭酸カルシウムの結果である。炭酸カルシウムの場合も、B領域の分布幅が広いと、炭酸カルシウムが集積するA領域よりも境界であるB領域と判定される可能性がある。領域分割の中点が分離している1,848nmを識別波長に採用した。

(3) 冷凍鶏肉脂肪

図23は、冷凍鶏肉の脂肪にL-アスコルビン酸をESC候補物質としてプリントした結果である。以降も同様であるが、鶏肉の脂肪には、内蔵に付着する脂肪ではなく、表皮の脂肪を用いている。識別候補波長として、1,750nm、2,097nm、2,250nm、2,480nmが挙げられるが、黒の矩形で示したAminとCmaxの中点、および赤の矩形で示したBminとCmaxの中点が非常に近接している。これまでの研究でも、1,750nmが優良バンドであったことから、1,750nmを識別波長として採用した。

図24は、L-酒石酸水素カリウムの結果である。4つの波長、2,385nm、1,600nm、1,705nm、2,107nmが識別波長として挙げられているが、牛肉脂肪や豚肉脂肪の場合と同様に、2,385nmがもっとも識別し易い波長であり、これを採用した。

図25は、リン酸一水素カルシウムの結果である。1,932nmと1,955nmの2波長が識別候補波長として挙げられている。中点がA, B, Cで順序逆転しない、1,955nmを識別波長として採用した。

図26は、カードラン(A)の結果である。スペクトル上からは1,906nmと2,272nmが候

補識別波長として挙げられているものの、2, 272nmについては、脂肪部の領域(C)の分布幅が大きくなったため、中点の位置が逆転する現象を生じた。このため、各領域の中点が逆転しない、1, 906nmを識別波長として採用した。

図27は、カードラン(B)の結果である。カードラン(A)と同じ、1, 906nmと2, 272nmがスペクトル分析の結果、候補識別波長として挙げられている。どちらの波長でもA領域およびB領域と、C領域の分布は、二次微分値の広い範囲でオーバーラップしており識別が難しい。しかし、鶏肉脂肪には接着し易い傾向があったことから、識別波長に1, 906nmを採用して、ESC候補物質としてコードプリントに利用した。

図28は、クエン酸カルシウム四水和物の結果である。識別候補波長として、2, 291nm、1, 924nm、2, 300nm、そして1, 683nmが挙げられている。2, 300nmは二次微分値がマイナスになっており、プラスの二次微分値の範囲では、2, 291nmが、領域AとBの平均値が高い。AminとCmaxの中点、およびBminとCmaxの中点はほとんど同じであり、実質的に、クエン酸カルシウム四水和物の存在する域かまたは非存在域かの2領域選択になる可能性があるが、この2, 291nmを識別波長として用いた。

図29は、グルコン酸カルシウム一水和物の結果である。スペクトル分析では、2, 279nm、1, 712nm、2, 043nm、2, 091nm、1, 716nmが識別候補として挙げられた。このうち、1, 716nmは二次微分値がマイナスの領域にあり、プラス領域で見ると、いずれも同程度の識別のし易さと言える。ここでは2, 279nmを採用することとした。

図30は、ラウリン酸の結果である。スペクトル分析の結果からは、1, 692nm、1, 395nm、1, 697nmの3波長が識別候補波長として選び出されている。このうち、1, 697nmは二次微分値がマイナス領域であるので、プラス領域で二次微分値平均の高い1, 692nmを識別波長として採用した。

図31は、炭酸カルシウムの結果である。識別候補波長には、1, 848nmと2, 348nmが

選び出されている。どちらも境界域の二次微分値の分布が広いいため、各領域をわける中点の位置が近接し易い。境界域の分布幅の小さい1, 848nmを識別波長として採用した。

以上の結果、得られた各ESC候補の識別波長を一覧したものが、表3である。

4. ESC デザイン化コードの試作と

その読み取り(解読)

前項で決定した識別波長ごとの二次微分値分布をもとに、冷凍食肉上に埋め込みプリントした試作コードパターン(図4参照)の近赤外反射分光スペクトルを読み取り、復元を試みた。

図32は、各点で計測される近赤外反射スペクトルの二次微分値をもとに、ESCの存在領域を判定(解読)する工程の概要を示している。同図左のように、二次微分値が高く、ESC候補物質がプリントされている可能性が高い領域に3を、境界域のうち、二次微分値がESC領域に近い上位部分の領域に2を、同じく境界域のうち、脂肪域に近い二次微分値となる領域に1を、脂肪部の二次微分値となる領域に0の数字を割り当てた。この値を、脂肪全体の測定位置情報とリンクしてプロットし、図32の右図のように表示することとした。従来は、この数値を三次元上のZ軸値としてプロットしたが、2値判定では立体化表現がし易いが、4値判定では部分的に数値の低い値がある場合、針状の立体図となるため、このような表現方法を採用した。以降のESC読み取り結果の図では、ESC候補物質(食品添加物)ごとに固有の色で表現する。表4がその割り当て色の一覧である。ただし、印刷上のプリント色の関係で、L-酒石酸水素カリウムとグルコン酸カルシウム一水和物、カードラン(A)とクエン酸カルシウム一水和物の表色は似ているため、各結果に食品添加物の名称を付して明示した。これらの割り当て色の濃淡により、図32左の、ESC領域3が最も濃い色、境界域A(上位)2、境界域B(下位)1の順に薄い色で、脂肪部の領域は紙面の白色とはせず、薄灰色で表示し

