

# 食糧

その科学と技術

Shokuryo — food science and technology —

**52**

(独) 農業・食品産業技術総合研究機構

**食品総合研究所**

NARO Food Research Institute (NFRI)

National Agriculture and

Food Research Organization (NARO)

2014.3

# ま え が き

農研機構、食品総合研究所は、豊かな食生活を実現し、我が国の食料問題を解決するために独創的な研究開発に挑戦することを役割としています。この中で、農林水産物や食品の価値を最大限に向上させる技術の開発、多様で安全な食品を支える技術の提供、科学的で正しい食品の情報の発信など、食品に関わる基礎から応用に至る幅広い研究を行っています。

食品総合研究所では、様々な研究のうち、その時々の研究トピックスや今後の研究開発の考え方、技術の普及材料となる研究などを分かり易く解説した「食糧」を、年1回、刊行しています。今回の食糧52号は、「放射線の食品科学研究及び米を用いた食品研究」をテーマに関連深い研究トピックスを解説いたしました。

当所の放射線の食品影響に関する研究は、2011年3月11日の東日本大震災以降の放射性物質の食品への影響研究と、それ以前から長く行われて来た放射線照射食品やその検知に関する研究に大別できます。今回の食糧では、震災後ほぼ3年を経過した放射線物質の食品影響研究について、当初想定されていた、正確な測定に関する問題点の解決や農産物の加工・調理における放射性物質の動態解明などについて、一定の成果が得られたと考えられるので解説しました。また今回の緊急事態の対応には、これまでの放射線照射研究の蓄積が大きく貢献しましたが、放射線照射研究自体についても国際的に貢献できる研究成果が得られたのでご紹介します。一方、農林水産省を挙げて進められている米の多様な用途開発について、蛋白質のレドックス制御に関する基礎研究とグルテンフリー米粉パンへの応用、さらに玄米粉やごはんを用いたパン、大規模製造に向けた取り組みなどについて、時機を得た様々な成果がまとまりましたので、併せて解説いたしました。

食品に係る研究者や技術者だけではなく、食に関心をお持ちの多くの方々を活用して頂くとともに、現在の食品総合研究所の活動について少しでもご理解を戴ければ幸いです。

平成26年1月

(独)農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所  
所長 大谷 敏郎



# 目 次

I	放射性物質の食品への影響研究について 濱松 潮香	5
II	農産物と食品の加工・調理における放射性セシウムの動態 八戸 真弓	27
III	放射線照射食品とその検知 等々力 節子	41
IV	食品研究における蛋白質レドックス制御 ～解析技術からグルテンフリー米粉パンまで～ 矢野 裕之	59
V	米を用いたパン 奥西 智哉	73



# I 放射性物質の食品への影響について

## はじめに

2011年3月11日に起こったマグニチュード9.0を記録した東北地方太平洋沖地震に伴い、津波や地震による揺れ、全電源喪失により、東京電力福島第一原子力発電所では原子炉や核燃料プールでの冷却機能が失われ、放射性物質が大量に外部環境に漏出するという原子力発電所事故が発生した。(独)農業・食品産業技術総合研究機構(以下、農研機構)食品総合研究所(以下、食総研)でも、震災直後から放射性物質の食品への影響に関する対応に取り組んできた。事故から2年以上が経過したことから、これまでの対応と食品における放射性能測定とその精度管理に関する取り組みについてとりまとめた。

## 1. 原子力発電所事故直後からの緊急対応

原子力発電所事故による環境への放射性物質漏出を受けて、3月17日には、厚生労働省は原子力安全委員会の示した指標値を食品衛生法上の暫定規制値とした。3月19日～22日にかけて農林水産省は福島県産の原乳、茨城県、福島県、栃木県、群馬県産のハウレンソウ、カキナなどから食品衛生法上の暫定規制値を超える放射性物質(主に<sup>131</sup>I)が検出されたと発表し、これを受け政府は3月21日に一部地域・品目に関して食品の出荷制限の指示を出した。このような状況下、食総研では、放射能の基礎知識や食品への影響に関する正確な科学情報等を提供するために、3月22日にホームページ上に情報サイト「東日本大震災に伴い発生した原子力発電所被害による食品への影響について」([http://nfri.naro.affrc.go.jp/topics/R\\_C.html](http://nfri.naro.affrc.go.jp/topics/R_C.html))を公開し、随時更新してきた。また、3月25日には、震災直後より食品企業や消費者から問い合わせが急増したこと、また、放射性物質の影響が長期間に渡ることが予想されることから、研究領域やユニットの枠組みを越え、研究所全体でこの問題に取り組む、情報サイトの充実や研究体制の構築などを目的として、所内に放射性物質影響ワーキンググループ(以下、ワーキンググループ)を設置した。主な活動は、(1)食品と放射性物質に関する情報の発信、(2)国からの要請による迅速な研究活動、(3)国内および世界に発信すべき基礎的研究の推進とした。

### 1.1 情報発信

情報発信としては、まずは、放射性物質と食品との係わりに関し、正確な情報を迅速に発信することが必要であるとの共通認識に達し、4月18日つくば国際会議場(エポカルつくば)大ホールにおいて、「食品総合研究所 緊急シンポジウム-放射性物質の食品影響と今後の対応-」を開催した。参加者は1,049名と

ホールを埋め尽くすほどの人数となり（図1）、内訳としては食品企業関係者が60%、大学と国立研究機関が18%、農業団体関係者6%、県・市関係職員4%、農業従事者4%、消費者3%および報道関係者2%だった。また、上記の情報サイトにおいて、講演資料と共にシンポジウムで寄せられた質問とその回答や関連情報をまとめた。また、緊急シンポジウムに続き、食総研内部のバーチャル組織である食品分析・標準化センターの分析法の妥当性確認、標準物質についての知識の浸透を図るため広報活動の一つとして、（独）産業技術総合研究所（以下、産総研）計量標準総合センターと共催で行っているジョイントシンポジウムでは、2012年7月20日には、「食品の放射能測定信頼性確保に向けて」の副題で、食品の放射能測定における検査法及び測定結果の信頼性確保について取り上げた。当初の参加募集人数200名に対し、早い段階で定員に達したため、急きょ座席配置について変更して定員を300名まで拡大した。2012年4月には、食品の放射性物質の基準値が制定され、また、事故後各地で順次揃えられていった食品中の放射性物質の管理体制が充実されていったことから、この時期において、食品中の放射能測定の管理は強い関心事項であった。

また、既に世界で報告されていた食品・農産物の放射性物質の影響に関する科学的知見を把握するため、チェルノブイリ原発事故に関連する文献を中心にワーキンググループでは、多数の文献を収集・選択し、それらについてポストク等を含めた所内メンバーが紹介文の作成に取り組んだ。作成された概要は、ワーキンググループのインターネットサイトを通じて逐次公開するとともに（<http://naro-cr.dc.affrc.go.jp/rc0311/>）、印刷物として取りまとめ、食総研刊行誌「食糧No.50（放射能関連文献の紹介）」に掲載・発行し（2011年10月）、また、冊子内



図1 緊急シンポジウムの様子（2011年4月18日）

容もダウンロードによる閲覧・利用も可能とした。

このほか、この章末に付した参考資料に示したように、2011年秋から多くの自治体、食品関連学会、栄養士・給食関係者、放射線計測関係者等の主催による講演会や学会基調講演の食品と放射性物質に関する講演について、またこの表以外にも高校や地方自治体、食品産業関係者、行政部局等による研究所への見学対応において、所長以下ワーキンググループのメンバーにより科学的な放射性物質の食品への影響についての情報提供を積極的に行った。

## 1.2 緊急対応研究

ゲルマニウム半導体検出器が納入された2011年6月中旬以降は、食品中の放射能測定を開始し、本格的な研究に着手した。行政からの要請に対応するほか、まず緊急性の高い重要なものとして、放射性セシウムの簡易スクリーニング検査法の開発を行った。

厚生労働省医薬局食品保健部監視安全課の「緊急時における食品の放射能測定マニュアル」(2002年3月)は、原子力施設の事故等緊急時において食品の放射能汚染に関して防災指針や緊急時モニタリング指針に基づいて対処する際に、食品衛生上の危害発生の防止、食品由来の放射線被ばく線量評価手法及び食品の安全の確認のための、農畜水産食品における放射能の分析法が示されている。ここでは、NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータを用いた放射性ヨウ素( $^{131}\text{I}$ )の簡易測定法は記載されているが、同じくサーベイメータを用いた放射性セシウムに関するものはない。麦秋を過ぎ、秋の原子力発電所事故後初めての米を含む穀物の収穫シーズンにむけて、暫定規制値(500 Bq/kg)を確実に下回る農産物をスクリーニングするための、NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータを用いた放射性セシウムの簡易分析法について検討した。

一般のNaI(Tl)シンチレーションサーベイメータは $\gamma$ 線測定器であり、 $^{131}\text{I}$ や放射性セシウムを検出することができるが、波高分析機能がないため核種分析はできない。しかし、この研究を行った時期(2011年7月下旬)には、事故から150日以上が経過しており、 $^{131}\text{I}$ は1/5,000以下に減少していることから、サーベイメータで検出された放射線すべてを放射性セシウムとみなし、放射性セシウムの測定を安全側に見積もって用いることができる。放射性セシウム濃度の異なる麦とサーベイメータのNaI結晶サイズを異なるものを用意し、試料と検出器の位置は固定した形で、遮へい容器の鉛の厚さを変えて、NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータでの暫定規制値レベルが確認できるかを検討した。食総研のあるつくば市では原子力発電所事故前の屋外の空間線量率は約0.05  $\mu\text{Sv/h}$ だったが、事故後はその4倍ほどの0.2  $\mu\text{Sv/h}$ となっており、図2に示すように、自然放射線のバックグラウンドを遮へいすることによりNaI(Tl)シンチレーションサーベイメータでも麦類に含まれる放射性セシウムの検出が可能であつ



た。さらにスクリーニング法に対応できるかについて検討したところ、(1) 適切な遮へい体の使用、(2) 標準線源で校正された適切な測定装置の選択、(3) サーベイメータの正味計数率とゲルマニウム半導体検出器による測定値との相関関係の確認が必須であることを明らかにした<sup>1)</sup> (図3)。

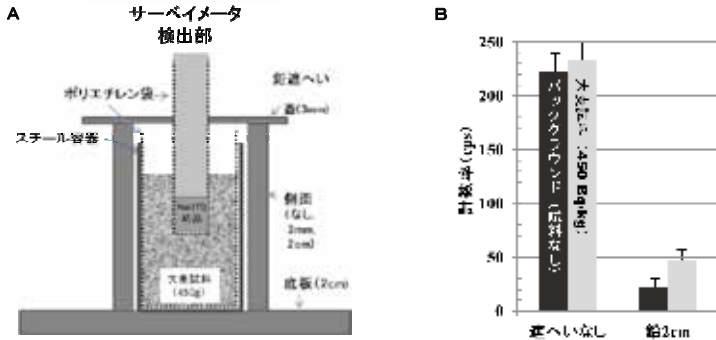


図2 NaIシンチレーションサーベイメータ(2インチ)における鉛による遮へいの効果

- A 試料、遮へい体、検出器のプロープの測定容器の模式図を示した。  
 B 2インチのサーベイメータを用いた際の遮蔽による大麦試料(450Bq/kg)での計数率の違いを示した。■は試料なし、■は大麦試料入り。

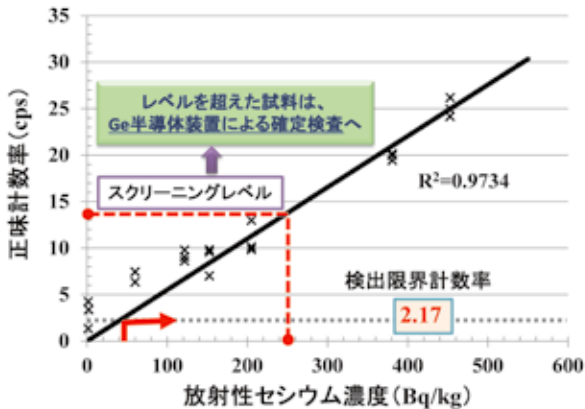


図3 NaIシンチレーションサーベイメータにおける正味計数率とGe半導体検出器の測定値との相関関係

実測値から回帰計算した検出限界計数率は2.17、放射性セシウム濃度で約40Bq/kgとなり、それ以上の正味計数率と暫定規制値以下の放射性セシウムに相関関係が十分に見られた。

この時期、放射性セシウムに汚染された稲ワラが給与された牛の肉から暫定規制値を超過する放射性セシウムが検出された事例が各地で報告されたことから、厚生労働省が2011年7月29日（最終改正：同9月7日）に「牛肉中の放射性セシウムスクリーニング法」を定めており、この中でも全頭検査及び全戸検査の対応に向け、検査の迅速化、効率化のために、NaI(Tl)シンチレーションスペクトロメータ及びNaI(Tl)シンチレーションサーベイメータによる方法を例示した。この中でサーベイメータをスクリーニングに用いる場合の条件は、以下のように示されている；測定条件－試料容器を含めて出来る限り、計数効率を算出した条件と試料の測定条件を揃えること。特に検出器近くの条件（距離、材質）には注意を払うこと。スクリーニング法に記載されているように、サーベイメータによる測定結果は、試料と検出器のジオメトリ（空間的位置関係）の影響を受けるため、計数効率決定、バックグラウンド評価、測定は、可能な限り同一の容器を用い、検出器と容器の相対位置を固定して行う必要がある。なお、「牛肉中の放射性セシウムスクリーニング法」は、2011年10月4日には、米及び麦類中の放射性セシウムスクリーニング法の検討がなされたことを受け、標題を「食品中の放射性セシウムスクリーニング法について」と改められた。サーベイメータによる食品に含まれる放射性物質のスクリーニングは有効であるが、その後2012年4月の食品中の放射性物質の基準値が大きく引き下げられており、さらに事故後2年以上経過した食品中の放射性セシウム濃度の分布も全体に低くなっていることから、現在は同じ条件では放射性セシウムの検出は難しく、現在の基準値でのスクリーニングに用いるにはさらに条件検討が必要であろう。

また一方で、小麦から小麦粉、ふすま等への放射性セシウムの移行について、標準的な試験用製粉機（ビューラー式試験製粉機）を用いた時の各画分への移行や、大麦の精麦および麦ぬかへの移行調査も行なった。この時のデータ（図4）は、農林水産省からの通知「平成23年産麦に由来するふすま及び麦ぬかの取扱いについて」（23消安第3224号、23生産第4499号、23水推第545号、平成23年9月13日付）に記載された安全を見込んだ麦のふすまへの加工係数（加工後の放射能濃度／加工前の放射能濃度）「3」の算出に活用された。

この他にも、行政部局等からの協力要請による放射性物質測定や「白米からのバイオエタノール製造時における放射性セシウムの動態の解析（プレスリリース、2012年3月16日）」における放射性セシウム測定など、食品用途以外での放射性セシウムの動態についても検討した。

### 1.3 加工・調理工程における放射性セシウムの動態解明

1.2のような緊急対応での研究の中で、中・長期影響で取り組むべき核種としては、放射性セシウム（ $^{137}\text{Cs}$ （半減期約30年）および $^{134}\text{Cs}$ （同約2.1年））が対象となると考え、次の重要な研究課題の1つとして、国内農産物に関する加

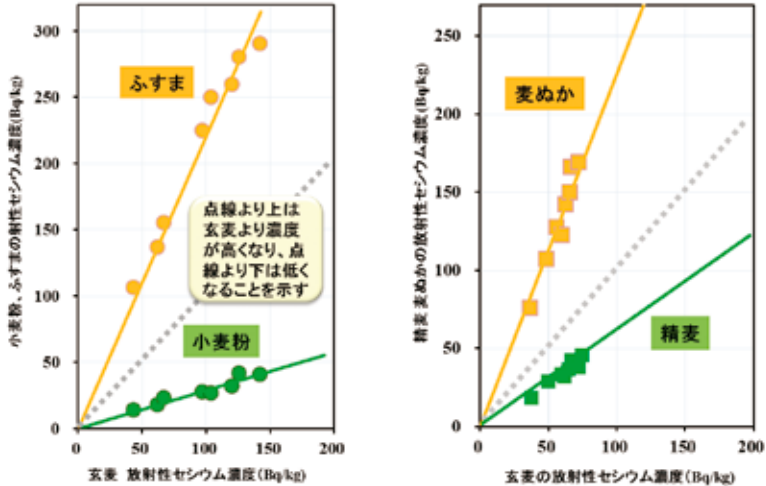


図4 小麦(左)及び大麦(右)の製粉・精麦による放射性セシウムの分配

分布が一樣であれば分画によってもそれぞれの画分は点線上に配置するが、濃度が高い画分はその上に、低い画分はその下になるため、濃度分布の違いがあることがわかる。

工・調理工程での放射性セシウムの詳細な動態解析を行うこととした。これについての詳細は、次章「農産物・食品の加工・調理における放射性セシウムの動態」で述べられている。小麦玄麦から小麦粉(製粉)、小麦粉からうどんや中華めんへの加工(製麺)や、大麦粒から麦茶への加工(焙煎・抽出)、玄米から精米(搗精)、白米からめし(研ぎ、炊飯)などのほか、大豆から豆腐、納豆、煮豆など主要な穀類の加工・調理における放射性セシウムの動態を解析した。チェルノブイリ事故後まとめられ、今回の原子力発電所事故後、食品の加工・調理において、消費者のみならず食品関連事業者なども参考にし、ホームページ上の検索や大変なアクセス数となった「環境パラメータ・シリーズ4 食品の調理・加工による放射性核種の除去率」が今回の原発事故後のデータをまとめた増補版<sup>2)</sup>において、食総研のデータも信頼のおけるデータとして採用されており、該当部分については、ワーキンググループで分担執筆した。

