

## ホタテガイ貝殻蛍光体を利用した標識方法の提案

下野 功、高橋志郎、森千太郎\*、佐藤克行\*、小林淳哉\*\*、都木靖彰\*\*\*

### The Proposal for a Labeling Method utilizing the Phosphor prepared by Scallop Shell

Isao Shimono, Shiro Takahashi, Sentaro Mori\*, Katsuyuki Sato\*,  
Junya Kobayashi\*\* and Yasuaki Takagi\*\*\*

#### 要 旨

ホタテガイ貝殻から作られた蛍光体の発光スペクトルは複数の発光帯からなり、その強度比は製造条件等により変化する。この特徴を利用し、ホタテガイ貝殻蛍光体を利用した標識方法を提案する。食品加工段階で商品に標識剤を添加し、添加した標識剤の番号を品質保証書に記載しておくことで、商品と品質保証書の同一性を保証することが可能となる。この標識剤は、焼成したホタテガイ貝殻という、これまでに食経験のある素材を用いていることから、食品中に直接添加することができ、さらに添加後は番号の書き換えが出来ないという特徴を持つ。

北海道のホタテガイの水揚げ量は年間約40万トンと全国第一位を誇る。一方、その多くは水揚げされた地域で剥き身に加工され、不用となった貝殻は北海道の水産系副産物・廃棄物の種別第一位という問題も併せ持つ。貝殻の利活用を目的とした研究開発のコンセプトは、安価でも大量使用の見込める製品と、少量でも付加価値の高い製品の両方の素材として、目的別に利用することが望ましい。このようなコンセプトに基づき、後者の例として、貝殻を原料に用いた蛍光体材料の開発を行っている。これまでの研究成果は、①熱処理を施した貝殻が蛍光を放つことの発見<sup>1)</sup>、②CO<sub>2</sub>雰囲気熱処理による耐水性の向上<sup>2)</sup>、③発光中心(Cu及びMn)の検証<sup>3)</sup>であった。本研究では、この応用として、蛍光貝殻カルシウム粉末を用いた新たな食品標識方法について考案したので、その概要を報告する。

厚生労働省が行う国民の健康・栄養調査<sup>4)</sup>によると、日本人のカルシウム摂取量は毎年減少傾向にあると報告されている。カルシウム不足を補うために、貝殻焼成カルシウムなどの食品添加物を加えた加工食品が製造されている。貝殻から作られ、さらに蛍光を示すカルシウム強化剤は、標識機能を兼ね備えたカルシウム強化剤としての応用が考えられる。蛍光貝殻カルシウム粉末の代表的なスペクトルを図1に示す。これを4つの発光帯に波形分離し、各波形の強度を求めて整数値化することで、四桁の番号を与えることが出来る。また、このスペクトルからは、図2に示すような色度を求めることが出来、整数値化することで、三桁の番号を与えることも可能である。

この食品用標識剤は、以下のようなニーズへの適用が考えられる。わが国では、BSEのまん延を防止する目的で、既に牛肉トレーサビリティ法が

\*株式会社浅井ゲルマニウム研究所

\*\*函館工業高等専門学校

\*\*\*北海道大学大学院水産科学研究院

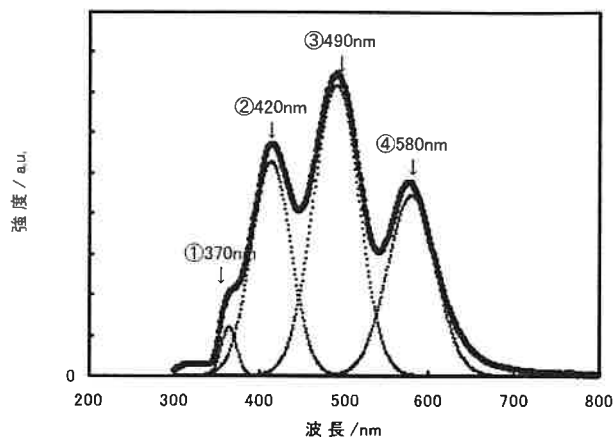


図1 代表的な蛍光貝殻カルシウム剤の発光スペクトル

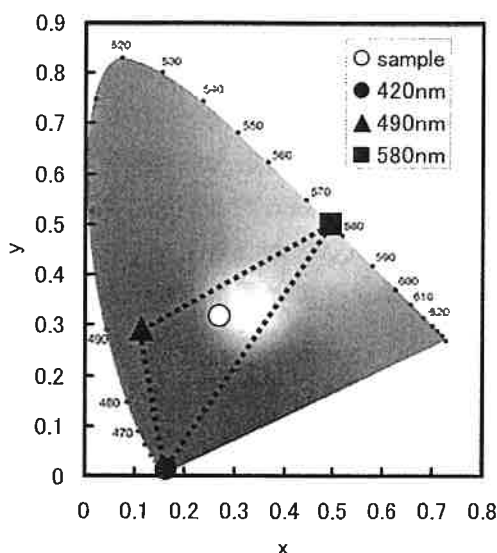


図2 代表的な蛍光貝殻カルシウム剤の色度図

施行されており、牛一頭一頭に対して、その牛の安全安心に係わるデータの載った個体識別台帳の記録が義務付けられている。ここで、牛と個体識別台帳の同一性を確認する仕組みが重要となる。出生からと殺までの間、牛の個体識別番号が書かれた取り外しできない耳標を用いて、牛と個体識別台帳の同一性を保証する。一方、精肉となって流通した後、個体識別番号は精肉の包装容器等に書かれる。これは、取り外しできない耳標とは異なり、この番号のみでは牛肉と牛個体識別台帳の同一性を保証することは出来ない。そこで、と殺した後は、精肉からサンプルを採集し、市場に流通した精肉と保管されているサンプルをDNA鑑定することで、両者が同一の牛の精肉であるか否かの確認を行う。ところで、近年の食の安心安全に対する意識の高揚から、加工食品においても、原材料品質保証書なるものが自主公開され始めて