た。

なお、これまでの研究ではプリントした状態で、プリントした ESC には触れない状態での計測であったが、本年度は実際の状況(輸送による冷凍肉の表面の擦れ)を勘案して、パターンを作成したテンプレートで、表面を擦過して計測している。

(1) 冷凍牛肉上のデザイン化コードの

読み取り結果

(パターン1) 対角5点デザイン

このパターンは、円形ドットデザインで構成する4点による十字交差の位置に1点を配したものである。

図33～図37に、冷凍牛肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、近赤外反射光に含まれるそれぞれのESCごとの固有波長から求めたパターン1の判定結果を示す。L-酒石酸水素カリウムは、いずれの図においても、デザインの中心位置にある。

パターン1の①では、それぞれの円形ドット中心付近にあるESC候補物質が、2から1の値と判定される一方、円形の周辺で脂肪と同じ0と判定されている。擦過により実質的なESC量が減っている可能性がある。L-酒石酸水素カリウムの検出率は52%、グルコン酸カルシウム一水和物は平均45%、リン酸一水素カルシウムは同42%である。2ないし1と判定された点の重心位置を結ぶ関係は維持されている。

パターン1の②では、L-アスコルビン酸を用いたESCプリント部が判定0となった。L-アスコルビン酸は水に溶解し易い。この研究では、X-Y移動を繰り返しながら、マニュアルでポイント測定を行っている。L-アスコルビン酸をプリントした位置は、プログラムによる移動の順では、右下の円形ドットが125番から155番、左上の円形ドットが94番から124番となっており、計測途上で冷凍肉の水分によって溶解した可能性がある。中心部のL-酒石酸水素カリウムの検出率は42%、グルコン酸カルシウム一水和物は平均13%である。

パターン1の③では、中心部のL-酒石酸

水素カリウムを除く、L-アスコルビン酸と、リン酸一水素カルシウムがすべて判定0となっている。L-アスコルビン酸は上記と同様、解凍による影響と考えられる一方、リン酸一水素カルシウムは、擦過によるESC量の減少によるものと考ええる。中心部のL-酒石酸水素カリウムのみは、円形ドットの中心が2、周辺が1となり、擦過による影響は受けたものの、61%がESC存在域として判定された。

パターン1の④では、ラウリン酸をプリントしていた円形ドットが擦過による影響で大部分を消失した。しかし、中心部のL-酒石酸水素カリウムと、クエン酸カルシウム四水和物はいずれも擦過による影響はあるものの、円形ドットの中心部分で判定2が集中しており、ポイント重心の位置関係は維持されている。L-酒石酸水素カリウムの検出率は68%、クエン酸カルシウム四水和物は平均55.5%である。

パターン1の⑤では、カードラン(A)が擦過により剥がれ落ちており、判定率は平均で26%であった。一方、中心部のL-酒石酸カリウムと、対角上にある炭酸カルシウムは、いずれも3から1の判定で円形ドット中心部に集中して残存しており、重心位置の関係は維持された。

(パターン2) バーコード状デザイン

図38～図42に、冷凍牛肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン2の結果を示す。このコードパターンでは、総数219点のポイント測定を行っている。

パターン2の①では、L-アスコルビン酸の残存率が高い。これは、円形ドットデザインの比べ、L-アスコルビン酸をESCとしてプリントした部分では、埋め込み面積が広いことが理由であろう。L-アスコルビン酸の検出率は平均で45%、一方のL-酒石酸水素カリウムの検出率は61%であると共に、31点ある測定点のうち、13点が3(ESC領域)と判定されている。

パターン2の②では、バーコード部がグルコン酸カルシウム一水和物で、擦過の影響

響でバーコード内に検出されない点が散在している。総体的にはそれぞれの重心位置の関係は維持されている。検出率は、グルコン酸カルシウム一水和物が平均 40.7%、中心部の L-酒石酸水素カリウムが 39%であった。

パターン 2 の③では、バーコード部がリン酸一水素カルシウムになっている。パターン 2-①の L-アスコルビン酸同様に、円形ドットよりもプリント面積の広くすると、擦過の影響はありながらも残存しており、一部重心位置の偏り(最左のバー)もあるが、バーの中心付近で 3 から 2 の判定を得ている。リン酸一水素カルシウム部の平均検出率は 43.3%、中心部の円形ドットとした L-酒石酸水素カリウムの検出率は 52%である。