## 2. 2012年度からの研究体制

2012年度以降は、「農林水産研究における原発事故への対応方針」(平成24年3月12日付)の決定を受け、農研機構の中期計画に新たに追加された「農作物の加工工程等における放射性物質の動態の解明」に関する研究に取り組むこととなった。また、農産物・食品での放射性セシウムの濃度に漸減傾向があるとはい

え、2012年4月からそれまでの暫定基準値の一般食品で1/5となった放射性セシウムに関する新基準値の施行に伴い、科学的根拠に基づくわかりやすく正確な情報発信のため、引き続きホームページの更新や講師派遣等を通じて発信を行っていく必要があると考えた。さらに、今後の研究展開や測定装置の増設に伴う分析業務の増加に対応するため、2012年4月1日付けで食品安全研究領域に放射性物質影響研究コーディネーターが設置された。所内のバーチャルな組織であるワーキンググループから、実体のある役職による管理におこない、試料・分析データの管理及び測定機器管理の一元化、研究所内外の連絡調整の事務局として効率化・専門化を図る体制が整えられた。さらに、6月にはゲルマニウム半導体検出器2台を導入し（図5）、試験研究においても多数の試料を測定する体制を整備した。

その一方で、東北農業研究センター農業放射線センターの設置に伴い、農研機構内においてゲルマニウム半導体検出器の整備計画が立ち上がった。原発事故対応の放射性物質の影響低減のための農業技術開発研究の根幹をなす放射能分析においては、正確で信頼のおける分析値を提供する必要があるため、食総研の既存の測定器を含め農研機構内の共通機器として、これらの機器の保守管理および分析データの取扱いのための手順書の整備など協調して運営する必要がある。先行して機器が配備されている食総研において、放射能分析における内部（品）質管理（内部精度管理）体制の確立について検討を行った。

### 3. 食品中の放射能測定における信頼性の確保

測定の信頼性は、トレーサビリティが確保された計測器と正しいその使い方（適切な管理、試料の取扱い、それを含めた測定法の手順書など）と測定者の技



図5 食品総合研究所のゲルマニウム半導体検出器

能が必要な要件となる。より具体的には、例えば食品の輸出入にかかわる、国際的にその分析値を認められるための分析を行う試験室は、(1) 妥当性が確認された方法を用いていること、(2) 適切な技能試験に参加していること、(3) 内部質管理を行っていること、(4) ISO/IEC 17025 (試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項) に適合していること、が要求される。放射能測定においては、農林水産省通知「食品中の放射性物質に係る自主検査における信頼できる分析等について」(24食産第445号、平成24年4月20日)において、食品中の放射能分析について、「信頼できる分析の要件」を満たす分析機関(厚生労働省の登録検査機関あるいはISO/IEC 17025試験所認定を受けている機関)へ発注すること、又は自ら分析している場合は要件を満たす取り組みをしていることを求めており、この「信頼できる分析の要件」については、上記の(1)～(4)でも挙げられている。

上記の(1)は、文部科学省の放射能測定法シリーズや食品衛生法における検査法として厚生労働省の「食品中の放射性物質の試験法について」(別添)「食品中の放射性セシウム検査法」(食安発0315第4号/第5号、平成24年3月15日)などがあたる。(2)については、外部精度管理となるが、国内においても、2011年6月に(公財)日本適合性認定協会から、2012年3月に(一財)日本食品分析センターから技能試験の提供が開始されている。(4)については、国内では環境放射能分析については、2002年より(公財)日本分析センターが国内の環境放射能分析の専門機関として初めてISO/IEC 17025認定を取得しているが、食品等の放射能分析については、日本適合性認定協会が「ガンマ線スペクトロメトリーによる食品等の放射能濃度測定」に関する試験所・検査機関の認定指針を2012年4月に定め、急増した原子力施設の事故等に対応して実施される放射能測定(濃縮操作をせずに試料を直接容器に詰めて測定)する食品等の放射能濃度測定に関してISO/IEC 17025試験所認定が開始した。

(3)については、ブランク測定や繰り返し測定などの他には、管理試料を用いた内部質管理が必要となる。化学分析において、分析法の妥当性確認や内部質管理には、分析値の真度を評価するために認証標準物質や標準物質が利用されている。それまでの環境放射能の測定では、(公財)日本分析センターが文部科学省の委託を受け、分析精度管理の一環として都道府県における環境放射能測定結果および原子力施設立地都道府県における環境放射線モニタリング結果の信頼性を確認するため、相互比較分析(いわゆるクロスチェック)を行っており、標準物質といった一般の機関が利用できる管理試料の供給は国内ではなかった。今回の原子力発電所事故後には、国際原子力機関(IAEA)の標準物質が利用されたが、急激な利用の増加により販売終了する品目がでていた。

### 3.1 認証標準物質の作製<sup>3-6)</sup>

急激に測定者が拡大した農産物や食品の放射能分析においては、公的な校正機関で、2次標準器を持つ日本アイソトープ協会が供給する標準線源が、それぞれの測定器のトレーサビリティを確保している。しかし、それまでの環境放射線（能）分析分野と異なる一般的な食品や農産物、飼料、堆肥等が対象であり、大量に迅速な測定が日々の急務となり、食総研も含め、それまで放射能計測の経験のない測定者が大量に放射能分析を行うようになった。食品中の放射性セシウムを測定する場合は、その放射能が微小であるため、装置が置かれた場所の放射線や、測定試料中の放射性セシウム以外の放射性物質の影響を受け、正しい測定ができていない確証が得られない場合がある。また、この迅速な測定者の拡大において、測定者自身も放射能測定の実験が少なく、自らの測定技能についての不安があることから、標準物質の国内での供給が急務であると考えられた。ワーキンググループでは、改めて食品分析・標準化センターのメンバーの一員として、放射能分析のための標準物質の開発と放射能測定に関する ISO/IEC 17025 試験所認定の取得を目指すこととなった。

2011 年秋までには、今回の原子力発電所事故由来の放射性セシウムを含む米、小麦、大豆等を、加工試験以外にも放射性物質分析用の標準物質原料として集めており、2012 年春に小麦玄麦を利用した試験室間共同試験も実施した。さらに一般向けの標準物質生産を目指し、産総研と共同研究として行った。

開発の方針としては、2012 年 4 月から厚生労働省が食品衛生法上で設定した一般食品の放射性セシウムの基準値 100 Bq/kg に対応するために、それよりもわずかに低いレベルの放射性セシウム ( $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ ) を含み、認証値に付随する拡張不確かさは相対値 10% 以下を目標とした。また頒布開始は、2011 年に移行係数から予想して作付け制限をしたものの、暫定規制値 (500 Bq/kg) を超えたものが見つかり、検査件数がこの年も多いと予想された米の本格的な収穫期に間に合うよう 2012 年 9 月までに行うこととし、頒布時の試料形状は、ゲルマニウム半導体検出器での測定容器である標準 U8 容器 (外径 55 mm, 高さ 55 mm, 100 ml) に玄米を充填して密封したものとして、利用者においても標準ガンマ体積線源とジオメトリを一致させ、利用者による試料の容器充填や試料取扱いの差がでない測定者による試料調製がいらぬ形での標準物質を開発した。

図 6 に示したように、試料原料を所有し、食品の研究所として試料取扱いに経験と知識がある食総研の放射性物質ワーキンググループが原料玄米試料の均質化、容器への充填、滅菌処理を行って候補品の製造を担当し、産総研が候補品の放射性セシウムの測定を行い、均質性の評価、特性値の決定、認証書と技術報告書の作成等を行い、認証標準物質として 2012 年 8 月 31 日から頒布を開始した。認証値 (表 1) は、JISQ 0035 (ISO ガイド 35: 標準物質—認証のための一般的な及び統計的な原則) に記載された国際単位系 (SI) へのトレーサビリティが明確

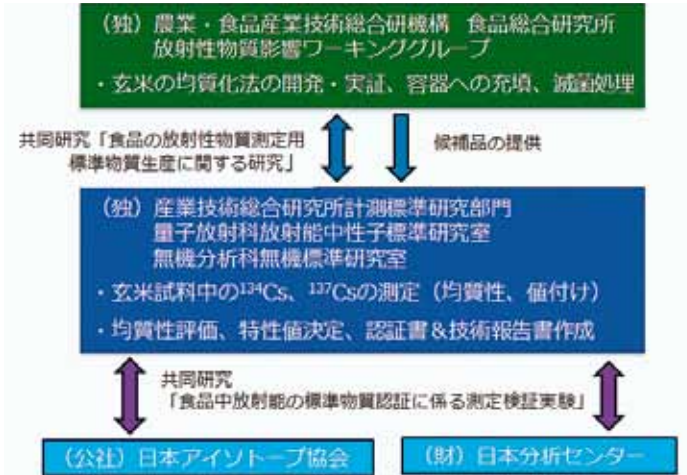


図6 放射性セシウム分析のための玄米認証標準物質の開発体制

な「一試験所による標準測定法」に基づいて決定し、この認証値の妥当性の検証には、(公社)日本アイソトープ協会と(公財)日本分析センターの協力を得た。

認証値は、<sup>134</sup>Csは $33.6 \pm 2.6$  Bq/kg、<sup>137</sup>Csは $51.8 \pm 4.6$  Bq/kg (拡張不確かさ $k=2$ 、基準時間2012年8月1日9:00:00JST)であり(表1)、目標とした放射性セシウムの合算値で85 Bq/kg程度、不確かさも10%以下も達成できた。玄米試料全体が十分均質であり、U8容器への充填も充填密度を高め( $0.94$  g/cm<sup>3</sup>)、1本に充填した玄米試料も正味質量81.00 gに対して米粒1個分約0.02 gでの範囲のばらつきに抑えた(相対標準偏差0.021%)ことで、瓶間均質性の不確かさを小さく抑えられたことが、認証標準物質の不確かさを小さくすることに大きく寄与していた。また、この認証標準物質に含まれる天然放射性核種である<sup>40</sup>Kの放射能濃度は72 Bq/kg(参考値)である。

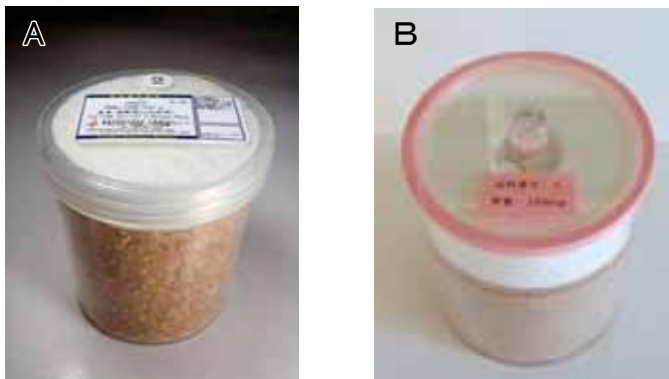
また、この認証標準物質は、U8容器に充填・密封(テープ止め)はしてあるが、試料は玄米粒のままであり、ほとんど加工がされていない(図7A)。玄米における放射性セシウムの分布は、主にぬか層にあり<sup>2)</sup>、均質化作業も手作業で丁寧に混合作業をし、その後のゴミ、もみ殻、被害粒などの除去も目視・手作業で行ったことで、混合から充填までの作業でぬか層などの剥離はほとんど見られなかった。また充填密度を高め、上部をアクリル板及び発泡スチロール板で固定した状態で、容器内の玄米粒が固定されたことで、容器に外部から特に大きな衝撃を加えない限り、通常作業中に玄米の粒同士がこすりあわされることもない。さらに、ポリプロピレン製U8容器に入れた玄米は、6~8月期の一般的に室内湿度が高い状態でも乾燥が進むことがわかり、特に、冷蔵庫などでは湿度の低さか

**表1 放射性セシウム分析用玄米認証標準物質  
(NMIJ CRM7541-a) 認証値**

(基準日：2012年8月1日 9:00:00 JST, 有効期限：2015年3月31日)

認証値の拡張不確かさは、合成標準不確かさと包含係数  $k = 2$  から決定された値であり、約95%の信頼の水準をもつと推定される区間の半分の幅を表す。

	放射能濃度 Bq/kg	拡張不確かさ ( $k=2$ ) Bq/kg
$^{134}\text{Cs}$	33.6	2.6
$^{137}\text{Cs}$	51.8	4.6
$^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$	85.4	5.3



**図7 玄米(粒) 認証標準物質**

Aは、頒布している認証標準物質(NMIJ CRM7541-a)。

Bは、同じ玄米試料を2Lマリネリ容器に充填した相互比較試験用の同等品。

らより一層乾燥が進むことが予想される。容器外への持ち出しはないので、容器内の放射性物質の量に変化はないが、ぬか層の剥離は、玄米粒の乾燥によっても起こることから、摩擦によらずともぬか層の剥離による放射能濃度の分布が瓶内で変わってしまうことが考えられた。また一方で、U8容器に玄米試料を充填したのち、虫のふ化やカビの発生を防ぐため、充填後25 kGyの $\gamma$ 線照射による滅菌を行っているので、蓋を開けなければ容器内でカビの発生が起こる心配はないことから、認証標準物質の保管法として、認証標準物質の購入者が手軽に加湿して保管できる方法を検討した。JIS B7920:2000(湿度計-試験方法)にある飽



和塩法による湿度発生法では、飽和塩化ナトリウム溶液を密閉した空間内に置くことで、0℃から40℃までの範囲で相対湿度74.7%～75.7%で保つことができる。政府の備蓄米は温度15℃、相対湿度75%にすることで、玄米の水分量を15%に保っていることから、この飽和塩化ナトリウム湿度域であれば、玄米の水分量が保てると考えた。2012年8月からの1年間、科学実験室でない検査室の存在を想定し、市販のジップ付袋内に飽和塩化ナトリウム溶液をいれたシャーレと共に認証標準物質と同じように玄米試料をU8容器に充填して保存したところ、室内の湿度は相対湿度14～60%まで変化した（同じ部屋にゲルマニウム半導体検出器があるため温度は23～25℃で一定）が、この袋内の湿度は65～70%に保たれ、玄米の水分量も約14.8%で保たれた（図8）。もちろんジップ付袋ではなく、デシケータなどのようにより湿度を保ち、虫の侵入が起こらない保存容器が望ましいし、温度もできれば虫の増殖が抑制される程度に低く（15℃以下）、直射日光など劣化を防ぐ状態であれば、玄米試料をより安定に保つことができる。乾燥による玄米の正味質量の変化も抑制できるが、これも容器充填による利点の一つである。

本認証標準物質は、対象を国や地方自治体、公設試験研究機関、地方衛生研究所、登録検査機関、民間検査会社、民間企業等の農産物や食品の放射能検査機関あるいはその担当部署と考えていたが、頒布開始から3か月で頒布数は約100本、約10か月後の2013年6月で190本を超え、食品中の放射能測定において基準値レベルの玄米認証標準物質に対する要請が高かったことがうかがえる。



図8 飽和塩化ナトリウムによる加湿

玄米試料の2012年8月からジップ付袋内に飽和塩化ナトリウム溶液を入れたガラスシャーレと共に玄米試料を保管した（2013年1月撮影）。

### 3.2 相互比較試験 / 確認試験と技能試験の提供

この認証標準物質の頒布開始後、U8 容器以外の容器へ対応についての問い合わせも多かったことから、この認証標準物質と同時に均質化された玄米試料を 2 L マリネリ容器に充填したもの（図 7B）を測定し、参加者自らの測定の妥当性を確認してもらう「相互比較試験」について、2013 年 1 月から参加募集をしたところ、46 機関の参加申し込みがあった。さらに、2013 年 5 月には、異なる放射性セシウム濃度の試料を同様に調製し、濃度未知試料として放射性セシウム濃度を測定する技能試験を開催したところ、同様に約 50 機関の参加申し込みがあった。これらは、ゲルマニウム半導体検出器を対象としていたことから、2013 年 10 月 30 日から、シンチレーション式放射能測定器を対象に、2013 年 8 月に頒布を開始した認証標準物質の 2 番目のロット（NMIJ CRM 7541-b：放射性セシウム約 82.2 Bq/kg、基準時間：2013 年 5 月 1 日 0:00:00 JST）と同等の玄米試料を用いた相互比較試験（確認試験）を企画したところ約 150 機関の参加申し込みがあった。シンチレーション式放射能測定器の場合は、ゲルマニウム半導体検出器と異なり、各社で製造・販売されている測定器毎に試料容器の形状や容量が異なっており、それまでに国内で提供されている技能試験でも配付（あるいは回付）された試料を容器にそれぞれの参加者が充填する方法を取っている。この相互比較試験（確認試験）は、認証標準物質が直接利用できないシンチレーション式放射能測定器を利用している測定者に対して、認証標準物質の利用による精度管理の重要性に触れる機会の提供であり、それらの測定者にとっても自らの分析の作業や技術的能力の妥当性の確認や分析装置の動作検証の確認を行い、自らが正しく測定できている確認が得られる。また、測定する試料充填状況を開発した認証標準物質と同じにすることで、測定対象試料と同じ天然の放射性核種を含み、その他の条件もほぼ同じに整えられた認証標準物質として、標準ガンマ体積線源のように放射能濃度の高い状態でない低い放射能濃度において、ゲルマニウム半導体検出器とシンチレーション式放射能測定器の測定値の相関をより厳密に検証することに役立つと思われる。