いる。この原材料品質保証書には、原材料の加工地や加工日等、安全安心に係わるデータが記載されており、これは前述の牛個体識別台帳に相当するものと見なすことができる。ここで、牛肉の場合と同様に、包装容器に書かれた識別番号のみでは、商品と原材料品質保証書の同一性を保証することは出来ない。そこで、DNA鑑定の適用が考えられるが、加工食品のように多くの食材を含んだ商品では、商品と品質保証書の同一性を確認するための方法として、市場に流通した商品と保管されているサンプルをDNA鑑定することは実質困難と思われる。その代替方法として、加工段階で食品に標識剤を添加し、添加した標識剤の番号を品質保証書に記載しておくことで、商品と品質保証書の同一性を保証することが可能と考えられる。商品の安全安心に係わる情報は品質保証書の中に記載され、その品質保証書は包装容器等に書かれた個体識別番号から検索することになるが、ここで標識剤は、商品と品質保証書等の同一性を確認するためのマーカーとして作用する。

次に、試験方法と結果について説明する。ホタテガイ貝殻をよく洗浄し、空气中500℃×1hの一次熱処理と、二酸化炭素雰囲気中835℃～885℃×1hの二次熱処理を行った。こうして作製した蛍光貝殻カルシウム粉末を、同じく粉末状の健康食品素材に混合し、カルシウム強化剤を含んだ健康食品を作製した。次に、この健康食品にアルカリ性水溶液を加えて攪拌し、沈殿物を吸引濾過し、エタノールで洗浄した後、乾燥させた。その後、蛍光分光光度計を用い、添加前の蛍光貝殻カルシウム粉末と、食品から抽出した沈殿物の発光スペクトルを測定し、両者のスペクトルを比較した。

添加前の蛍光貝殻カルシウム粉末の発光スペクトルと、添加後の食品から抽出した沈殿物の発光スペクトルを測定した結果を、図3に示す。両者の4つの発光帯の強度比は共に (0037) となり、良い一致を示した。これより、蛍光貝殻カルシウム粉末の標識番号は、適当な方法を用いて食品から抽出することで、読み取り可能なことが示された。この標識剤は、焼成したホタテガイ貝殻という、これまでに食経験のある素材を用いていることから、食品中に直接添加することができ、さらに添加後は番号の書き換えが困難という特徴を持つ。この標識剤を用い、食品と品質保証書等との

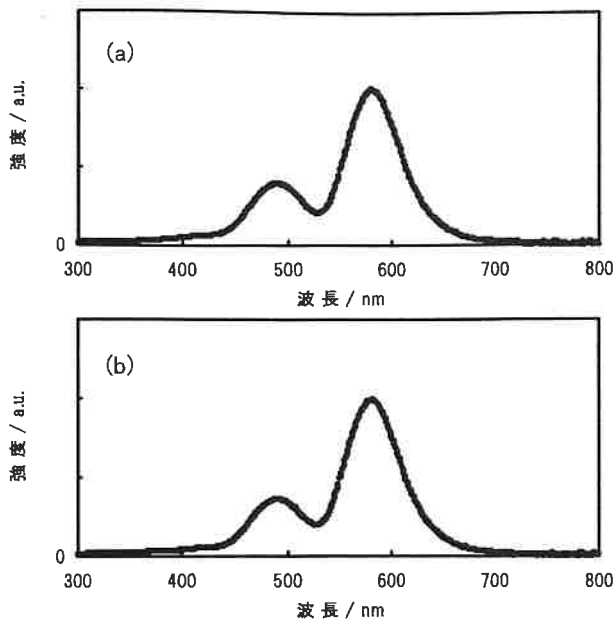


図3 発光スペクトルの比較  
 (a)食品添加前の蛍光貝殻カルシウム剤  
 (b)食品から抽出した試料

同一性を確認する方法は、牛肉トレーサビリティ法におけるDNA鑑定代替方法として有用と考えられ、特に複数の食材から作られた加工食品等への適用が期待される。この方法は、同様の目的で考案された、安定同位体元素を含んだ無機添加剤<sup>9)</sup>と比較し、価格が安価で検査も容易と考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、文部科学省「地域イノベーションクラスタープログラム（グローバル型）」で行った。関係各位に衷心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 下野功、高橋志郎、菅原智明、高村巧、宮原則行：北海道立工業技術センター研究報告、第8号(2004)、p.1-5
- 2) 下野功、高村巧、保坂知世子、小林淳哉、都木靖彰、山元明：北海道立工業技術センター研究報告、第9号(2006)、p.29-34
- 3) 下野功、高橋志郎、清水健志、高村巧、小林淳哉、都木靖彰：北海道立工業技術センター研究報告、第10号(2008)、p.26-32
- 4) URL; [http://www.nih.go.jp/eiken/chosa/eiyo\\_kokumin.html](http://www.nih.go.jp/eiken/chosa/eiyo_kokumin.html)
- 5) 特表2009-501120号公報