パターン 2 の④では、炭酸カルシウムをバーコード部にプリントしている。擦過の影響で最右のバーでは剥がれ落ち、検出率が 11%と大幅に低下した。3本のバーでの検出率平均は 25%で、中心部の L-酒石酸水素カリウムは、円形ドットを構成する 31 ポイントのうち、10 点が 3 (ESC 物質) の判定で、検出率は 58%であった。

パターン 2 の⑤では、カードラン (B) をバーコード部にプリントしている。擦過の影響により、ESC の脱落部があるため、バーコード部全体に亘り、検出できない点がランダムに分布した。ポイントから計算される重心の位置には偏りを生じている。カードラン (B) の検出率は平均 33.3%で、円形ドットデザインした L-酒石酸水素カリウムは、周辺プリント部で擦過の影響を一部受けるものの、デザイン本来の円形を検出(検出率 55%)できた。

(パターン 3) 楕円と円形ドットデザイン
図 4 3 ~ 図 4 7 に、冷凍牛肉の脂肪に対して、表 1 の食品添加物 (ESC) をプリントし、判定した、パターン 3 の結果を示す。

パターン 3 の①は、楕円デザインにクエン酸カルシウム四水和物を用いている。擦過によって部分的に ESC の脱落は見られるが、全体として検出率の成績が非常に良い。楕円部分にプリントしたクエン酸カルシウ

ム四水和物の検出率は平均 73%あり、かつ、判定で 3 (ESC 領域) とされる部分が楕円の中心付近に集中し、検出ポイントの重心の関係性で見れば、復元できていると考える良い。また、中心部の L-酒石酸水素カリウムも、31 点中 20 点が検出され、判定で 3 (ESC 領域) となった点も 9 点あり、判定率 65%で成績が良い。

パターン 3 の②は、楕円部にグルコン酸カルシウム一水和物を用いている。クエン酸カルシウム四水和物を用いた 3 の①ほどの検出率は得られていないが、平均検出率は 42%であった。判定 3 (ESC 領域) のポイントはないが、ほとんどの点が判定 2 (境界上位) となった。ポイント重心から判断すれば、3つの楕円の相対位置の関係はデザイン時とほぼ同じと考えられる。なお、中心部の L-酒石酸水素カリウムの検出率は 52%であった。

パターン 3 の③は、楕円部に L-アスコルビン酸を用いている。L-アスコルビン酸はパターン 1 の円形ドット同様に、試料からの水分によって溶解し易く、多くの点が 0 (脂肪部) 判定となった。しかし、中心部の円形ドットを構成する L-酒石酸は判定率 55%で、かつ、擦過による影響も周辺部に均等になっているため、検出ポイントの重心はほぼ中心に位置している。

パターン 3 の④は、楕円部にラウリン酸を用いている。ラウリン酸も円形ドットデザインの場合と同様に検出率が良くない。これは擦過によりラウリン酸が剥がれ落ちたことも一つの原因であるが、ラウリン酸の領域判定基準がきわめて接近していることももう一つの原因である。中心部の円形ドットの L-酒石酸水素カリウムの判定率は 48%で、擦過による影響も周辺部に均等になっているため、検出ポイントの重心はほぼ中心に位置している。

パターン 3 の⑤は、楕円部にカードラン (A) を用いている。擦過による影響は全般に見られるが、弱い判定ながら、1 (境界下位) となる点が多く、3つの楕円の重心間の位置関係は維持されている。カードラン (A) の平均検出率は 54.7%となった。中心部の

L-酒石酸水素カリウムは、他のパターンと同様に、擦過の影響は一部あるものの、検出率は71%と成績が良い。

(パターン4) 任意5点デザイン

図48～図52に、冷凍牛肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン4の結果を示す。

パターン4の①では、円形ドットにリン酸一水素カルシウム、炭酸カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

L-酒石酸水素カリウム以外の円形ドットでは、擦過の影響は大きく、リン酸一水素カルシウムで平均検出率が29%、炭酸カルシウムは同43.5%であった。しかし、L-酒石酸水素カリウムは、この場合も、高い検出率で77%となっており、31点中10点は3(ESC領域)として判定されている。

パターン4の②では、円形ドットにL-アスコルビン酸とクエン酸カルシウム四水和物、L-酒石酸水素カリウムを用いている。いずれのESC物質においても擦過による脱落は少なく、円形ドットの重心位置の変動は少ない。L-アスコルビン酸の平均検出率は51.5%。一方、クエン酸カルシウム四水和物の平均検出率は77.5%と高く、パターン全体で検出成績の良いL-酒石酸水素カリウムの検出率77%とほぼ同じであった。

パターン4の③では、予定していたグルコン酸カルシウム一水和物の残量不足のため、クエン酸カルシウム四水和物で代替し、リン酸一水素カルシウムおよびL-酒石酸水素カリウムと組合せた。リン酸一水素カルシウムは、擦過による剥落が多く、検出率が平均10%にとどまった。しかし、クエン酸カルシウム四水和物については、片方の円形ドットで検出率74%、もう一方の円形ドットでは同39%、平均すると56.5%となるが、判定3(ESC領域)となるものが円形ドットの中心で得られており、擦過による剥落がなければ、検出率は高くなる可能性がある。L-酒石酸水素カリウムによる円形ドットは、この場合81%の検出率で、デザインの再現性が良い。