### 3.3 ISO/IEC 17025:2005 試験所認定の取得

食総研の食品分析・標準化センター標準物質生産部門では、2007 年 3 月に JISQ 0034（ISO ガイド 34: 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項）及び ISO/IEC 17025 による標準物質生産者の認定を取得しており、ダイズ及びトウモロコシの遺伝子組換え体標準物質の作製を行っている。食総研内においてこの標準物質生産のマネジメントシステムが運用されていたことで、ワーキンググループ及びコーディネーターに、これらの国際規格に則った標準物質の作製における要求事項についての基礎的な知識と理解、経験があったことから、産総研との共同研究において標準物質生産計画を検討し始めてわずか 3 か月という短い期

間で、体制整備を行いながら迅速な認証標準物質の開発に成功したと考えられる。

また一方で、農林水産省が食品中の放射能測定は信頼できる分析の要件を満たす分析機関に依頼すべきと通知する以前に、放射能測定においては、2011年3月の原子力発電所事故直後から食品や飼料の輸出において、各国の放射性物質の基準に適合することの証明書が必要となった。例えば、欧州連合および欧州自由貿易連合加盟国等では（欧州委員会実施規則 No.297/2011（Commission Implementing Regulation（EU）No.297/2011，平成23年3月26日公布，平成23年3月28日の日本発送分より），原子力発電所事故による放射性物質のフォールアウトの影響を受けた地域である13都県（当時）で産出した食品等では、輸出国の管轄当局が発行する証明書等を求めるなどの規則が強化された。国際的には、試験所認定の要求事項に適合していない機関の分析値では通用しなくなる状況があり、研究機関においても、国際的な分析法の妥当性確認のための室間共同試験に参加するためにISO/IEC 17025の認定を取得していることが参加要件である場合も出てきている。分析法の開発などに携わる場合、世界に通用する分析値を出せる体制を整備すること、それを維持し、品質保証が行われた状態にあることを第三者に認定されていることが、分析値の信頼性の根拠になっているという意識は、今後重要になっていくと考えられる。

食総研標準物質生産部門では、2007年のISO/IEC 17025認定取得以来、その管理上の要求事項及び技術的要求項目について整備、維持している。最初の認定は、トウモロコシ、ダイズの遺伝子組換え体標準物質分析のための標準物質生産者としての認定であり、以降、2009年に同じく遺伝子組換え体の校正者（濃度）、2011年にアクリルアミドの試験事業者として認定された（認定番号ASNITE0018CRT）。管理上の要求事項は共通であることから、放射能測定においても、技術的要求項目に適うよう手順書の整備等を行った。また、試験事業者としての認定に必要な技能試験については、（一財）日本食品分析センターの茶葉（2012年3月）、（公財）日本分析センター・（財）日本冷凍食品検査協会の玄米（粉）（2012年9月）、（公財）日本適合性認定協会の大豆（粒状）（2013年4月）に参加したがいずれも良好な結果（満足）を得られていた。

そこで、認定の定期検査のタイミングに合わせ2013年春に、それまでの遺伝子組換え部門の標準物質生産及び校正、アクリルアミド部門の試験を廃止し、遺伝子組換えの試験事業者としての申請と共に、放射能分析についての試験事業者の申請を行った。2013年7月に改めて、遺伝子組換え体濃度／トウモロコシ、大豆（標準物質関連のものに限る）及び放射性セシウム／コメ、小麦（標準物質）の試験について、ISO/IEC 17025:2005に適合していることの認定を受けた（認定番号ASNITE0018T）。なお、認定区分が、化学製品／標準物質（試験）であるように、どちらも標準物質関連もしくは標準物質の試験に限られている。

#### 4. その他の行政対応

放射能測定における精度管理にかかる試験及び業務以外にも、食品中に含まれる放射性セシウムの動態や測定についての農林水産省所管の研究開発を行う独立行政法人として、また食品にかかる研究専門機関として、農林水産省や農林水産省を通じて行政対応としての食品中の放射性物質にかかる調査協力も行っている。

2012年には、原子力規制庁の「総合モニタリング計画」における食品（農・林・畜・水産物等）のモニタリング計画の中の食品摂取を通じた実際の被ばく線量の把握において、福島県内において数年を視野に置いて、食品の放射性物質の調査を実施することになっており、これを受けて福島県は「平成24年度福島県における日常食の放射線モニタリング調査計画」において、福島県内の日常食中の放射性物質の調査<sup>7)</sup>を行うことになった。これについて農林水産省からの協力依頼により、分析機関として食総研も加わった。また引き続き、2013年の調査についても、協力予定である。個別の食品・農産物としての検査体制と、その検査体制下での実際に食べている食事中での放射性物質の量の調査（被曝量の調査）は、現実の食生活における放射性物質の実態把握には重要である。農産物など食品材料や食事に含まれる放射性物質のどちらもが、事故後明らかに漸減傾向にあることがわかってきており、今後もこれらの調査を継続し、この低下をより明らかに示していくことが、福島県のみならず他県においても、食生活への放射性物質の影響について、適切な判断を促すための情報となるだろう。

#### おわりに

食品中の放射性物質に関する情報発信やそれまでデータのなかった日本独自の食品素材や食品における放射性セシウムの動態を解析することなど、食総研における原子力発電所事故に対する緊急対応は、迅速に行われた。原子力発電所事故から2年以上が経過し、原子力発電所事故によるフォールアウトを受けたことにより高くなった空間線量も各地で低下しており、農研機構や大学その他による栽培法などに対する対策法の開発とその積極的な活用もあり、農産物・食品等や食事に含まれる放射性セシウム量も漸減傾向である。ただし、<sup>137</sup>Csの半減期は約30年とこれからも長く環境中に残る。西日本や今回の事故のフォールアウトの影響が小さい地域で時々検出される野生のきのこや輸入食品で基準値を越える製品が見つかる例などは25年前のチェルノブイリ原子力発電所事故やそれ以前の大気圏内核実験などの影響によるものである。水産物や野生のきのこや鳥獣等、栽培や飼養をしていない食品素材の放射性物質の量はまだ高いものが検出される。また、今後、作付制限や出荷制限・摂取制限が解除されていく地域もあることから、今後もまだ息の長い検査体制の維持が必要である。原子力発電所事故の対応において、行政の報告への不信が大きくなってしまったこともあり、検査

体制や検査の分析結果などに対する不信感がある一方で、検査を行うことについての要求は逆に大きくなっているのが、現在の状況である。食総研でも、標準物質の作製など分析法や分析値についての品質保証など、食品における放射能分析とその分析値の信頼を取り戻すための活動も根気よく続けていく必要があると考えている。

(放射性物質影響研究コーディネーター 濱松潮香)

- 1) 亀谷宏美, 萩原昌司, 根井大介, 柿原芳輝, 木村啓太郎, 松倉潮, 川本伸一, 等々力節子, NaI (Tl) シンチレーションサーベイメータによる穀物試料の放射性セシウム測定-環境放射線の遮へい効果と Ge 半導体検出器測定との相関-, 日本食品科学工学会誌, 58 (9), 464-469 (2011)
- 2) (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 環境パラメータ・シリーズ 4 増補版 (2013 年) 食品の調理・加工による放射性核種の除去率-我が国の放射性セシウムの除去率データを中心に- (2013)
- 3) 三浦勉, 柚木彰, 濱松潮香, 海野泰裕, 八戸真弓, 等々力節子, 放射性セシウム分析のための玄米認証標準物質 (1) 開発の背景とねらい, 第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p71 (2013)
- 4) 八戸真弓, 濱松潮香, 等々力節子, 海野泰裕, 三浦勉, 柚木彰, 放射性セシウム分析のための玄米認証標準物質 (2) 標準物質候補試料の調製, 第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p72 (2013)
- 5) 海野泰裕, 三浦勉, 柚木彰, 八戸真弓, 濱松潮香, 等々力節子, 放射性セシウム分析のための玄米認証標準物質 (3) 認証値の決定, 第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p73 (2013)
- 6) 濱松潮香, 川本伸一, 松倉潮, 五十部誠一郎, 等々力節子, 内藤成弘, 奥西智哉, 木村啓太郎, 柚木彰, 海野泰裕, 三浦勉, 放射性セシウムを含む玄米粒認証標準物質, 平成 24 年度 (独) 農業・食品産業技術総合研究機構主要普及成果 (参照 URL: [http://www.naro.affrc.go.jp/project/results/laboratory/nfri/2012/510b0\\_04\\_76.html](http://www.naro.affrc.go.jp/project/results/laboratory/nfri/2012/510b0_04_76.html) 2013 年 11 月 11 日アクセス)
- 7) 福島県における日常食の放射線モニタリング結果  
[http://www.cms.pref.fukushima.jp/pcp\\_portal/PortalServlet;jsessionid=CC34384BE7B030486B26884C9E765AFD?DISPLAY\\_ID=DIRECT&NEXT\\_DISPLAY\\_ID=U000004&CONTENTS\\_ID=31532](http://www.cms.pref.fukushima.jp/pcp_portal/PortalServlet;jsessionid=CC34384BE7B030486B26884C9E765AFD?DISPLAY_ID=DIRECT&NEXT_DISPLAY_ID=U000004&CONTENTS_ID=31532) (2013 年 11 月 11 日アクセス)

### (用語解説)

拡張不確かさ 統計的な標準偏差に相当する標準不確かさを推定し、さらに個々の要因によって生じる標準不確かさを総合的に合成した合成標準不確かさを求め、それに一定の信頼率を付与したものを拡張不確かさといい、測定値の大部分を含むと期待できる範囲の区間を示す。拡張不確かさで表したい信頼の水準としては、包含係数 $k=2$ の時に約95%の信頼の水準を持つ区間となり、一般的に良く用いられる。

U8 容器, 2L マリネリ容器 文部科学省放射能測定法シリーズ7「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」にあるように、ガンマ線測定で用いられる容器は多種多様であるが、一般的には、V-1, V-2, V-3, U-4, U-8, ラストロウェア, マリネリ容器などが使われる。U8 容器は、プラスチック製の円筒状容器で、プラスチック壺（プラ壺）や軟膏瓶とも呼ばれており、一般的な化学分析等の少量の試料分注に使われている。安価で使い捨てに向いており、100mlと多種類少量の環境試料（灰、土壌その他）の場合によく使われている。マリネリ容器は、容器の底に大きなくぼみがあり、検出器のセンサー部分（エンドキャップ）にはめ込むような形であり、緊急を要する場合や、水や生乳等の液体、細かく裁断された野菜等を前処理し測定する場合によく用いられている。

## 参考 1 放射性物質影響ワーキンググループからの情報発信等

学会等の一般講演を除き、ワーキンググループメンバーが行った情報発信等をまとめた。

平成 23 年 (2011 年)	3 月	「東日本大震災に伴い発生した原子力発電所被害による食品への影響について」ホームページ掲載 (22 日)
	4 月	緊急シンポジウム「放射性物質の食品影響と今後の対応」(18 日, 於: つくば市 つくば国際会議場)
	10 月	食品開発 2011 記念セミナーにおいて講演「食品の放射能汚染の今後の問題点と測定法について」(5 日, 主催 UBM メディア株式会社, 於: 東京都 東京ビッグサイト)
		7th International Symposium on Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 京都講演「Radioactive Fallout on Food and Related Research in NFRI」(11 日, 主催 International Society of Biocatalysis and Agricultural Biochemistry, 於: 京都市)
		フード・フォーラム・つくば 秋の例会講演会「放射性物質を理解する－基礎, 測定・検査法, 食品や人体への影響－」(食総研) (13 日, 主催 フード・フォーラム・つくば・食総研共催, 於: つくば市 つくば国際会議場) (「食品と開発」2012 年 1 月号掲載)
		中国農産物開発研究所セミナーにおいて講演「Radioactive Fallout on Food and Related Research in NFRI」(25 日, 主催 中国農業科学院, 於: 北京市)
		「食糧－その科学と技術－第 50 号」放射性物質と食品に関連した論文 153 編の和文要約を発行, 配布 (28 日)
	11 月	平成 23 年度食品関係技術研究会講演「放射性物質の食品への影響－(独) 農研機構食品総合研究所の緊急対応－」(1 日, 於: つくば市 つくば国際会議場)
		食品総合研究所研究成果展示会 2011 公開講演会「放射性セシウムの食品影響と測定法について」(2 日, 於: つくば市 つくば国際会議場)
		2011 年実践総合農学会第 6 回地方大会にて基調講演「放射能汚染と風評被害」(5 日, 主催 実践総合農学会, 於: 福島県鮫川村公民館)
		平成 23 年度食品包装技術セミナー (後期) において基調講演「食品の安全性に関わる研究開発」(9 日, 主催 一般社団法人日本食品包装協会, 於: 東京都 北とぴあ)
		長野県工業技術総合センター 研究・成果発表会において特別講演「放射性物質の食品への影響と測定法について」(25 日, 主催 長野県工業技術総合センター, 於: 長野市 長野県工業技術総合センター)
		日本食品工学会秋季講演会において講演「放射性物質の食品への影響に関連する食総研の取り組み」(26 日, 主催 日本食品工学会, 於: 栃木県那須塩原)

		<p>柏市平成 23 年度第 2 回給食施設従事者研修において講演「放射性物質の基礎知識と食品への影響-リスクを考える-」(28 日, 主催 柏市, 於: ウェルネス柏)</p> <p>東京顕微鏡院第 80 回食と環境のセミナーにおいて講演「放射性物質の食品への影響」(28 日, 主催(財)東京顕微鏡院, 食と環境の科学センター, 於: 東京都中央区立月島社会教育会館)</p>
	12 月	<p>産学官共同研究による農林事業開発シンポジウム～平成 23 年度未来農林事業開発研究会研究成果発表会～において講演「食品の放射能汚染とその対応」(9 日, 主催:(社)日本工業技術振興協会, 於: 東京都 キャンパスイノベーションセンター)</p> <p>物質・材料研究機構第 2 回放射線計測セミナーにおいて講演「放射性物質の食品への影響」(12 日, 主催(独)物質・材料研究機構, 於: つくば市 物質・材料研究機構)</p> <p>茨城県県南生涯学習センター平成 23 年度天章堂講座において講演「食の安全と表示を守る仕組み - 農薬から放射性物質まで-」(12 日, 主催 茨城県県南生涯学習センター)</p>
平成 24 年 (2012 年)	1 月	<p>新食品会平成 23 年度第 5 回例会において講演「放射性物質の食品への影響とその対応」(26 日, 主催(一財)食品産業センター, 於: 東京都)</p> <p>福島県桑折町教育委員会講演会において講演「放射能と食品安全 - 風評被害を防止する -」(28 日, 主催 桑折町, 於: J A 伊達みらい桑折総合支店)</p>
	2 月	<p>全国学校保健・養護教諭担当指導主事会「放射性物質の食品への影響」(11 日, 主催 全国学校保健・養護教諭担当指導主事会, 於: 東京都)</p> <p>平成 23 年度第 2 回日本食品分析センター講演会「食の安全を守る仕組み - 農薬から放射性物質まで-」(21 日, 主催(一財)日本食品分析センター, 於: 東京都)</p> <p>東京都栄養士会 教育・研究部会講演会「放射性物質の食品影響と(独)農研機構食品総合研究所の対応」(25 日, 主催(公社)東京都栄養士会, 於: 東京都)</p> <p>食品総合研究所講演会「食品中放射性物質測定入門-サンプリング, 測定, データ解析の基礎」(27 日, 食総研, 於: つくば市 食総研)</p>
	3 月	<p>中央味噌研究所平成 23 年度第 2 回技術講習会にて講演「放射性物質の食品への影響とその対応」(8 日, 主催(社)中央味噌研究所, 於: 東京都 鉄鋼会館)</p> <p>平成 23 年度農林水産省補助事業報告書「災害時の緊急対応における食品の安全性確保～東京電力福島第一原子力発電所事故による緊急時対応に係わる技術情報整理～」(社)農林水産・食品産業技術振興協会 (15 日発行, 食総研協力)</p>



	プレスリリース「白米からのバイオエタノール製造時における放射性セシウムの動態の解析」(16日)
4月	農研機構ホームページ「東日本大震災への対応」サイト更新(農研機構)
	日本技術士会農業部会例会講演会において講演「放射性物質の食品への影響」(7日, 主催(公社)日本技術士会農業部会, 於: 東京都 日本技術士会)
	食品総合研究所一般公開公開講演会「知っておきたい放射能の知識」(20日, 於: つくば市 食総研)
5月	食品総合研究所講演会「食品中放射性物質測定入門-サンプリング, 測定, データ解析の基礎」(16日, 於: つくば市 食総研)
	静岡大学食品・生物産業創出拠点第29回研究会公開講演会において講演「放射性物質の食品への影響と食品総合研究所の緊急対応について」(18日, 主催 静岡大学生物産業創出拠点, 於: 静岡市 静岡県男女共同参画センター あざれあ)
7月	平成24年度関東甲信越地区醸造研究会において講演「食品総合研究所における放射性物質影響研究について」(5日, 主催 関東甲信越地区醸造研究会, 於: 高崎市 群馬県立群馬工業技術センター)
	食品ニューテクノロジー研究会2012年7月例会見学において講演「放射性物質の食品影響に関する食品総合研究所の緊急対応」(5日, 主催(株)日本食糧新聞社, 於: つくば市 食総研)
	食総研・産総研ジョイントシンポジウム2012-食品の放射能測定の信頼性確保に向けて-「放射性物質の食品への影響と食品総合研究所の緊急対応について」(22日, 主催 食総研・産総研, 於: 東京都 星陵会館ホール)
	コラボ産学官安全工学分野において講演「放射能対策技術, 防災技術」震災後の技術課題 Part2-1において講演「食品の放射能汚染とその測定」(食総研)(27日, 主催(一社)コラボ産学官, 於: 東京都 朝日信用金庫船堀センター)
	農研機構夏休み公開で「東日本大震災への取り組み」を展示(28日, 農研機構, 於: つくば市 食と農の科学館)
	応用物理学会放射線分科会放射線夏の学校において講演「食品照射と食品の放射能測定」(8日, 主催(公社)応用物理学会放射線分科会, 於: つくば市 つくばグランドホテル)
8月	日本食品工学会第13回(2012年度)年次大会シンポジウムにおいて講演「放射性セシウムの基準値はどのように決められたのか? -仕組みと経緯, 暫定規制値と新基準値-」(9日, 主催(一社)日本食品工学会, 於: 札幌市 北海道大学)
	食品ニューテクノロジー研究会2012年8月例会「放射性物質の食品への影響と測定法について」(24日, 主催 日本食糧新聞社, 於: つくば市 食総研)

		プレスリリース「放射性セシウムを含む玄米の認証標準物質を開発－国際規格に従った仕様で2012年8月31日から頒布開始－」(30日)
9月		平成24年度第1回国際計量研究連絡委員会において講演「放射性物質の食品への影響と食品総合研究所の緊急対応について」(4日, 主催 国際計量研究連絡委員会, 於: 東京都 泉ガーデンコンフェレンスセンター)
		食品総合研究所要覧(食品の加工・調理工程での放射性セシウムの動態解明について紹介)(28日)
		農業環境工学関連学会2012年合同大会シンポジウムにおいて講演「食品の安全を守る仕組み-リスク分析とは?-」(30日, 主催 農業環境工学関連学会, 於: 宇都宮市 宇都宮大学)
11月		第120回農学図書館情報セミナーにおいて講演「食品と放射能－食品総合研究所の緊急対応－」(8日, 主催 特定非営利活動法人 日本農学図書館協議会, 於: 東京都 明治大学和泉図書館ホール)
		家畜衛生フォーラム2012において講演「放射性物質の食品への影響とその測定法」(9日, 主催 日本家畜衛生学会, 於: 東京都 Meiji Seika ファルマ株式会社本社講堂)
		第14回放射線・放射能・中性子計測クラブ研究会「食品の放射能分析の妥当性評価シンポジウム」において講演「食総研における食品中の放射性物質に係わる取り組み」(16日, 主催: (独) 産業技術総合研究所計量総合センター計測クラブ, 於: つくば市 (独) 産業技術総合研究所)
平成25年 (2013年)	2月	平成24年度国際計量研究連絡委員会放射線部会において講演「食総研における食品中の放射性物質に係わる取り組み」(1日, 主催 (独) 産業技術総合研究所, 於: つくば市 産総研)
		第15回放射線・放射能・中性子計測クラブ研究会「放射線・放射能計測の信頼性」大阪シンポジウムにおいて講演「食総研における食品中の放射性物質に係わる取り組み」(28日, 主催 (独) 産業技術総合研究所計量総合センター計測クラブ, 於: 大阪市 (株) ポニー工業)
	4月	シンチレーション式放射能測定器－食品中の $\gamma$ 線放出核種 (JIS Z 4342 *) 新規制定説明会において講演「食品総合研究所における食費中の放射性物質に係る取り組み」(23日, 主催 (一財) 日本規格協会, 於: 東京都 日本規格協会)
	6月	2013国際食品工業展アカデミックプラザでのブース展示「農産物の加工・調理における放射性物質の動態」(11日－14日, 主催 (一社) 日本食品機械工業会, 於: 東京都 東京ビッグサイト)
	7月	食品分析・標準化センター標準物質生産部門が標準物質にかかる放射性セシウム測定において, (独) 製品評価技術基盤機構認定センターからISO/IEC17025に基づく認定 (ASNITE0018T) を取得

8月	第17回放射線・放射能・中性子計測クラブ研究会「放射線・放射能計測技術セミナー（福島）」において講演「食品の加工・調理における放射性物質の動態」（28日，主催（独）産業技術総合研究所計量総合センター計測クラブ，於：福島市 福島テルサ）
9月	<p>物質・材料研究機構第13回放射線計測セミナーにおいて講演「食品の加工・調理における放射性物質の動態」（9日，主催（独）物質・材料研究機構，於：つくば市 物質・材料研究機構）</p> <p>環境パラメータ・シリーズ4増補版（2013年）「食品の調理・加工による放射性核種の除去率（概要版）」の発行（（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター技術報告書，データの整備検討委の委員として参加，分担執筆）</p>

## Ⅱ 農産物と食品の加工・調理における放射性セシウムの動態

### 1. はじめに

平成 23 年 3 月の東京電力福島第一原子力発電所事故により放出された大量の放射性物質は周辺の土壌や海洋へ拡散され、これらの放射性物質によって農畜産物が汚染される事態となった。これを機にわが国では、国内産の食品を対象にした放射性物質のモニタリング検査とその管理が実施されている。

原発事故以前は、国内産食品の放射性物質汚染はないという前提から、輸入食品のみを対象に 370 Bq/kg（セシウム(Cs)-134 と Cs-137 の濃度の合算値）という暫定限度値が設定されていた<sup>1)</sup>が、事故後は平成 23 年 3 月 17 日に暫定規制値（野菜類・穀類・肉・卵・魚・その他で 500 Bq/kg）が<sup>2)</sup>、平成 24 年 4 月 1 日からは暫定規制値に代わり新たに基準値（一般食品で 100 Bq/kg）が設定され、現在はこの基準値を基にモニタリングが実施されている<sup>3)</sup>。基準値は、環境中に放出された放射性物質のうち長期的な影響を考慮する必要がある核種（Cs-134, Cs-137, ストロンチウム(Sr)-90, ルテニウム(Ru)-106, プルトニウム(Pu)）を対象に設定されている。セシウム以外の核種は測定に時間がかかることから、セシウム以外の核種による影響も含めた上で、放射性セシウム濃度を用いた基準値が設定されており、放射性セシウムの濃度を測定することにより対象核種すべての影響を判断できる仕組みになっている<sup>4)</sup>。

国内食品を対象とした食品中の放射性物質検査は、原子力対策本部が定めた「検査計画、出荷制限等の品目・区域の設定・解除の考え方」（平成 25 年 3 月 19 日改正）を踏まえ、厚生労働省が示した「地方自治体の検査計画」に基づき各都道府県で実施されている<sup>5)</sup>。検査結果はすべて公表され、基準値を超過した品目については、食品衛生法に基づき同一ロットのものすべてが回収・廃棄されている。また、基準値の超過に地域的な広がりが確認された場合は出荷制限が、さらに著しく高濃度の放射性セシウム濃度が検出された場合は摂取制限が、原子力災害対策特別措置法に基づき要請される<sup>6)</sup>。このようにして、国内産食品中の放射性物質は検査・管理されている。

放射性物質を摂取することによる影響を評価する場合、摂取する食品に含まれる放射性物質濃度は、加工・調理前の原材料の値が一般的に用いられている<sup>1)</sup>。しかし、実際に摂取するのは加工・調理された食品であることから、より正確な影響評価のためには、加工・調理における放射性物質の挙動を把握する必要がある。また、加工・調理された食品だけでなく加工食品製造の副産物を利用する事業者にとっては、副産物の濃度を知ることが製品管理において最も重要なことのひとつであるため、最終産物だけでなく加工・調理工程での放射性セシウムの動

態についての情報も必要である。

これまでの食品中の放射性物質の動態に関する情報としては、国際原子力機関 (IAEA) により IAEA Technical Document No. 1616<sup>2)</sup> において食品の加工・調理に関する情報がまとめられている。国内では 1994 年に財団法人原子力環境整備センター (現 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター) により「食品の調理・加工による放射性核種の除去率」が刊行されており、大気核実験によって拡散した放射性核種 (Sr-90, Cs-137) 及び、チェルノブイリ原発事故による放射性核種 (Sr-90, Ru-106, ヨウ素(I)-131, Cs-134, Cs-137) を含む食品を用いた加工・調理工程での放射性物質の除去率がまとめられている。しかしながら、日本特有の食品・食材やその加工・調理による放射性物質の詳細な動態に関するデータはほとんど蓄積されておらず、2011 年の原発事故後の状況に十分に対応することができなかつた<sup>1)</sup>。

原発事故直後より、放射性物質の食品への影響について、食品企業や消費者からの問い合わせが急増したこと、また放射性物質の影響が長期間に渡ることが予想されたことから、食品総合研究所では 2011 年 3 月 25 日に放射性物質影響ワーキンググループを組織し、(1) 食品と放射性物質に関する情報の発信、(2) 国からの要請による迅速な研究活動、(3) 国内および世界に発信すべき基礎的研究の推進について活動している。本稿では、これまでに著者らワーキンググループが取り組んできた「食品の加工・調理工程における放射性セシウムの動態解析」について、穀類を中心とした農産物 (麦類, 大豆, 米) を原料とした食品の加工・調理工程での放射性セシウムの動態について述べる。

## 2. 加工・調理による放射性セシウムの動態解析

### 2.1 麦類の加工・調理における放射性セシウムの動態

#### 2.1.1 製粉・製麦

麦類の放射性物質検査は玄麦で行われているが、玄麦小麦は製粉加工により小麦粉とふすまに分離され、玄麦大麦は精麦加工により精白麦と麦ぬかへと分けられ利用されている。小麦の国内総需要量 (561 万トン, 2012 年) に占める国内産小麦の割合は約 13 % (73 万トン) であり、国産小麦粉の約 50 % はうどん等の麺類へと加工される。精白麦は麦飯として食するほか醸造用としても利用されている。ふすまや麦ぬかも、良質のたんぱく質を含み食物繊維含有量も高いことから配合飼料の原料や肥料としての需要が高い。

被災地域の秋まき小麦は、原発事故発生時には 6-8 葉期であったため、フォールアウトした放射性物質の葉面或いは、根からの吸収による穀粒への汚染が懸念された。6 月の収穫期においては、I-131 (半減期 8 日) は放射能が事故当初の 1/3000 - 1/5000 に減少しており、より半減期の長い放射性セシウム (Cs-134 と Cs-137 の半減期はそれぞれ 2 年と 30 年) による汚染が問題であった。そこで、

汚染レベルの異なる 2011 年産の玄米を用いた小麦粉とふすまへの小麦製粉加工及び、精白麦と麦ぬかへの大麦精麦加工における放射性セシウム ( $\text{Cs-134}$  と  $\text{Cs-137}$  の濃度の合算値) の分配を調べ、加工による各分画の濃度変化 (加工係数) を算出した<sup>3)</sup>。結果を図 1 に示す。

製粉加工、および精麦加工のいずれにおいても、玄麦とその加工品である小麦粉とふすま、または精白麦と麦ぬかの間には放射性セシウム濃度 ( $\text{Bq/kg}$ , 新鮮重) の高い相関関係が認められた。つまり、加工による各分画 (小麦粉とふすま、または精白麦と麦ぬか) への放射性セシウムの分配割合は、玄麦の放射性セシウム濃度に関わらずほぼ一定となった。小麦粉と精白麦の放射性セシウム濃度は玄麦と比べ低くなるのに対し、ふすまと麦ぬかの放射性セシウム濃度は玄麦に比べ高くなった。加工による放射性セシウム濃度の変化を割合で示すパラメータとして加工係数 (加工後の放射性セシウム濃度 ( $\text{Bq/kg}$ , 新鮮重) / 加工前の放射性セシウム濃度 ( $\text{Bq/kg}$ , 新鮮重)) が用いられるが、汚染レベルの異なるそれぞれ的小麦粉の加工係数の平均値は 0.32 であるのに対し、ふすまの加工係数の平均値は 2.19 であった。また、精白麦の加工係数の平均値が 0.57 であるのに対し、麦ぬかの加工係数の平均値は 2.23 となった。食用となる小麦粉や精白麦の加工係数は 1 未満 (平均値の 95 % 信頼区間の上限値) となり、玄麦が基準値以下であれば、加工品である小麦粉と精白麦の放射性セシウム濃度は基準値を超えないことが明らかとなった。一方、ふすまや麦ぬかの加工係数の平均値は 2 以上 3 未満 (95 % 信頼区間) となり、加工により玄麦の放射性セシウム濃度の 2 倍以上の濃度となることが分かった。そのため、玄麦の放射性セシウム濃度が基準値

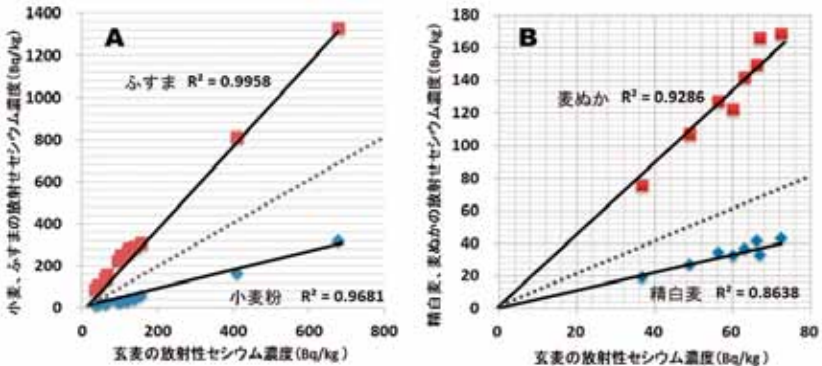


図 1 小麦製粉加工 (A) と大麦精麦加工 (B) における原料玄麦と加工品の放射性セシウム濃度の相関関係。破線は、加工の前後で濃度変化がない場合 (加工係数 1) を示す。

A : ■ (赤) はふすま, ■ (青) は小麦粉を示す。

B : ■ (赤) は麦ぬか, ■ (青) は精白麦を示す。

未満であっても、加工後のふすまや麦ぬかの濃度が飼料の暫定許容値（牛・馬用飼料 100 Bq/kg, 豚用飼料 80 Bq/kg, 家きん用飼料 160 Bq/kg, 養殖魚用飼料 40 Bq/kg）を越える場合が想定される。よって農林水産省は、飼料からの肉、乳、卵において基準値を超過しないよう安全性を確保し、円滑な国産麦の流通や飼料への利用を行うため、本解析データを踏まえ、麦のふすま・麦ぬかの加工係数を 3 として扱うように通知を行った（「平成 23 年産麦に由来するふすま及び麦ぬかの取り扱いについて」23 消安第 3224 号, 23 生産第 4499 号, 23 水産第 545 号, 平成 23 年 9 月 13 日通知）。加工係数が設定されると、玄麦の放射性セシウム濃度から、ふすまや麦ぬかの濃度を予測することが可能となるため、食料や飼料の原料取引における重要な参考情報として用いられている。また、小麦については加工品である小麦粉とふすまにおける放射性セシウムの分布割合を算出した。玄麦小麦に含まれる放射性セシウム量 (Bq) を 100 % とした場合、外皮であるふすまに約 80 %, 胚乳粉である小麦粉に約 20 % が分布していた。

### 2.1.2 うどん・中華麺の調理

小麦粉の種類は、タンパク質の含量によって薄力粉, 中力粉, 強力粉等に分類される。国産の小麦粉はうどんなどの日本麺としての適性が高く、国産小麦の約 50% がうどんやそうめんなどの日本麺へと加工されている。また、うどんと同様に国内で人気があるのが中華麺である。うどんは小麦粉に塩を加えて加工されるが、中華麺は塩の代わりにアルカリ性のかんすいを用いる。かんすいの使用により麺に独特の色と風味、および食感をもたらされ、ラーメンの麺や焼きそば用の麺として幅広く食されている。そこで、国産原料での利用が多いうどんと、日本で特に人気の高い中華麺について、茹で麺の放射性セシウムの加工係数（茹で麺中の食品中の放射性セシウム濃度 (Bq/kg, 新鮮重) / 生麺中の食品中の放射性セシウム濃度 (Bq/kg, 新鮮重)）と残存割合（茹で麺中の食品中の放射性セシウム量 (Bq) / 生麺中の食品中の放射性セシウム量 (Bq) × 100, %）を算出した<sup>3)~5)</sup>。

うどん (3 mm × 2.5 mm × 25 cm) は、放射性セシウムを含む小麦粉 100 に対して、食塩 2, エタノール 2, 水 32 を加えて調製した。うどんの調理は、小麦のめん適性評価法<sup>6)</sup>の茹で方法に従い、生麺質量に対し 10 倍量の沸騰水で、麺の水分含量がおおよそ 75 % 程度になるまで茹でた後、生麺質量に対し 10 倍量の水で 30 秒間水洗したものを茹で麺とした。生麺, 茹で湯, すすぎ水, 茹で麺における加工係数と残存割合を表 1 に示す。