パターン4の④では、カードラン(A)、ラ

ウリン酸、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。ラウリン酸は、擦過による剥落によって検出率が大幅に低下し、このパターンでは検出できていない。カードラン(A)は平均検出率が39%であった。しかし、L-酒石酸水素カリウムについては検出率68%であり、擦過の影響は周辺の一部のみで良好な成績であった。

パターン4の⑤では、炭酸カルシウム、カードラン(B)(粒経大)、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。擦過による影響は、粒経の大きなカードラン(B)で著しく、検出率の平均は33.5%となった。一方、炭酸カルシウムの検出率は平均53%で、これはL-酒石酸水素カリウムの検出率48%と同程度の結果を得た。判定3(ESC領域)の数の点からは、この場合、炭酸カルシウムの方が好成績である。

(2) 冷凍豚肉上のデザイン化コードの

読み取り結果

(パターン1) 対角5点デザイン

図53～図57に、冷凍豚肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン1の結果を示す。

パターン1の①では、グルコン酸カルシウム一水和物、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。どの円形ドットにおいても、擦過による影響は少なく、3つのESC物質ともに、円形の形状をよく保持している。なかでも、L-酒石酸水素カリウムは、円形ドット中心付近で判定3(ESC領域)が検出されており、円形ドットの重心でコードを判断する際に有効である。

パターン1の②では、L-アスコルビン酸、グルコン酸カルシウム一水和物、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。

この試料では、擦過の影響でグルコン酸カルシウム一水和物の検出率が低い。しかし一方で、L-アスコルビン酸とL-酒石酸水素カリウムは残存できたため、どちらも検出率が良い。L-アスコルビン酸の平均検出率は65%、L-酒石酸水素カリウムの検出率は71%であった。擦過によるESCの剥落を防止

する何らかの対策を採ることで、L-アスコルビン酸も ESC コード物質として役立つと思われる。

パターン1の③では、L-アスコルビン酸、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。

擦過の影響で、リン酸一水素カルシウムは大部分が剥落し、検出率が低くなった。L-アスコルビン酸は、周辺で擦過の影響を受けてはいるが、平均検出率は43.5%で、円形ドットの中心部に判定3(ESC領域)の点が検出されており、重心の位置移動はわずかである。一方、L-酒石酸水素カリウムは、擦過の影響はわずかで、検出率77%の好成績である。

パターン1の④では、ラウリン酸、クエン酸カルシウム四水和物、L-酒石酸水素カリウムの組合せとなる。

ラウリン酸は、この場合も擦過による剥離が多く、検出率はきわめて低い。一方、クエン酸カルシウム四水和物の検出率は、平均47%、L-酒石酸水素カリウムの検出率は58%となった。領域識別の点では、L-酒石酸水素カリウムの方が、判定3(ESC領域)のものが中心部で検出されており、円形ドットの中心に検出ポイントの重心がある。

パターン1の⑤では、カードラン(A)、炭酸カルシウム、L-酒石酸水素カリウムの組合せである。

カードラン(A)は、擦過による剥落が多く、検出率は低い結果となった。一方、炭酸カルシウムは擦過による剥落もあるが、検出率が42%と74%となり、擦過による剥落を防止できればマーカースとして役立つものと思われる。L-酒石酸水素カリウムの場合には非常に成績が良く、擦過の影響も少なく、検出率は84%と、豚肉表面ではもっとも高い成績を得た。

(パターン2) バーコード状デザイン

図58～図62に、冷凍豚肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン2の結果を示す。

パターン2の①では、L-アスコルビン酸がバーコード部、L-酒石酸水素カリウムが

円形ドット部となっている。

プリント面積が広がったことにより、L-アスコルビン酸は擦過によるデザイン周辺部の剥落はあるものの、バーコード状の形を維持している。平均検出率は56%であった。一方、L-酒石酸水素カリウムも同程度の検出率で58%であった。

パターン2の②では、バーコード部がグルコン酸カルシウム一水和物、円形ドット部がL-酒石酸水素カリウムとなっている。この試料では、擦過の影響で大部分のグルコン酸カルシウム一水和物が剥落しており、ほとんど検出できていない。しかし、L-酒石酸水素カリウムは、周辺部で一部剥落したが、52%の検出率を得た。

パターン2の③では、バーコード部にリン酸一水素カルシウム、円形ドット部がL-酒石酸水素カリウムである。

この場合では、リン酸一水素カルシウムは、擦過の影響は軽微で、検出率も平均68.3%もの好成績であり、デザインをよく復元できている。L-酒石酸水素カリウムも同様に、形状もよく復元でき、検出率68%を得た。

パターン2の④では、バーコード部に炭酸カルシウム、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムの組合せとなっている。