うどんの茹で調理による茹で麺の加工係数は 0.07 となり、茹で麺の放射性セシウム濃度は生麺の 1/10 以下となった。また、茹で麺への放射性セシウムの残存割合は 15 % となり、茹で調理により麺に含まれる放射性セシウムの 85 % が茹で麺から除去されていた。このことから、玄麦の放射性セシウム濃度が基準値と

同じ 100 Bq/kg であった場合、小麦粉に加工されると約 32 Bq/kg（小麦粉の加工係数は 0.32, 2.1.1 製粉・製麦）となり、さらに製麺後、茹で調理されることにより実際に食べる状態の茹で麺の濃度は 3 Bq/kg 以下（うどんの加工係数は 0.07）になると予測されることから、玄麦が基準値以下の濃度であれば、うどん茹で麺の放射性セシウム濃度は基準値を十分に下回ることが確認された<sup>3)</sup>。また、国内のうどんは麺の太さが様々であり、茹で時間も個人の嗜好によって異なるため、麺の太さと茹で時間が放射性セシウムの動態に及ぼす影響も検討した。一般的なうどんの太さの麺（太麺；3 mm × 2.5 mm × 25 cm）と、そうめん程度の太さの麺（細麺；1.5 mm × 1.5 mm × 25 cm）を茹で時間を変えて調理した場合の放射性セシウムの動態を調べたところ、太麺、細麺ともに、喫食に適した茹で時間において、茹で麺の濃度は茹でる前の 1/10 以下となり、茹で麺から茹でる前の 80 % 以上の放射性セシウムが除去されていた。さらに、喫食に適した茹で時間以上に茹で時間を延長しても、放射性セシウムの有意な低減効果は得られないことも明らかとなった（表 2）。これらのことから、うどんは喫食に適した茹で調理を行うことで、麺の太さに関わらず 80 % 以上の除去効果があることが示された<sup>4)</sup>。

表 1 うどん調理における放射性セシウムの動態

	生麺	茹で湯	すすぎ水	茹で麺
加工係数	1.00	—	—	0.07
残存割合 (%) <sup>*</sup>	100	85	10	15

<sup>\*</sup> 茹で湯、すすぎ水、茹で麺の残存割合の合計が 110 となるのは実験上の誤差である。

表 2 麺の太さと茹で時間の違いがうどん調理における放射性セシウムの動態に及ぼす影響

太麺 (3mm × 2.5mm)	茹で時間 (分)				
	10	20 <sup>*1</sup>	30	40	
加工係数	0.094 <sup>a</sup>	0.061 <sup>b</sup>	0.060 <sup>b</sup>	0.062 <sup>b</sup>	
残存割合 (%)	19 <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>	18 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>	
細麺 (1.5mm × 2.5mm)	茹で時間 (分)				
	1.5	3 <sup>*2</sup>	4.5 <sup>*2</sup>	6	10
加工係数	0.15 <sup>a</sup>	0.084 <sup>b</sup>	0.057 <sup>c</sup>	0.045 <sup>c</sup>	0.049 <sup>c</sup>
残存割合 (%)	29 <sup>a</sup>	18 <sup>b</sup>	14 <sup>bc</sup>	12 <sup>c</sup>	15 <sup>bc</sup>

各麺において加工係数ごと、残存割合ごとに Tukey の多重比較検定を行った。異なるアルファベットは有意差があることを示す。

<sup>\*</sup> 1：太麺の最適な茹で時間を示す。

<sup>\*</sup> 2：細麺の最適な茹で時間を示す。



表3 中華めん調理における放射性セシウムの動態

		生麺	茹で湯	茹で麺
中華めん (かんすい使用)	加工係数	1.00	—	0.26
	残存割合 (%)*	100	47	46
食塩麺 (食塩使用)	加工係数	1.00	—	0.17
	残存割合 (%)*	100	67	32

\* 茹で湯，茹で麺の残存割合の合計が100にならないのは実験上の誤差である。

中華麺は(1.5 mm × 1.5 mm × 25 cm)，放射性セシウムを含む小麦粉 100 に対して，粉末状かんすい(炭酸カルシウム 60 % (w/w)，炭酸ナトリウム 40 % (w/w)) 1.3，エタノール 2，水 31 を加えて調製した。中華麺の調理もまた，小麦のめん適性評価法<sup>6)</sup>の茹で方法に従った。生麺質量に対し 10 倍量の沸騰水で，茹で麺質量が生麺質量の約 1.8 倍程度となるまで茹でたものを茹で麺とした。生麺，茹で湯，茹で麺における加工係数と残存割合を表 3 に示す。

中華麺の茹で調理による茹で麺の加工係数は 0.26 となり，茹で麺の放射性セシウム濃度は生麺の約 1/4 程度となった。また，茹で麺への放射性セシウムの残存割合は 46 % となり，茹で調理により麺に含まれる放射性セシウムの 54 % が茹で麺から除去されていた。前項のうどん茹で麺の加工係数 (0.07) や残存割合 (0.15) と比較すると，中華麺の加工係数と残存割合は高く，茹で調理による放射性セシウムの低減効果はうどんよりも小さいことが示唆された。かんすいの代わりに同量の食塩を用いて調整した食塩麺では，茹で麺への放射性セシウムの残存割合が 32 % となり，かんすいを使用した場合より残存割合が有意に低かった ( $p < 0.01$ )。これらのことから，中華麺の茹で調理における放射性セシウムの動態には，かんすいの使用による麺の物性の変化や，麺生地がアルカリ性になっていることが影響を及ぼしている可能性が示唆された。本研究のデータを用いると，放射性セシウム濃度 100 Bq/kg の玄麦を用いても，小麦粉に加工されると約 32 Bq/kg (小麦粉の加工係数は 0.32，2.1.1 製粉・製麦)，さらに中華麺に製麺後茹で調理されると 8.3 Bq/kg (中華麺の加工係数は 0.26) となり，私たちが食する状態の茹で中華麺の濃度は基準値を十分に下回ることが確認された。

### 2.1.3 麦茶 (焙煎・浸出)

麦茶は焙煎した大麦の種子を煮出した飲料である。飲料水の放射性セシウムの基準値は 10 Bq/kg と設定されており，直接飲用する水，調理に使用する水，及び水との代替関係が強い飲用茶に対して適用されている<sup>iv)</sup>。しかし麦茶に対して

は、原料である焙煎前の玄麦大麦に対して一般食品の基準値 100 Bq/kg が適用されている。麦茶の標準的製法<sup>7)</sup>は、水 1.5 L に対して焙煎大麦 50 g を加えて強火で加熱、沸騰したら加熱を停止し、5 分間常温で放置したものをろ過するとされている。焙煎大麦の質量に対して 30 倍量の水で煮出すことから、基準値以下 (100 Bq/kg 以下) の玄麦大麦を使用した麦茶は、飲用水の基準値 (10 Bq/kg) を超過することはないと考えられる。しかし、実際のデータが存在しないため、麦茶の加工 (焙煎麦からの浸出) による放射性セシウムの加工係数 (麦茶の放射性セシウム濃度 (Bq/kg, 新鮮重) / 焙煎大麦の放射性セシウム濃度 (Bq/kg, 新鮮重)) と焙煎大麦から麦茶への放射性セシウムの移行割合 (麦茶中の食品中の放射性セシウム量 (Bq) / 焙煎大麦中の放射性セシウム量 (Bq) × 100, %) を算出した<sup>8)</sup>。

大麦の放射性セシウムの濃度は、焙煎加工 (210 °C, 60 分) により 119 Bq/kg から 138 Bq/kg へと増加し、加工係数は 1.16 となった。この時の水分含量は 12.5 % から 0.3 % に減少していた。放射性セシウム濃度に質量を乗じた放射性セシウム量 (Bq) を焙煎加工の前後で比較するとほぼ等しかった (データ未掲載) ことから、濃度の増加は水分量の減少に起因するものであり、焙煎加工による放射性セシウムの揮散はないと考えられた。日本食品標準成分表 2010<sup>7)</sup> における麦茶の可溶性固形分値 (Brix %) は 0.3 % となっているが、可溶性固形成分の浸出や麦茶の色調は、原料の焙煎状態や玄麦大麦の状態にも影響されることから、5, 60, 120 分の浸出時間において放射性セシウムの動態を調べた。結果を表 4 に示す。

可溶性固形分値は、浸出時間 5 分で 0.045 %, 60 分で 0.532 % となり、60 分以上の浸出時間であれば標準的な麦茶と比べて十分な浸出が行われていると判断された。焙煎大麦から麦茶への加工係数は、60 分で 0.0109, 120 分の浸出時間でも 0.0133 となり、原料に 100 Bq/kg の大麦を使用し 120 分間浸出したとしても、焙煎大麦の濃度が 116 Bq/kg (加工係数 1.16)、最終産物の麦茶の濃度は 1.5 Bq/kg (120 分間浸出の加工係数 0.013, 116 Bq/kg × 0.013 ≒ 1.5 Bq/kg) と予測される。このことから、原料の玄麦大麦が基準値以下の濃度であれば、麦茶の放射性セシウム濃度は基準値以下になることが確認された。また、各浸出時間にお

表 4 焙煎麦から麦茶への放射性セシウムの加工係数と移行割合

浸出時間 (min)	Brix (%) <sup>*</sup>	加工係数	移行割合 (%)
5	0.045	0.0053	15
60	0.532	0.0109	31
120	0.787	0.0133	38

<sup>\*</sup> 可溶性固形分。

る放射性セシウムの移行割合は60分の浸出時間で31%、120分においても38%であり、麦茶中へ浸出するよりも麦茶浸出残渣へ残る放射性セシウムの割合のほうが大きいことが分かった。

## 2.2 大豆の加工・調理における放射性セシウムの動態

大豆は米・小麦に次ぐ主要な穀物であり、食用のみならず、油糧用、飼料、種子等に利用されている。国内大豆需要量(304万t)のうち食用に利用される食用大豆は需要量の約31%(94万t)である。食用大豆に占める国産大豆の割合は約24%(23万t)であり、国産大豆の約90%が加工・調理された状態で消費されている。国産大豆の用途の内訳は、豆腐60%、納豆12%、煮豆・総菜9%、味噌・醤油9%、その他(きな粉、お菓子等)9%となっている<sup>9)</sup>。そこで、国産大豆が加工・調理される割合が高い豆腐、納豆、煮豆について、放射性セシウムの加工係数(加工後の食品中の放射性セシウム濃度(Bq/kg, 新鮮重)/加工前の食品中の放射性セシウム濃度(Bq/kg, 新鮮重))と残存割合(加工後の食品中の放射性セシウム量(Bq)/加工前の食品中の放射性セシウム量(Bq)×100,%)を算出した<sup>9)</sup>。

### 2.2.1 豆腐加工

豆腐は大豆の搾り液である豆乳を凝固させた加工食品である。凝固剤添加後の製造工程の違いにより、木綿豆腐、絹ごし豆腐、充填豆腐に分けられる。木綿豆腐や絹ごし豆腐は、型枠から出した後に水槽に取り出し水晒しを行うため、豆腐中の放射性セシウムが水中へ移行する可能性が考えられるが、充填豆腐は凝固剤を添加後、容器に充填・密封し凝固させ水晒しを行わない。このことから、より安全側に放射性セシウムの動態を見積もるために充填豆腐の加工工程における放射性セシウムの動態を検討した。

大豆1.5kgを0.65kgの蒸留水で3回洗浄後、洗浄水を除去し全体質量が7.5kgとなるように蒸留水を加え、20℃で18時間浸漬し膨潤させた。浸漬水を除去後、全体質量が10.5kgとなるように大豆に蒸留水を加え、フードプロセッサで磨砕した状態の呉を得た。呉に消泡剤(1%)を加え3分間煮沸後、蒸発した水分を補充し、豆腐製造用のナイロンメッシュろ過袋で絞った。ろ過した液を豆乳、ろ過袋に残存した画分をおからとした。豆乳に塩化マグネシウム(0.25%)を添加し十分に攪拌した後、80℃で1時間加熱固化し、さらに5℃で一昼夜保存したものを豆腐とした。豆腐加工工程における放射性セシウムの加工係数(加工後の食品中の放射性セシウム濃度(Bq/kg, 新鮮重)/加工前の食品中の放射性セシウム濃度(Bq/kg, 新鮮重))と残存割合(加工後の食品中の放射性セシウム量(Bq)/加工前の食品中の放射性セシウム量(Bq)×100,%)を表5と図2に示す。

表5 豆腐・納豆・煮豆への加工・調理における放射性セシウムの加工係数

加工品名	加工係数	
豆腐	おから	0.18
	豆乳	0.13
	豆腐	0.12
納豆	加圧蒸煮豆	0.40
	納豆	0.40
煮豆	—	0.20

おから、豆乳、豆腐の加工係数は、0.18、0.13、0.12となり、原料大豆の放射性セシウム濃度が100 Bq/kgであった場合、おから、豆乳、豆腐の濃度はそれぞれ18 Bq/kg、13 Bq/kg、12 Bq/kgとなった。豆腐への加工により、原料大豆の濃度より低くなることがわかった。また、原料大豆に含まれる放射性セシウム量の30%がおからに、67%が豆乳に残存した。豆腐の残存割合は67%であり、豆乳から豆腐への加工による放射性セシウムの低減効果はなかった。しかしながら、木綿豆腐や絹ごし豆腐では水晒しの工程があることから、豆乳から豆腐への加工工程において充填豆腐よりも放射性セシウムが低減されると考えられる。

## 2.2.2 納豆加工

一般的に販売されているポリスチレン容器に入った納豆の加工工程における放射性セシウムの動態を検討した。洗浄後、20℃で16時間浸漬した大豆を0.18–0.20 MPa、131–133℃にて30分間加圧蒸煮し蒸煮大豆を得た。納豆菌胞子を蒸煮大豆1gあたり1000個となるように接種した後、納豆発酵用ポリスチレン容器に充填し18時間、39℃で発酵させて納豆とした<sup>10)</sup>。納豆加工における放射性セシウムの加工係数と残存割合を表5と図2に示す。

納豆の加工係数は0.40となった。原料大豆の放射性セシウム濃度が100 Bq/kgであった場合、納豆の放射性セシウム濃度は40 Bq/kgとなり、納豆への加工により放射性セシウム濃度が基準値を上回らないことが示された。また、納豆菌胞子の接種前の蒸煮大豆の加工係数も0.4であり、発酵工程の前後で放射性セシウム濃度が変化しないことが分かった。残存割合を調べると、蒸煮工程において大豆から蒸煮排水へ17%の放射性セシウムが移行しており、蒸煮大豆の残存割合は67%、発酵後の納豆は65%が残存していた。このことから発酵工程による放射性セシウムの低減効果がないことが示された。

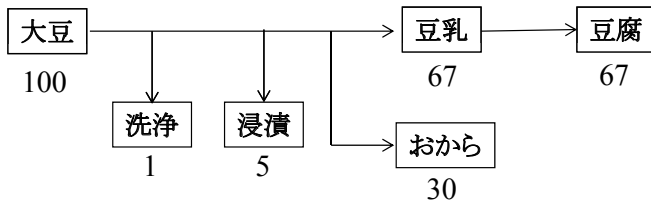
## 2.2.3 煮豆調理

煮豆は醤油と砂糖を加えて調理される方法で製造した<sup>9)</sup>。1kgの原料大豆を

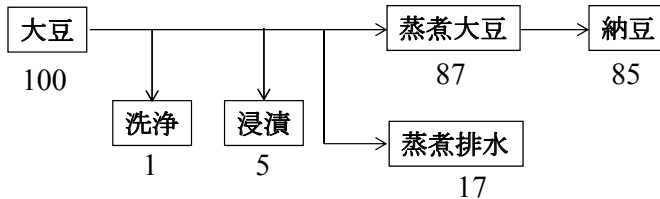
洗浄後、3 kg の蒸留水で浸漬した。浸漬水を除去し、全体質量が 4 kg となるように蒸留水を加え、2 時間穏やかに煮沸した。砂糖 350 g と醤油 150 ml を加え、さらに 15 分煮沸して煮豆を得た。煮豆の加工係数は 0.20 となり、原料大豆の放射性セシウム濃度が 100 Bq/kg であった場合、煮豆の放射性セシウム濃度は 20 Bq/kg となり、原料大豆の放射性セシウム濃度が基準値以下で管理されていれば、煮豆の放射性セシウム濃度が基準値を上回らないことが示された。また、煮豆への放射性セシウムの残存割合は 45 % であり (表 5)、放射性セシウムの 45 % が大豆から煮汁へと移行していた (図 2)。

食品中のセシウムの挙動と類似した元素にカリウムがある。カリウムを放射性セシウムの指標として利用した野外調査研究がいくつか報告されており<sup>11) 12)</sup>、実

A. 豆腐加工工程での放射性セシウムの残存割合 (%)



B. 納豆加工工程での放射性セシウムの残存割合 (%)



C. 煮豆調理工程での放射性セシウムの残存割合 (%)

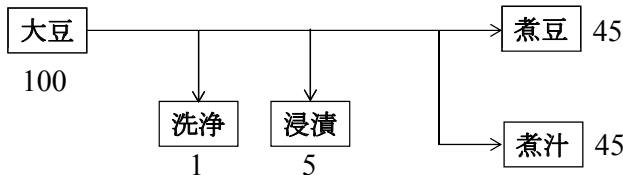


図 2 豆腐・納豆・煮豆の製造工程での放射性セシウムの残存割合

際カリウムの除去率がセシウムの除去率の目安として利用できる場合があることが示唆されている<sup>1)</sup>。日本食品標準成分表 2010<sup>7)</sup> に示された数値から間接的にみれば、豆腐、納豆、煮豆のカリウムの加工係数を求めると、それぞれ 0.12, 0.07, 0.35, 0.17 となり、今回算出した放射性セシウムの加工係数とほぼ同程度の値となったことから、大豆の加工・調理においても、安定性カリウムが放射性セシウムの指標と成り得るかもしれない。

## 2.3 米の加工・調理における放射性セシウムの動態

### 2.3.1 精米加工・炊飯

米は国民の主食であり、一人当たりの摂取量が多く、野菜等の他の品目と比べ生産量が多い。また、生産農家数も極めて多く、麦と異なり農家による直接販売等を含め多様な流通形態にある。そのため、作付制限や他品目より濃密な放射性物質検査を行うことで、基準値を超過した米を流通させないような取り組みが行われている。平成 23 年産米の放射性物質検査は、検査件数 26,464 件のうち基準値を超過したものは 592 件であり、全体の約 2.2 % となったが、平成 24 年産米では、作付制限や吸収抑制対策および出荷後の検査を組み合わせた安全確保のための取り組みが実施され、検査件数 1,032 万件のうち基準値超過は 84 件（全体の 0.0008 %）となり、平成 23 年産と比べて基準値を超過した米は極めてわずかな発生割合となった<sup>vi)</sup>。米の放射性物質検査は玄米の状態で行われている。玄米に含まれる放射性セシウムは、ご飯として食べる胚乳よりも、ぬか層に多く分布していることがすでに知られており<sup>13)</sup>、福島第一原子力発電所事故由来の放射性物質を含む玄米についても、精白米（精米歩合 90 %、玄米に対する精米の質量比）にすると放射性セシウム濃度が玄米の約 40 % に低減されると報告されている<sup>14)</sup>。

精米加工では、玄米の表面を覆っている果皮や種皮、糊粉層までのぬか層が取り除かれる。ぬか層は玄米質量の約 8 % を占めており、ほぼ完全にぬか層を除去したものを精白米（十分づき）と呼ぶ。ぬか層にはビタミンやミネラル、食物繊維等が含まれており栄養価が高いことから、ぬか層を完全に除去しない七分づき米（精米歩合 93 - 94 %）や五分づき米（精米歩合 95 - 96 %）で食される場合もある。放射性セシウム濃度の異なる 2 種類の玄米において、精米歩合を変化させた場合の加工係数と、精米とぬか層における放射性セシウムの残存割合の変化を調べた（表 6, 7）。

精米中の放射性セシウム濃度は、ぬか層が削られ精白米へと近づくに伴い減少する傾向にあり、精白米の放射性セシウム濃度は玄米の約 1/2（加工係数 0.47 - 0.48）に低減されていた。精米中の残存割合もまた、ぬか層が削られるに伴い減少し、精白米にすると約 40 % が胚乳に残存し、ぬか層に 60 % の放射性セシウムが存在することが確認された。

一方、ぬか層に含まれる放射性セシウム濃度は、精米度合に関わらず玄米の 6.5 - 7.8 倍（加工係数 6.5 - 7.8）となり、製粉・製麦におけるふすまや麦ぬかと

表6 精米加工における放射性セシウムの加工係数

試料*	部位	加工係数				
		玄米	3分づき	5分づき	7分づき	10分づき
試料A	精米	1	0.81	0.68	0.61	0.48
	ぬか	1	7.2	7.5	7.8	7.1
試料B	精米	1	0.81	0.72	0.55	0.47
	ぬか	1	6.6	7.0	6.9	6.5

\* 試料 A, B の放射性セシウム濃度は異なっている。

表7 精米過程の違いによる精米とぬかの放射性セシウムの残存割合

試料	残存割合 (%)				
	玄米	3分づき	5分づき	7分づき	10分づき
精米	100	78.9	64.3	58.3	43.5
ぬか	0	21.8	88.6	46.3	60.1

同様に、加工により放射性セシウム濃度が高くなることから、利用する際には、その用途に応じて食品衛生上の基準値、肥料・土壌改良資材・培土及び試料の暫定許容値、またはきのこ菌床用培地の指標値に留意して、各値を超過しない様に取り扱う必要がある。農林水産省は「平成23年産米に由来する米ぬか等の取り扱いについて」(23生産第5304号, 23消安第4796号, 23食産第2291号, 23林政経第262号, 23水推第832号, 平成23年12月19日通知)で、米ぬかの加工係数を8としており、これは今回の結果と比べてより安全側に設定された値となっていることがわかる。

さらに、精白米を炊飯した場合の放射性セシウムの動態を調べた。800 ml の水で5回洗米し、一般的なIH炊飯器を用いて炊飯した。精白米に含まれる放射性セシウムの約35%が洗米により洗米水へと移行することにより除去され、炊飯米には約65%の放射性セシウムが残存していた。炊飯には水を添加するため、炊飯米の放射性セシウム濃度は精白米の約1/3(加工係数0.28)に低下することがわかった(データ省略)。

これらの結果より、玄米の放射性セシウム濃度が100 Bq/kg だった場合、精白米へと加工することにより濃度は48 Bq/kg(加工係数0.48)、さらに炊飯により放射性セシウム濃度は13 Bq/kg(加工係数0.28)となり、玄米が基準値以下で管理されていれば、炊飯米の放射性セシウム濃度が基準値を上回らないことが確認された。

### 3. おわりに

原子力発電所事故後から始まった食品に含まれる放射性物質の動態解析についての取り組みは4年目を迎えようとしている。いまだ解明されていない点は多く、今後も調査・研究を行う必要があるが、これまでの研究活動で明らかにした放射性セシウムの動態に関する情報が、食品に含まれる放射性セシウム濃度を正確に知りたいと願う消費者を含め、フードチェーンに携わるすべての方々にとって役に立つ情報となれば幸いである。

### 謝 辞

大豆の加工・調理における放射性セシウムの動態解析については、公益財団法人すかいらーくフードサイエンス研究所の研究助成事業によって実施されたものである。

(食品安全研究領域 放射性物質影響研究コーディネーター室 八戸真弓)

### 文 献

- 1) (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター, 環境パラメーター・シリーズ4増補版(2013年)食品の調理・加工による放射性核種の除去率-我が国の放射性セシウムの除去率データを中心に-, pp. 1-2 (2013).
- 2) International Atomic Energy Agency, Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments. IAEA TECDOC Series No. 1616, pp 577-604 (2009).
- 3) Kimura, K., Kameya, H., Nei, D., Kakihara, Y., Hagiwara, S., Okadome, H., Tanji, K., Todoriki, S., Matsukura, U., Kawamoto, S., Dynamics of radioactive cesium ( $^{134}\text{Cs}$  +  $^{137}\text{Cs}$ ) during the milling of contaminated Japanese wheat cultivars and during the cooking of udon noodles made from wheat flour., *Journal of Food Protection*, **75**, 1823-1828 (2012).
- 4) 八戸真弓, 内藤成弘, 明石肇, 等々力節子, 松倉潮, 川本伸一, 濱松潮香, うどん調理における放射性セシウムの動態解析, 日本食品科学工学会誌, **61**, 34-38 (2014).
- 5) 八戸真弓, 内藤成弘, 明石肇, 等々力節子, 松倉潮, 川本伸一, 濱松潮香, 中華麺の調理工程における放射性セシウムの動態解析, 日本食品科学工学会誌, **60**, 54-57 (2013).
- 6) 食糧庁, 国内産小麦の評価に関する研究報告会, 小麦のめん(うどん)適正評価法, pp. 27 (1997).
- 7) 文部科学省科学技術学術審議会資源調査分科会, 日本食品標準成分表2010, pp. 430 (2010).



- 8) 等々力節子, 亀谷宏美, 内藤成弘, 木村啓太郎, 根井大介, 萩原昌司, 柿原芳輝, 美濃部彩子, 篠田有希, 水野亮子, 松倉潮, 川本伸一, 麦原料から麦茶浸出液への放射性セシウムの移行率, 日本食品科学工学会誌, **60**, 25-29 (2013).
- 9) Hachinohe, M., Kubo, Y., Tanji, K., Hamamatsu, S., Hagiwara, S., Nei, D., Kameya, H., Nakagawa, R., Matsukura, U., Todoriki, S., and Kawamoto, S., Distribution of Radioactive Cesium (134Cs plus 137Cs) of the Contaminated Japanese Soybean cultivar during the preparation of Tofu, Natto, and Nimame (boiled soybean). *Journal of Food Protection*, **76**, pp. 1021-1026 (2013).
- 10) Kubo, Y., Rooney, A. P., Tsukakoshi, Y., Nakagawa, R., Hasegawa, H., Kimura, K., Phylogenetic analysis of *Bacillus subtilis* strains applicable to Natto (fermented soybean) production. *Appl. and Environ. Microbiol.*, **77**, pp. 6463-6469 (2011).
- 11) Ronneau, C., L. Sombre, C. Myttenaere, P. Andre, M. Vanhouche, and J. Cara., Radiocesium and potassium behavior in forest trees. *J. Environ. Radioact.* **14**, pp. 259-268 (1991).
- 12) Sombré, L., M. Vanhouche, S. de Brouwer, C. Ronneau, J. M. Lambotte, and C. Myttenaere., Long-term radiocesium behavior in spruce and oak forests., *Sci. Total Environ.*, **157**, pp. 59-71 (1994).
- 13) (財)原子力環境整備センター, 環境パラメーター・シリーズ4 食品の調理加工による放射性加工種の除去率, pp. 76-84 (1993).
- 14) 佐藤誠, 藤村恵人, 藤田智博, 鈴木幸雄, 佐久間祐樹, 大和田正幸, 精米歩合および炊飯米の放射性セシウムの解析, 日本作物学会紀事, **81** (別号2), pp. 12-13 (2012).

#### 引用 URL

- i) <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0111/h1108-2.html> (2013.10.24)
- ii) [http://www.mhlw.go.jp/shinsai\\_jouhou/shokuhin.html](http://www.mhlw.go.jp/shinsai_jouhou/shokuhin.html) (2013.10.10)
- iii) <http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002xsm1.html> (2013.10.10)
- iv) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/iken/dl/120117-1-03-01.pdf> (2013.10.12)
- v) [http://www.maff.go.jp/j/seisan/ryutu/daizu/pdf/daizu\\_meguji\\_h2508.pdf](http://www.maff.go.jp/j/seisan/ryutu/daizu/pdf/daizu_meguji_h2508.pdf) (2013.10.15)
- vi) [http://www.maff.go.jp/j/kanbo/joho/saigai/kome\\_seisan\\_qa.html](http://www.maff.go.jp/j/kanbo/joho/saigai/kome_seisan_qa.html) (2013.10.18)

## Ⅲ 放射線照射食品とその検知

### 1. はじめに

放射線の生物作用を利用して食品の殺菌、殺虫、発芽抑制などを行う技術を食品照射と呼び、放射線で処理された食品を照射食品という。

放射線照射処理は次のような特徴を有している；(a) 放射線は均一に物質の中を透過するので殺菌や殺虫効果の信頼性が高い。(b) 温度上昇はわずかで、生鮮物、冷蔵品、冷凍品の殺菌が可能である。(c) 物理的処理であり、薬剤による汚染や残留の問題がない。(d) 対象物を包装後に殺菌処理できるため、微生物による再汚染を防ぐことができる。

放射線照射処理のこのような特徴は、食品における非熱殺菌技術としての優れた潜在力を示唆するが、わが国では、バレイショの発芽防止を除き、食品の放射線照射は食品衛生法で禁止されている。今後のこの技術の拡大の議論に際しては、その処理と流通過程の管理が適切に行われるか否かの技術的要素も論点の1つとなる。照射履歴を検出する検知技術は、表示の裏付けとなり消費者の選択の自由を保障する技術である。

本稿では、食品照射技術の基礎と実用動向を解説するとともに、検知技術について農研機構食品総合研究所（食総研）での研究に基づいた解説を行う。

### 2. 放射線照射の工程

#### 2.1 食品照射に利用される放射線

紫外線よりも短波長の電磁波は物質をイオン化する能力を持ち、電離放射線（イオン化放射線：ionizing radiation）と呼ばれる。電離放射線には、ガンマ線やエックス線の様な電磁波以外にアルファ線、ベータ線、電子線、中性子線の様な粒子線がある。食品照射に利用される放射線は、食品の国際規格であるコーデックス規格<sup>1)</sup>においては、以下の3種類について線源やエネルギー範囲を制限している。

- ・ 60-Co または 137-Cs のガンマ線
- ・ エネルギー 5 MeV 以下のエックス線
- ・ エネルギー 10 MeV 以下の電子線

これは、放射線を照射した食品などの物質の中に放射能が誘導されるのを防ぐため、これらの放射線を利用するかぎり、照射された物質が放射能を帯びることは無い<sup>2)</sup>。

コバルト 60 は原子炉の中で天然に存在するコバルト 59 に中性子を照射して製造される金属状物質で、ペレットに成形してステンレス製のカプセルに封入して使用されるため、処理時に食品などが線源（放射性核種）に接触することはない。

コバルト 60 のガンマ線 (1.17 MeV および 1.33 MeV) はセシウム 137 (0.66MeV) に比べて透過力が大きいいため、大線量を要する商業用ガンマ線照射施設のほとんどで線源として用いられている。

電子線照射は、電子加速装置から発生される電子を用いる。単位時間当たりの線量 (線量率) が高く処理能力が大きいこと、また、放射性同位元素を使用せずに電気スイッチの ON/OFF で放射線発生を制御できる利点がある。一方で、電子線は物質中での透過力が小さいという欠点がある。

エックス線照射では、加速電子を重金属に衝突させて生じる制動エックス線を利用し、ガンマ線と同様の大きな透過力と電子線と同様の高い処理能力とを合わせ持っている。

## 2.2 放射線照射施設<sup>3)</sup>

放射線照射施設はすでに世界的に普及しており、我が国でもプラスチック製注射器等の医療器具の滅菌や工業製品の改質 (ラジアルタイヤや建材の強化) などを行う商業用放射線照射施設が稼働している。放射線照射施設の照射室にはコバルト 60 線源あるいは、電子線のスキャンボーン (ビームの出口) が、厚い遮へい壁に囲まれて存在する。コバルト線源は非使用時には別室 (あるいは地下の) の水槽プール等に格納されている。製品はトートボックスと呼ばれる照射容器あるいはパレットに積載され、コンベアシステムで迷路状の輸送経路を通して連続的に照射室に搬送され放射線を受ける。このとき吸収されるエネルギーの大きさすなわち「吸収線量」は、線源からの距離、コンベアの移動速度 (電子線の場合は電子の電流量) などのパラメータによって調節され、トートボックスやパレット内の線量分布ができるだけ均一となるよう照射方向を変えて線源のまわりを繰り返し通過する等の工夫がなされている。

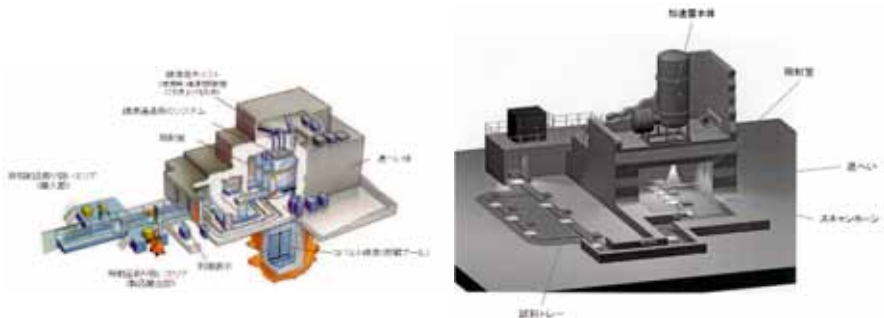


図1 商業用ガンマ線照射施設 (左) 及び電子線照射施設 (右)

source : <http://www.iaea.org/Publications/Booklets/foodirradiation.pdf>

### 2.3 放射線の単位と吸収線量

放射線殺菌における放射線の量は「吸収線量」という物質の単位質量当りに吸収されたエネルギーを示す単位、グレイ (Gy) で表される (1Gy = 1J (ジュール) /kg)。目的とする結果を得るためには、適正な線量範囲が存在する。線量が適切な量よりも少なければ、目的とする効果 (たとえば殺菌・殺虫効果など) は得ることができない。一方、照射する線量が過剰であれば、食品の受けるダメージが大きいため、食品の商品価値がなくなる。(なお、線質の違いによる生物影響を加味したシーベルト (Sv) という単位は、食品照射に用いられるガンマ線や電子線の場合、1Sv = 1Gy である。)

特定の食品に対して放射線照射が適用できるか否かは、目的とする生物効果 (例えば、腸管出血性大腸菌の殺菌など) を達成するために必要な線量 (最小必要線量) と、安全性も含めた食品としての品質価値が保たれる線量 (最大許容線量) との間に余裕がある場合に限られる。

### 3. 食品照射の応用範囲と諸外国の実施例

照射食品の種類と線量は、目的に応じて異なり、表1の様にまとめられる<sup>4)</sup>。このうち実用化している品目は太字で示した。食品照射の目的は、衛生化 (香辛