一部右側のバーコード部で擦過による剥落の影響があるが、3箇所の検出率は61%、68%、24%となっており、擦過に対する対策が立てられればマーカースとして有用であると考えられる。L-酒石酸水素カリウムの検出率も同様に65%の成績を得た。

パターン2の⑤では、バーコード部にカードラン(B)(粒経大)、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムを用いている。

カードラン(B)は、摩砕した試料とはいえ、粒経が比較的大きいため、擦過によって失われやすい。円形ドットにプリントした場合に比較し、バーコードとして面積を広くとると、残留する割合が高くなった。このため、この試料ではバーコード部でのカードラン(B)の検出率は高くなっており、52%、68%、72%で、平均すると64%の好成績を得た。これは他のパターンでも高い成績を得ている円形ドット部のL-酒石酸水素カリ

ウムの検出率 55%よりも高くなっている。
一方で、L-酒石酸水素カリウムは、判定 3 (ESC 領域) の部分が 31 点のデザインポイントのうち 11 点検出されており、カードラン (B) が判定 1-2 のみがほとんどであるのに比較し、領域識別力はあると言える。

(パターン 3) 楕円と円形ドットデザイン
図 6 3 ~ 図 6 7 に、冷凍豚肉の脂肪に対して、**表 1** の食品添加物 (ESC) をプリントし、判定した、パターン 3 の結果を示す。

パターン 3 の①では、楕円部にクエン酸カルシウム四水和物、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いた。
擦過の影響で、楕円部の外周が検出できていないが、検出できた部分の形状は楕円形のままであるため、検出ポイントの重心は維持されている。クエン酸カルシウム四水和物の平均検出率は 49.6%であった。L-酒石酸水素カリウムは、中心部で判定 3 (ESC 領域) が 9 点得られ、形状もよく再現でき、好成績である。

パターン 3 の②では、グルコン酸カルシウム一水和物が楕円部、L-酒石酸水素カリウムが円形ドット部である。
この試料では、著しく擦過の影響を受け、グルコン酸カルシウム一水和物は大部分が剥落し、検出できない楕円部も見られた。しかし、L-酒石酸水素カリウムは同じ擦過を受けていながらも残留しており、検出率 68%の好成績を得た。

パターン 3 の③では、楕円部に L-アスコルビン酸、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
この試料では擦過による L-アスコルビン酸の剥落は、周辺部を中心にあるものの、中心部は維持されていたため、全体として検出率は成績がよく、平均 62%を得た。検出したデザインは、小さくはなるが、楕円形であり、よく再現できている。また、L-酒石酸水素カリウムも同様に成績がよく、検出率は 68%であった。

パターン 3 の④では、楕円部にラウリン酸、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。

円形ドットでのラウリン酸利用に比較し、この楕円デザインでは面積が広いいため、擦過によるラウリン酸の剥落の影響は少し小さくはなるが、平均検出率にすると 28.3%でありマーカーとして利用するには検出率が低い。しかし、L-酒石酸水素カリウムは、擦過の影響も少なく、検出率は 74%、判定 3 (ESC 領域) の点も、中心部 10 点で得られており、マーカーとして有望である。

パターン 3 の⑤では、カードラン (A) を楕円部に、L-酒石酸水素カリウムを円形ドットに用いている。

擦過の影響でカードラン (A) は半分程度剥落しており、3 点の楕円部の検出率も 37%、60%、42%で、平均 46.3%であった。擦過の影響を減らすことで検出率は上がるものと推定される。一方、L-酒石酸水素カリウムは、この場合も非常に検出率が高く、84%を記録し、かつ、31 点ある円形ドットのポイントのうち 12 点が判定 3 (ESC 領域) となり、成績が良い。

(パターン 4) 任意 5 点デザイン

図 6 8 ~ 図 7 2 に、冷凍豚肉の脂肪に対して、**表 1** の食品添加物 (ESC) をプリントし、判定した、パターン 4 の結果を示す。

パターン 4 の①では、炭酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

これら 3 つの ESC 物質は擦過の影響は、この場合少なく、炭酸カルシウムで平均検出率 52%、リン酸一水素カルシウムで同 82%、L-酒石酸水素カリウムで検出率 65%を得た。

パターン 4 の②では、L-アスコルビン酸、クエン酸カルシウム四水和物、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料では、クエン酸カルシウム四水和物の擦過による剥落が著しく、検出率の平均が 14%まで低下した。擦過の方法はマニュアルで行っているため、一定の強度での擦過が難しいために、試料ごとに擦過の影響が異なる。この試料では、L-アスコルビン酸および L-酒石酸水素カリウムも、剥落が大きく、L-アスコルビン酸で平均検出率 43%、L-酒石酸水素カリウムで 45%の結果で

あった。

パターン4の③では、グルコン酸カルシウム一水和物、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。擦過による影響は、この3種のESC材料のなかでは、グルコン酸カルシウム一水和物が最も大きく、検出率はその影響で平均53.5%まで低下した。しかし一方で、リン酸一水素カルシウムは、この試料では著しく成績がよく、2点ある円形ドットの検出率が97%と77%となった。これは同じ擦過条件でのL-酒石酸水素カリウムの検出率77%よりも好成績である。ただし、L-酒石酸水素カリウムの場合は、中心部で判定3(ESC領域)が出ており、識別成績の点ではL-酒石酸水素カリウムが優れる。

パターン4の④では、カードラン(A)、ラウリン酸、L-酒石酸水素カリウムを用いている。他のパターンでは検出率の低かったラウリン酸であるが、この試料の場合は擦過による剥落が少なかったことから、デザインの再現性がよく、検出率は平均66%であった。また、カードラン(A)およびL-酒石酸水素カリウムも検出率がよく、カードラン(A)で平均79%、L-酒石酸水素カリウムで84%もの高い成績を得た。この試料が示すように、擦過による剥落を防げれば、マーカーとしての有用性が増すものと考えられる。

パターン4の⑤では、炭酸カルシウム、カードラン(B)、L-酒石酸水素カリウムを用いている。配色が似ているため、分かりにくいだが、左上と右下が炭酸カルシウム、右上と左下がカードラン(B)である。この試料では擦過の影響が極めて小さく、炭酸カルシウムでは全点検出された。またカードランも擦過の影響が少なかったこの試料では平均75.5%の好成績であった。これは他のパターンでも成績の良いL-酒石酸水素カリウムの検出率52%よりも高い。ただし、判定3(ESC領域)となった点の数はL-酒石酸水素カリウムの方が多い。

(3) 冷凍鶏肉上のデザイン化コードの

読み取り結果

(パターン1)対角5点デザイン

図73～図77に、冷凍鶏肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン1の結果を示す。

パターン1の①では、グルコン酸カルシウム一水和物、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。この試料ではマニュアル擦過の影響が著しく、グルコン酸カルシウム一水和物およびリン酸一水素カルシウムで著しく剥落を生じた。このため、両者の平均検出率はそれぞれ24%および9.5%と、非常に低い。しかし、L-酒石酸水素カリウムは、擦過の影響は少なく、検出率は81%もの好成績であった。

パターン1の②では、L-アスコルビン酸、グルコン酸カルシウム一水和物、L-酒石酸水素カリウムを用いている。擦過の影響はL-アスコルビン酸とグルコン酸カルシウム一水和物の方で一部認められ、L-アスコルビン酸の平均検出率は53%、グルコン酸カルシウム一水和物は同58%であった。一方、L-酒石酸水素カリウムは、同じマニュアル擦過を受けながらも、ほとんど残留し、検出率は90%もの高い成績を得た。

パターン1の③では、L-アスコルビン酸、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。この試料では、マニュアル擦過の影響で、リン酸一水素カルシウムの剥落が著しく、検出することができなかった。また、L-アスコルビン酸も同様に、マニュアル擦過の影響が大きく検出はするものの、平均検出率で32%の低い成績であった。しかし、L-酒石酸水素カリウムは、著しいマニュアル擦過の影響にも拘わらず残留し、検出が87%、判定3(ESC領域)のポイント数も中心部で5点を得た。

パターン1の④では、ラウリン酸、クエン酸カルシウム四水和物、L-酒石酸水素カリウムを用いている。この試料においても、擦過の影響でラウリン酸は剥落し、検出できなかった。しかし、

クエン酸カルシウム四水和物とL-酒石酸水素カリウムは残留し、それぞれ検出率58%と72%を得た。ただし、クエン酸カルシウム四水和物が判定3(ESC領域)のポイントがなく、1,2の判定のみであるのに対して、L-酒石酸水素カリウムは中心部で4点の判定3を得た点で検出成績の点では優れる。

パターン1の⑤では、カードラン(A)、炭酸カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料ではマニュアル擦過の影響でカードラン(A)の剥落が一部で大きく、検出率では平均34%であった。しかし、2点あるカードラン(A)のプリント部のうち、片側の検出率は58%を記録しており、擦過の影響を少なくできればマーカーとしての有用性はあるものと推定する。一方、炭酸カルシウムおよびL-酒石酸水素カリウムは、擦過の影響は少なく、検出率はそれぞれ71%と68%と、同程度の成績を得た。この試料では、炭酸カルシウムも円形ドット中心部で、判定3(ESC領域)の数が増えており、炭酸カルシウムも擦過の影響がなければマーカーとして役立つことが分かる。

(パターン2) バーコード状デザイン

図78～図82に、冷凍鶏肉の脂肪に対して、表1の食品添加物(ESC)をプリントし、判定した、パターン2の結果を示す。

パターン2の①では、バーコード部にL-アスコルビン酸、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムを用いている。

擦過による影響はL-アスコルビン酸でプリントした矩形域の周辺で生じており、平均検出率は54%と低下した。一方、L-酒石酸水素カリウムは、マニュアル擦過の影響は少なく、検出率は84%、判定3(ESC領域)とされるポイント数も中心部で7点得ており、好成績である。