表1 食品照射の応用分野

照射の目的	線量 (kGy)	対象品目
発芽及び発根の抑制	0.03 ~ 0.15	バレイショ、タマネギ、ニンニク、甘藷 ジャロット、ニンジン、栗
殺虫及び不妊化	0.1 ~ 1.0	穀類、豆類、果実、カカオ豆、ナツメヤシ、 豚肉 (寄生虫)、飼料原料
成熟遅延	0.5 ~ 1.0	バナナ、パパイヤ、マンゴー、 アスパラガス、きのこ (開傘抑制)
品質改善	1.0 ~ 10.0	乾燥野菜 (復元促進)、 アルコール飲料 (熟成促進)、 コーヒー豆 (抽出率向上)
腐敗菌の殺菌	1.0 ~ 7.0	果実、水産加工品、畜肉加工品、魚
孢子非生成食中毒菌の殺菌	1.0 ~ 7.0	冷凍エビ、冷凍カエル脚、食鳥肉、 飼料原料
食品素材の殺菌 (衛生化)	3.0 ~ 10.0 (~ 30)	香辛料、乾燥野菜、乾燥血液、粉末卵、 酵素製剤、アラビアガム
滅菌	20 ~ 50	畜肉加工品、病人食、宇宙食、キャンプ食、 実験動物用飼料、包装容器、医療用具

太字の対象品目は諸外国も含め商業規模での流通が報告されているもの

WHO: 照射食品の安全性と栄養適性 (1996; コープ出版)<sup>7)</sup> などから作成

料・乾燥野菜の殺菌および畜・水産物の病原微生物等の制御)、貯蔵期間延長(バレイショ、ニンニクの芽止め)に加え、最近では、植物検疫処理(青果物等の殺虫、不妊化处理)への応用が急速に伸びている。

植物検疫とは、自国の農業保護のために、国内に定着していない検疫害虫が製品とともに輸入されて蔓延することを防ぐための防疫措置である。基本的には病虫害発生地域からの農産物に移動制限を設けるが、薬剤くん蒸や低温、高温処理など一定の条件を満たした消毒処理により輸入を解禁する場合がある。放射線照射も消毒処理の選択肢となっており、米国では、放射線照射した、ハワイ産のサツマイモやパパイヤなどの本国への移送のほか、インド、タイ、ベトナム、メキシコなどから照射したマンゴー、パパイヤ、ドラゴンフルーツ、グアバなどの受け入れを行っている。また、オーストラリアからニュージーランドへ向けても、2004年からマンゴーが、2013年からトマトの輸出が行われている<sup>5)</sup>。

2005年の統計では、世界57ヵ国で何らかの食品について放射線照射が許可されており、世界全体での処理量は年間40万5千トン、最大の照射品目は香辛料・乾燥野菜類である<sup>6)</sup>。その後の統計で世界全体の処理量を明確に把握したものはないが、アジア太平洋地域に限れば、2010年の処理量は2005年の18.3万トンから、28.5万トンまで増加している。このうち中国での処理量は20万トン強であった<sup>7)</sup>。さらに、2012年の中国の処理量は76.5万トンまで増加しており、これらを考え合わせると2013年現在の世界全体での処理量は100万トン余りと推定される<sup>8)</sup>。

## 4. 照射食品の安全性と国際規格

### 4.1 国際機関による安全性評価とコーデックス規格

放射線照射食品の安全性評価には、WHO(世界保健機関)、FAO(国連食糧農業機関)、IAEA(国際原子力機関)が関与してきた。1980年に実施されたFAO/IAEA/WHOの照射食品の健全性に関する合同専門家会議(JECFI)の第3回会議では、「10kGy以下の総平均線量でいかなる食品を照射しても、毒性学的な危害を生ずるおそれがない。」という結論が出された<sup>9)</sup>。これを受けて、1983年には、FAO/WHOのコーデックス国際食品規格委員会がコーデックス照射食品に関する一般規格(Codex General Standard for Irradiated Foods)を採択した。

1997年には、WHOの高線量照射に関する専門家委員会が、10kGy以上を照射した食品に関しても健全性評価を実施し「意図した技術上の目的を達成するために適正な線量を照射した食品は、いかなる線量でも適正な栄養を有し安全に摂取できる」として、10kGy以上を照射した食品についても健全性に問題がないとの結論を出した<sup>2)</sup>。これを受けて、コーデックス規格の改訂が議論され、2003年には現行の規格が採択された<sup>1)</sup>。

この改訂では、吸収線量について「食品の最大吸収線量は、技術上の目的を達成する上で正当な必要性がある場合を除き、10kGyを越えてはならない」という表現をとっている。

## 4.2 国際植物防疫条約

WTO（世界貿易機関）下のSPS協定では、植物防疫の分野では、IPPC（International Plant Protection Convention: 国際植物防疫条約）が定める「植物検疫に関する国際基準（ISPM）」が唯一の国際規格となる。2003年4月には、「放射線照射を植物検疫処理法として利用するための指針（ISPM#18）」<sup>10)</sup>が採択され、放射線照射処理は国際的に認知された植物検疫処理となった。さらに、オゾン層破壊の懸念のある臭化メチルの削減に向け、国際的にも放射線処理に代替技術としての大きな期待が寄せられており、「規制有害動植物に対する植物検疫処理（ISPM#28）Annex1～14」には、個別の検疫害虫の具体的な消毒処理基準としての最低吸収線量が設定されている<sup>11)</sup>。

## 5. 照射食品の流通管理と検知技術

### 5.1 コーデックス規格における工程管理

コーデックス照射食品の一般規格では、照射施設における工程管理を適正に行うために、日付や食品の種類や線量などの条件の適切な記録と保存が述べられている。また、照射食品の市場流通に際して、消費者への選択権の付与を目的に表示を義務付けている。具体的には、「包装済み食品に関する国際一般規格（CODEX STAN 1-1985）」<sup>12)</sup>で、容器包装に言葉による表示を行うこと、「照射食品の一般規格」<sup>1)</sup>で、ばら売りの食品に照射食品のシンボルマークとされているロゴ（Radura）を義務付けている。

### 5.2 EUにおける標準分析法の開発とコーデックス標準分析法

欧州では、域内統一規制における表示の裏付けとして、1990年ごろに照射食



図2 照射食品の国際的“ロゴマーク” Radura

品の標準分析法（検知法）開発のプロジェクトを開始した。このプロジェクトでは有望な方法を選定して試験室間共同試験による妥当性確認を行なった。1996年、欧州標準化委員会（CEN）は、2つの電子スピン共鳴（ESR）法と熱ルミネッセンス（TL）法、炭化水素および2-アルキルシクロブタノンを含む5つの方法をCEN標準分析法に制定した。その後、CEN標準分析法（EN規格）には、さらに5つの方法が追加された<sup>13)</sup>。

2003年までに、コーデックス委員会の分析法部会（CCMAS）は、10種の

表2 CEN標準分析法とコーデックス照射食品の標準分析法

方法	分析法番号	分析対象食品：妥当性が検証されたマトリクス (妥当性確認に用いた最低線量 kGy)	Codex位置付け
ガスクロマトグラフによる炭化水素測定	EN 1784 (2003)	鶏肉(0.5), 豚肉(0.5), 牛肉(0.5), アボガド(0.3), マンゴ(0.3), パパイア(0.3), カマンベールチーズ(0.5)	Type II
GC/MSによる2-アルキルシクロブタノン類の分析	EN 1785 (2003)	鶏肉(0.5), 豚肉(1), 液体全卵(1), カマンベールチーズ(1), サケ(1)	Type III
骨のESR測定	EN 1786 (1996)	鶏肉(0.5), 肉(0.5), 魚(マス)(0.5), カエルの足(0.5)	Type II
セルロースのESR測定	EN 1787 (2000)	パプリカ粉末(5), ピスタチオナッツの殻(2), イチゴ(1.5)	Type II
ケイ酸塩無機物の熱ルミネッセンス測定(TL)	EN 1788 (2001)	ハーブ・スパイス類(6), エビ(1), 貝類(0.5), 生鮮(1), 乾燥野菜果物(8), ジャガイモ(0.05)	Type II
糖結晶のESR測定	EN 13708 (2001)	乾燥パパイア(3), 乾燥マンゴ(3), 乾燥イチジク(3), 干ブドウ(3)	Type II
光励起ルミネッセンス(PSL)	EN 13751 (2002)	ハーブ・スパイス類(10), 貝類(0.5)	Type III
DEFT/APC法(スクリーニング)	EN 13783 (2001) NMKL 137 (2002)	ハーブ・スパイス類(5)	Type III
DNAコメットアッセイ(スクリーニング)	EN 13784 (2001)	鶏肉(1), 豚肉(1), 植物細胞(種子類)(1)	Type III
LAL/GNB法*(スクリーニング)	EN 14569 (2004)	鶏肉(2.5)	

\*Codexでの採択無し

CEN 標準分析法のうちの9種をコーデックス標準分析法<sup>14)</sup>として採択した。(表2) この表のような多様な分析法が開発された理由は、実用的な照射食品のマトリクスや線量の範囲が多様であり、これらの全てカバーできるような単一の分析手法が原理的に存在しないことによる。例えば、TL法は、ケイ酸塩鉱物が分離できる食品に適用できるが、鉱物分離が不可能なマトリクスには適用できない。また、放射線源も必要となるため、通常の試験室が単独で試験を実施するのが難しい。このような理由もあり、CEN分析法には、放射線照射に対する特異性の低いスクリーニング法も採択されている。実際の運用にあたっては、状況に応じ、これらの方法を取捨選択、場合によっては組み合わせて利用することが必要となる。

### 5.3 我が国の通知法

厚生労働省は独自にCEN標準分析法の検証を行い、その成果に基づいて、2007年7月に香辛料や乾燥野菜に適用するTL法を通知した。その後も研究を続け、TL法での適用食品を拡大するとともに、2010年には、脂質を含む食品を対象とした2-アルキルシクロブタノン法を、さらに、2012年9月には、骨ラジカルと糖結晶ラジカルを測定対象としたESR法を通知した<sup>15)</sup>。これらの方法は、検疫所における輸入食品のモニタリングで活用されており、この方法を適用して照射の痕跡が検知された場合には、食品衛生法11条に違反したものとして措置される。このような背景も有り、通知法では擬陽性率の低い確定的な方法がとられている。

## 6. 食総研における研究

食総研には、食品の照射効果についての長い研究実績がある。研究用のコバルト線源を有していることから、厚生労働省の通知法制定に協力するとともに、それ以前から食品産業界のコンプライアンス達成を支援する目的で、検知法の検証と普及のための研究を実施してきた。食総研での研究成果としては、東京都立産業技術センターとの共同研究による、国産光ルミネッセンス(PSL)装置の開発<sup>16)</sup>、農林水産消費安全技術センター(FAMIC)と共同で実施したエックス線を標準照射用の線源に使ったTL法の開発<sup>17)</sup>、バレイショなど低線量照射に対応したTL法、PSL法の検証、2-アルキルシクロブタノン法の特異性再確認や改良などがある。ここでは、利用率の高いTL法、PSL法、2-アルキルシクロブタノン法の解説もかねて後者2つの話題について紹介する。

### 6.1 TL/PSL法による照射バレイショおよびニンニクの検知

ケイ酸系鉱物(長石や石英)や生体内の無機物質などが放射線のエネルギーを吸収すると、その電子の一部が励起された後、結晶中にある正孔と呼ばれる空洞



や不純物にトラップされて準安定な状態になる。この状態の電子（捕獲電子）は、熱や光のエネルギーを受けると、光を発しながら安定な状態に戻ってゆく。加熱による発光を熱ルミネッセンス（Thermoluminescence:TL）、光で励起されるものを光（励起）ルミネッセンス（Photostimulated luminescence:PSL）と呼ぶ。

農産物表面や香辛料類には土壌由来の鉱物の付着あるいは微量混入があるため、これらに由来する TL あるいは PSL 現象を観測することで、照射食品の検知に応用できる。

TL 法では、測定試料が 400℃ 程度まで加熱されるため、鉱物を食品から分離精製する作業が必要である。食品から分離される鉱物の発光特性や線量に対するシグナルの強度は、その種類によって異なるため、CEN 標準分析法（EN1788）<sup>18)</sup> や通知法では、測定後の（鉱物）試料に対して既知線量（通常 1kGy）の放射線を照射して再度発光を測定し、初期発光量に対する比（TL 比）を求めて判別を行う。検知の判別精度は良好であり、香辛料などの実用的検知法として信頼性が高い。

以下にバレイショに付着する土壌中の鉱物を対象とした、TL 法の実施例を紹介する<sup>19)</sup>。

国内の 9 カ所の産地で収穫されたバレイショに 50～150Gy のガンマ線を照射して、その TL スペクトルを測定した。TL スペクトルは産地によってその形状、単位重量あたりの発光量にかなり差があり、これは産地の土壌に含まれる SiO<sub>2</sub> 以外の要素（珪酸塩等）に起因すると考えられた。典型的なスペクトルの例を図 3 に示す。測定試料（鉱物）重量当たりの発光量の頻度分布を作成すると、品種

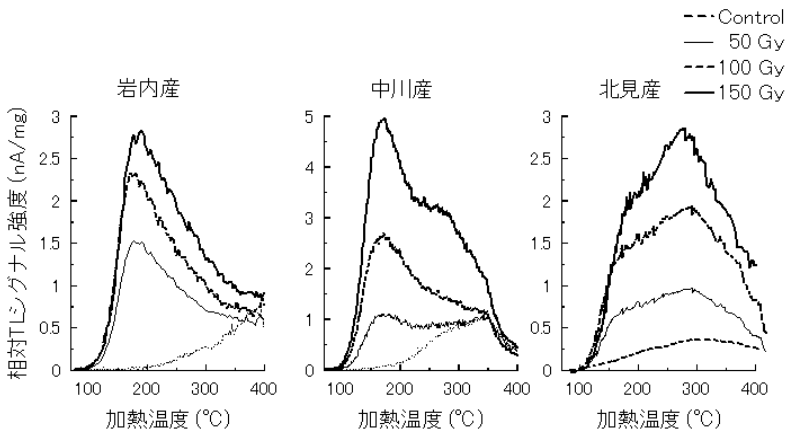


図 3 北海道産バレイショに付着した鉱物の熱ルミネッセンス（TL）スペクトル  
（市販のバレイショを食総研でガンマ線照射して測定）

や産地間の発光応答の違いから非照射（コントロール）と 50Gy 照射，50Gy と 150Gy 照射の間に分布の重なりが見られたが，250Gy で標準照射した TL 比を用いて頻度分布を作成すると処理の違いによる分離が明確になった。また，コントロール試料の TL 比はほとんど 0.1 以下になった（図 4）。次に照射後の流通の過程における TL 発光強度の減衰について検討した（図 5）。TL シグナルの減衰は貯蔵中の光条件に強く影響されることが示された。ただし，150Gy 照射のバレイシヨの TL 比は，明所で 5 ヶ月間貯蔵しても，コントロールと明確に分離できた。また，土幌アイソトープセンターで処理されたガンマ線照射バレイシヨを小売店経由で購入し，表示される照射処理日から 4～6 ヶ月の期間に 24 個を分析すると，TL 比の平均値は， $0.33 \pm 0.04$  で，分析値はすべて 0.2～0.4 の範囲に分布し，分析試料はすべて照射と判別された。このように，国内の九州から北海道

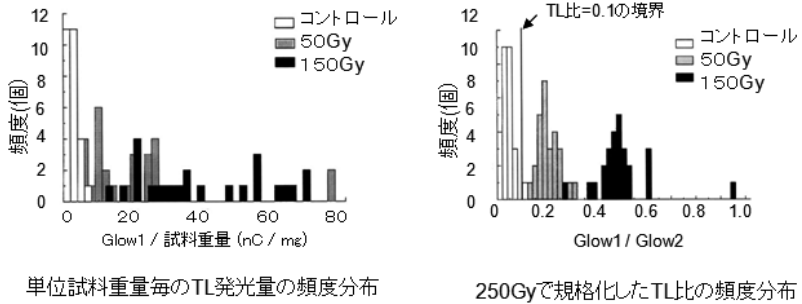


図 4 国内 9 カ所で収穫したバレイシヨを照射して求めた熱ルミネッセンス (TL) 発光量と TL 比の頻度分布

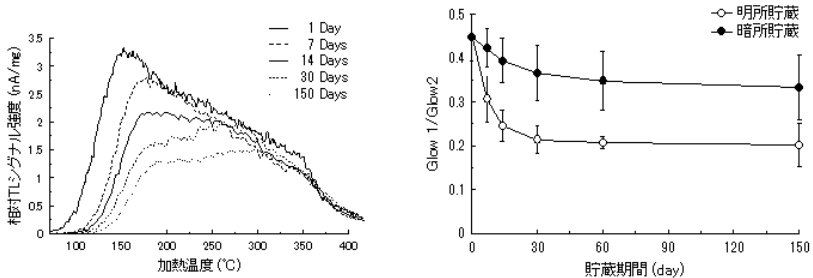


図 5 長期貯蔵による熱ルミネッセンスの減衰

- 左. 150Gy 照射したバレイシヨの熱ルミネッセンス (TL) スペクトル (glow 1) の経時変化  
 右. 貯蔵条件の違いによる TL 比の減衰

までの産地のバレイショについて検知が可能で、市場流通する照射バレイショの判別も可能なことが確認できた。

ニンニクについても、食総研で照射を行って TL 測定を行ったところ、照射 1 年後であっても明瞭な発光スペクトルが観測され TL 比も非照射試料と明瞭な分離が可能であった (図 6)<sup>20)</sup>。