パターン2の②では、グルコン酸カルシウム一水和物がバーコード部、L-酒石酸水素カリウムが円形ドット部で用いている。擦過の影響は、グルコン酸カルシウム一水和物のバーコード矩形の周辺で生じており、

平均検出率は54.3%であった。一方、L-酒石酸水素カリウムも周辺部で一部、擦過の影響があり検出率は65%であった。

パターン2の③では、バーコード部にリン酸一水素カルシウム、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料では、マニュアル擦過の影響が強く、リン酸一水素カルシウムは大きく剥落した。この影響で検出率は平均26.3%まで低下した。一方、同じくマニュアル擦過の影響が強かったこの試料では、L-酒石酸水素カリウムも、周辺部で一部剥落したため、他のパターンでは70%～80%台の成績であったが、この試料では61%まで低下した。

パターン2の④では、バーコード部に炭酸カルシウム、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムを用いている。

擦過の影響はこの試料では小さく、剥落が少なかったため、炭酸カルシウムのあるバーコード部はほぼデザインを復元できている。このため、検出率も74%、95%、93%で平均にして87.3%の好成績を得た。これは円形ドット部のL-酒石酸水素カリウムの検出率74%よりも良い。また、判定3(ESC領域)の割合も、この試料ではL-酒石酸水素カリウムよりも高い。炭酸カルシウムも、擦過による剥落を防止できればマーカーとしての有用性はある。

パターン2の⑤では、バーコード部にカードラン(B)(粒経大)、円形ドット部にL-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料では、粒経の大きなカードラン(B)へのマニュアル擦過の影響は著しく、3点のバーコード部のうち2点で半分以上が剥落した。このため平均検出率も39.6%まで低下した。剥落の少ないバーコード部では73%もの好成績であることからすると、粒経を小さくし、かつ、擦過の影響を抑えられればカードラン(B)もマーカー物質として使える可能性があることが分かる。この試料ではマニュアル擦過の影響が著しかったため、ほかのパターンで好成績であったL-酒石酸水素カリウムも周辺部で少し剥落し、検出率が39%まで低下した。

(パターン 3) 楕円と円形ドットデザイン
図 8 3 ~ 図 8 7 に、冷凍鶏肉の脂肪に対して、表 1 の食品添加物 (ESC) をプリントし、判定した、パターン 3 の結果を示す。

パターン 3 の①では、楕円部にクエン酸カルシウム四水和物、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
この試料では、マニュアル擦過の影響は一部にとどまり、クエン酸カルシウム四水和物は楕円形のデザインをよく再現している。平均検出率は 75% で好成績である。一方、円形部の L-酒石酸水素カリウムも同程度の検出率で 77% を得た。ただし、L-酒石酸水素カリウムの方が、図形中心での判定 3 (ESC 領域) のポイントが 6 点得られており、識別成績では優れる。

パターン 3 の②では、楕円部にグルコン酸カルシウム一水和物、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
この試料ではマニュアル擦過の影響が大きかったため、グルコン酸カルシウム一水和物の剥落が大きかった。このため、検出率も平均で 41.6% まで低下した。しかし、同じマニュアル擦過の影響下でも、L-酒石酸水素カリウムは剥落が少なく、検出率は 77% と好成績であった。また、中心部で判定 3 (ESC 領域) のポイント数が 7 点得られており、識別成績も良い。

パターン 3 の③では、楕円部に L-アスコルビン酸、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
この試料もマニュアル擦過の影響が大きかったため、L-アスコルビン酸は半分の面積で剥落し厚みが薄くなった。このため、測定時の溶解水分への溶け込みの影響とも相まって、検出率は平均で 36.7% まで低下した。一方、L-酒石酸水素カリウムは、同じマニュアル擦過の影響下にも残留し、検出率 68%、中心部で 4 点の判定 3 (ESC 領域) を確認できた。

パターン 3 の④では、楕円部にラウリン酸、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
この試料では、マニュアル擦過の影響はラウリン酸で大きく、プリント部の大部分が

剥落した。この影響で、検出率も平均で 38% と低くなった。一方、L-酒石酸水素カリウムは、同じマニュアル擦過の影響下ながら、その影響は円形部の周辺にとどまり、検出率は 71% の好成績を得た。また、判定 3 (ESC 領域) のポイント数も中心部で 5 点確認できた。

パターン 3 の⑤では、楕円部にカードラン (A)、円形ドット部に L-酒石酸水素カリウムを用いている。
擦過の影響は、この試料では少なく、3 点あるカードランプリント部のうち 1 点の楕円部のみ多かったものの、平均検出率では 77.3% の好成績を得た。カードラン (A) も擦過の影響を抑止できればマーカーとしての有用性はあるものと推定する。一方、L-酒石酸水素カリウムへのマニュアル擦過の影響は少なく、検出率は 87% を記録し、判定 3 (ESC 領域) のポイント数も 7 点あり、非常に成績が良い。

(パターン 4) 任意 5 点デザイン

図 8 8 ~ 図 9 2 に、冷凍鶏肉の脂肪に対して、表 1 の食品添加物 (ESC) をプリントし、判定した、パターン 4 の結果を示す。

パターン 4 の①では、本来、組合せとしてはリン酸一水素カルシウムを用いるところであるが、容量不足のため、代わりにグルコン酸カルシウム一水和物を用い、その他の組合せは表 1 のとおり、炭酸カルシウムおよび L-酒石酸水素カリウムを用いた。
この試料でのマニュアル擦過の影響は炭酸カルシウムおよびグルコン酸カルシウム位置水和物に強く表れた。特に炭酸カルシウムでプリントした 2 点のうち 1 点は剥落が著しかったこともあり、表面の相当部分が薄くなった。この影響で炭酸カルシウムの検出率は平均で 9.5% まで低下した。同じくグルコン酸カルシウム一水和物もマニュアル擦過の影響で、検出率は平均 39% であった。一方、L-酒石酸水素カリウムは同じ擦過の影響下においても、プリントのほぼ全点近く検出され、97% の好成績であった。また、判定 3 (ESC 領域) のポイント数も 12 点を記録し、マーカー物質としての有用性

が認められる。

パターン4の②では、L-アスコルビン酸、クエン酸カルシウム四水和物、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料ではマニュアル擦過の影響は少なく、L-アスコルビン酸においてのみ、剥落の程度が相対的に多かった。この影響で、L-アスコルビン酸の検出率は、平均で43.5%にとどまった。しかし、クエン酸カルシウム四水和物およびL-酒石酸水素カリウムは、いずれも残存率がよく、クエン酸カルシウム四水和物の検出率は平均88.5%で、L-酒石酸水素カリウムの検出率90%とほぼ同じ好成績となった。

パターン4の③では、グルコン酸カルシウム一水和物、リン酸一水素カルシウム、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料ではマニュアル擦過の影響はリン酸一水素カルシウムで大きく、剥落によってプリント量が減少したことにより、ほとんど検出できなかった。グルコン酸カルシウム一水和物にも擦過の影響は一部あり、検出率は平均58%にとどまった。しかし、同じマニュアル擦過のもとでも、L-酒石酸水素カリウムは、剥落の影響は小さく、検出率は81%、中心部付近での判定3(ESC領域)のポイント数9点の好成績を得た。

パターン4の④では、カードラン(A)、ラウリン酸、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

ラウリン酸は、この試料ではマニュアル擦過の影響で大部分の厚さが薄くなり、検出率は平均6.5%にしかならなかった。またカードラン(A)は左上円形ドットで剥落が半分程度あり、検出率は平均にすると61.5%となった。ただし、右下にプリントした円形ドットでは検出率81%を記録していることから、擦過の影響を抑えられればマーカースとしての本来の有用性はあるものと推定される。一方、L-酒石酸水素カリウムは、一部剥落するものの、中心部での判定3(ESC領域)の点が5点得られ、検出率は68%で、検出ポイントの重心位置はデザイン本来の重心位置から少し離れる範囲にとどまった。

パターン4の⑤では、炭酸カルシウム、カードラン(B)(粒経大)、L-酒石酸水素カリウムを用いている。

この試料では、右上のカードラン(B)のみが粒経の大きさによって剥落し、平均検出率が39%まで低下した。しかし、炭酸カルシウムは剥落せずにとどまったため、検出成績は非常によく、平均検出力で98.5%を記録した。この成績は同じ擦過状況下のL-酒石酸水素カリウムの検出率94%よりも良い成績である。この試料では、炭酸カルシウムおよびL-酒石酸水素カリウムも、円形ドット中心で判定3(ESC領域)のポイント数が集中しており、もとのデザインをよく復元できた。

以上の各パターンでの検出率の成績を整理すると、表5から表7のようになる。

表5は、冷凍牛肉の脂肪に各ESC候補物質を付着させた場合の検出率の最小値、最大値、平均、SD(標準偏差)を表示している。平均ではL-酒石酸水素カリウムおよびクエン酸カルシウム四水和物の成績が良く、それぞれ59.3%と66.4%であった。平均で比較すればクエン酸カルシウム四水和物の成績がL-酒石酸水素カリウムよりも7.1%高くなるが、SDを見ると、L-酒石酸水素カリウムの方が小さく、安定した成績をもつことが分かる。

したがって、冷凍牛肉の脂肪部にESCコードを埋め込む場合は、擦過の影響を除去するなんらかの方法で確保した上で、L-酒石酸水素カリウムか、もしくはクエン酸カルシウム四水和物を用いることが有効と考えられる。

表6は、冷凍豚肉の脂肪に各ESC候補物質を付着させた場合の検出率の最小値、最大値、平均、SD(標準偏差)を表示している。平均のみで比較すれば、カードラン(B)、L-酒石酸水素カリウム、リン酸一水素カルシウム、炭酸カルシウムの順に成績が良い。カードラン(B)はSDも9.84%でL-酒石酸水素カリウムの11.42%よりも小さく、安定した検出率を出す。しかし一方で、カードラン(B)の最大検出率は77%で、L-酒石酸水素