PSL 法は TL 法に比較して食品付着の鉍物試料分離する必要がない長所を持ち、直接迅速測定が可能である。バレイショを切断して、土壤の付いた表面を外向きになるようにシャーレ (直径 5cm, 高さ 1cm) に入れ、われわれが開発した PSL 装置を用いて測定した。最初に光励起を行わない状態でバックグラウンドとなる試料の自家発光を記録し、次に LED 照明を点灯して発光強度の経時的な変化を記録すると、放射線照射された試料では励起光照射後、発光が極端に増加した後に徐々に減衰してゆく PSL 現象が観察されるが、コントロール区ではこの変化が少なかった (図 7)。国内 9 カ所から集めたバレイショを 50Gy およ

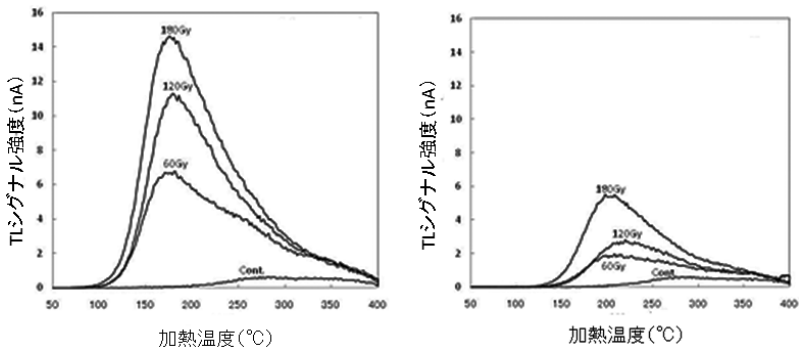


図 6 照射ニンニクの熱ルミネッセンス (TL) 発光曲線

(左: 照射後 3 週間, 右: 照射後 1 年)

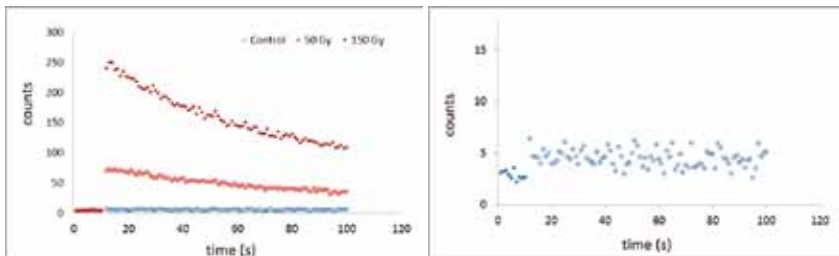


図 7 照射バレイショの光ルミネッセンス (PSL) 応答

(24 時間後, 右: 非照射試料の拡大)

び 150 Gy で照射して同様の測定を行い、自家発光分をバックグラウンドとして差し引いた 90 秒間の積算発光量を求めてプロットした (図 8)。照射試料とコントロール試料との間には明瞭な差が認められた。ただし、非照射の試料であっても、産地によっては PSL 発光が認められ、通常の香辛料試料などと比較して大きな積算発光が観測された。これは、自然放射線を多く吸収した鉱物を大量に含む土壌が付着したバレイシヨ表面を直接測定していることによる。図 8 のプロットに市販の照射バレイシヨ (購入後、暗所で 2 ヶ月間保存) の測定結果を加えると、実験室で照射した各産地の積算発光量の分布と重なり、PSL 測定により照射の履歴を確認できる可能性が示された。ただし、PSL 発光は光照射により減衰することから、室内光の下にバレイシヨを数時間置いただけでも検出が不可能になる。したがって段ボール箱中のバレイシヨを仕入れた後に、小分けして店頭販売される前までであれば確認が可能であろう。一方、TL 測定では表面だけではなく、陰になる部分からも土壌を洗い落して鉱物分離を行うため、室内光の照明下に置いた試料でも検出が可能であった。

香辛料の場合、通常の商品としての品質を考慮した保管・流通条件であれば、発光素体となるケイ酸塩などが存在する限り、照射後数年経っても PSL での検出が可能である。PSL 測定では、試料の産地等により自然放射線の影響が大き

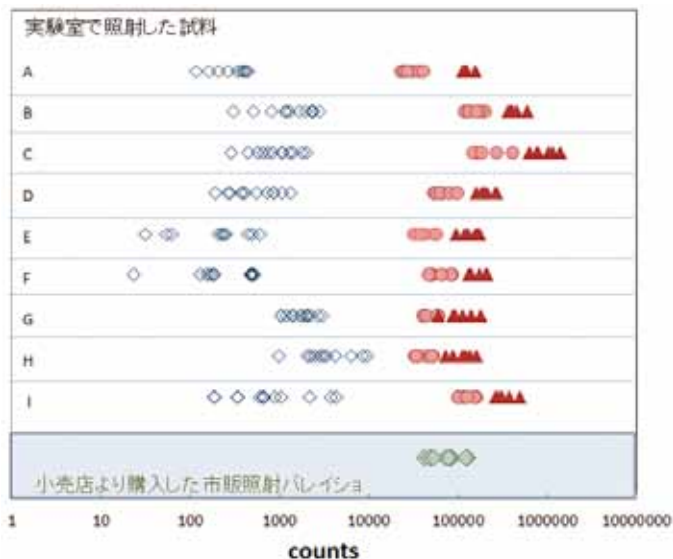


図 8 産地の異なるバレイシヨの光ルミネッセンス (PSL) 発光積算量

(暗所 24 時間後) A ~ E 市販非照射バレイシヨを実験室で照射

◇コントロール, ○ 50Gy, ▲ 150Gy

な鉱物が含まれることもあり、非照射の試料であっても PSL 発光が観測され偽陽性の判定結果を与えることがある。このような場合でも、TL 測定において発光曲線を確認すると、自然放射線由来の発光は、発光極大温度が高温側（300℃付近）にあるため、発光スペクトルによる区別が可能である。

## 6.2 2-アルキルシクロブタノン法に関する検討

2-アルキルシクロブタノン類 (2-ACBs) は、脂肪の放射線分解生成物で、前駆体となる脂肪酸より炭素数が4つ少ないアルキル基を側鎖に持つ環状ケトンである (図9)。この化合物は、加熱などでは生成せず、放射線照射のみで生成する放射線特異的分解物 (Unique Radiolytic Product) であり<sup>21)</sup>、GC-MS により検出する分析法が、コーデックスの標準分析法 (EN1785)<sup>22)</sup> や通知法に採用されている。ところが、2008年になって、この化合物が非照射の天然カシューナッツおよびナツメグから検出されたとの報告<sup>23)</sup> があり、この方法の照射検知法としての信頼性に疑義が生じた。

そこで、2-ACBs を高感度に検出するため高分解能質量分析装置 (HRMS) を用い、ナツメグおよびカシューナッツについて2-ACBsの天然存在の真偽を確認した。図10に天然非照射ナツメグのGC-HRMSクロマトグラムの例を示す。HRMSを用いることで、シクロブタノンに特徴的な定量イオンと確認イオンの精密質量を選択的に検出することが可能となり、非照射ナツメグに添加した標準物質の2-デシルシクロブタノン (2-DCB) および、2-ドデシルシクロブタノン (2-dDCB) を、従来の四重極質量分析計 (Q-MS) より高感度に検出できた。同時に分析した来歴の異なる5種類の非照射ナツメグでは、いずれも2-ACBsに該当するピークは検出されなかった。同様に、2種類のカシューナッツについても非照射品からは、2-ACBsは検出されなかった。照射したナツメグおよびカシューナッツからは、

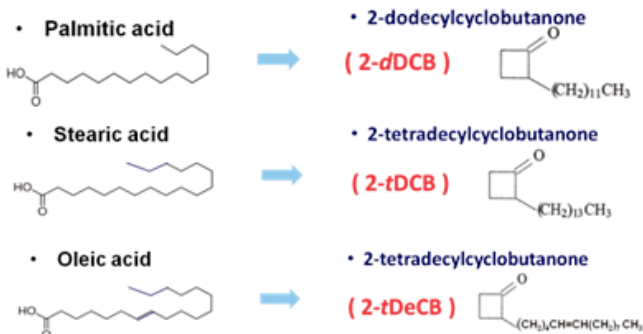


図9 放射線照射によって脂肪酸から生成する2-アルキルシクロブタノン類 (2-ACBs)

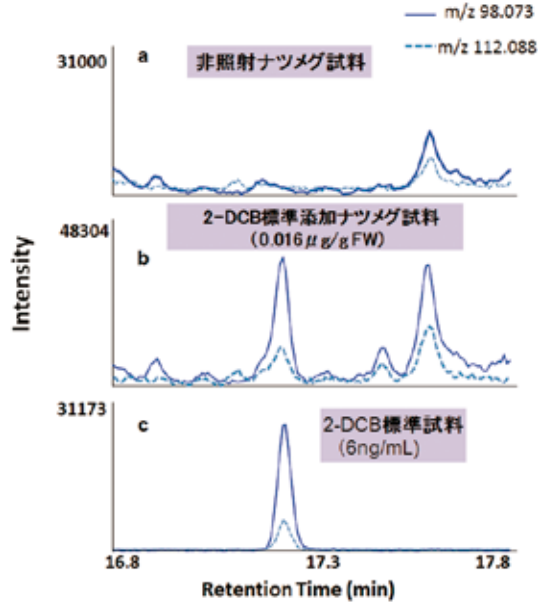


図 10 天然非照射ナツメグの GC-HRMS クロマトグラム

(2-デシルシクロブタンノ 溶出時間付近)

従来の報告と同程度の、先駆脂肪酸 1mmole あたり 1kGy の照射で数 nmole の効率で、線量依存的な 2-ACBSs の生成が確認された<sup>24) 25)</sup>。

2-ACBs の放射線特異的生成の真偽については 2011 年に公表されたヨーロッパ食品安全機関 (EFSA) の評価書の中でも、さらなる検証の必要性が指摘されており<sup>26)</sup>、われわれの検討結果は、2-ACBs を指標とする照射検知法の信頼性を検証するものとなった。なお、最近になって、LC-MS/MS を使ったナツメグ、カシューナッツ等の種実類の高感度分析においても、天然物 (非照射) の試料からは、2-ACBs が検出されなかったとの報告がなされている<sup>27)</sup>。

### 6.3 複数手法による照射エビの検知例

エビの放射線照射は、衛生化の目的でタイ、ベトナム、ベルギー、中国等の諸外国で実用化している。エビの検知法としては、背腸に含まれる鉱物を対象とした PSL および TL 法の適用可能性がある。そこで、わが国で入手される輸入エビへの PSL 法の適用可能性を調べた。図 11 に示すように、複数産地の冷凍エビを入手して 1kGy の照射を行ったあと、背腸を取り出してその内容物をろ紙に広げて測定を行うと、照射品では明瞭な PSL が観測された。一方、非照射品では、

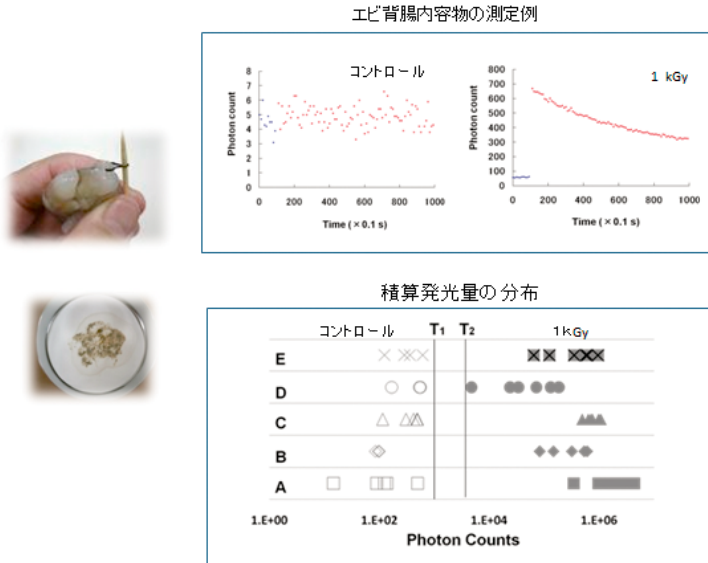


図 11 光ルミネッセンス (PSL) による照射エビの検知

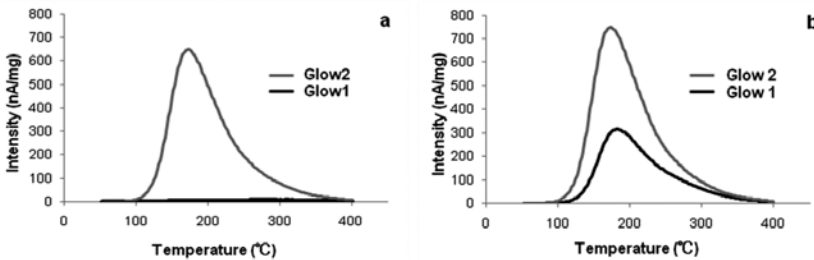


図 12 エビの熱ルミネッセンス (TL) 発光曲線

コントロール試料(a)と 0.5kGy 照射試料(b)

いずれのロットでも発光の立ち上がりは観測されなかった。積算発光量は来歴によって異なるものの、照射品と非照射品とは、明瞭に分離した<sup>28)</sup>。

TL法でも、鉍物を、塩酸加水分解により抽出して測定すると、照射品では、通知法やCEN標準分析法の判定基準である150～250℃の温度帯に発光極大が観測され、TL比も0.1を超えていた。また、低線量照射(0.5 kGy)した検体を、照射2ヶ月間-18℃で保存した場合、TL比がやや減少したものの照射の判定は可能であった<sup>29)</sup>。

表3 照射冷凍エビ背腸の貯蔵中の TL 比

貯蔵 期間	線量 (kGy)		
	0	0.5	2.5
1 日	0.0013 ± 0.0002 <sup>ax</sup>	0.583 ± 0.041 <sup>cy</sup>	2.187 ± 0.216 <sup>az</sup>
60 日	0.0014 ± 0.0003 <sup>ax</sup>	0.529 ± 0.081 <sup>by</sup>	1.864 ± 0.295 <sup>bz</sup>

a-b 同一線量内での貯蔵期間による比較,

x-z 照射後の貯蔵期間内での線量による比較, 同一文字間での有意差無し  
いずれも welch の t 検定による

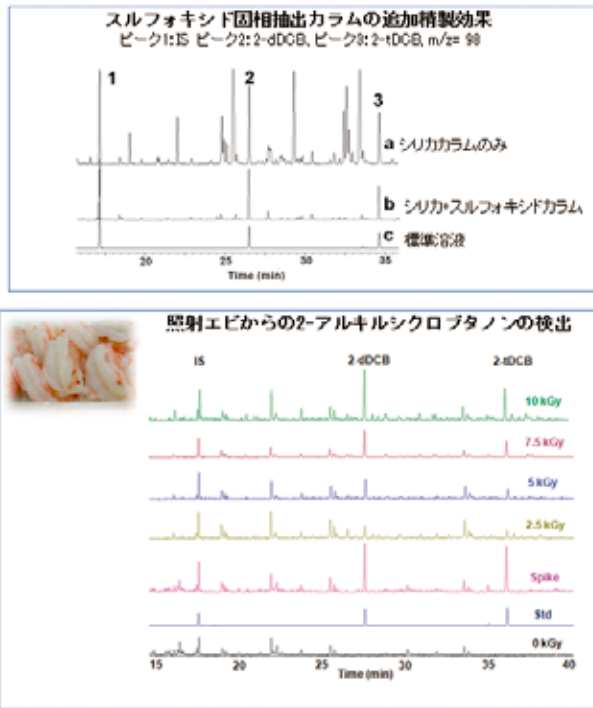


図13 2-アルキルシクロブタノン検出による照射エビの検知

上述のように、背腸が存在するエビであればルミネッセンス法の適用が可能であるが、わが国には予め下処理して背腸を抜いた状態のエビも輸入されている。エビに含まれる脂質は1%未満であり、抽出脂質を精製して2-ACBsを測定するには、通常の抽出と精製では、夾雑物が多く分析が難しかった。しかし、ヘキサンによる直接溶媒抽出と新規な固相抽出カラム精製法（シリカカラムおよびス



ルホキシド修飾カラムの組み合わせ)に改良すると、クロマトグラムは向上し、2.5kGy以上の照射エビにおいて、2-ドデシルシクロブタノン(2-dDCB)、と2-テトラデシルシクロブタノン(2-tDCB)の検出が可能であった<sup>29)</sup>。

このように、同じマトリックスであっても、加工・流通状況が異なる場合があるため、複数の検知法を整備してゆくことで、実用的な検知が可能となる。

## 7. おわりに

我が国では、バレイシヨの周年安定供給を目的に1974年より北海道JA士幌の照射施設において照射が開始された。近年の処理量は年間6千トン程度である。2006年からは、産地側から小売店での表示をより徹底してもらう方針で表示確約販売を実施し、店頭表示に合意した流通業者に、照射日時の入った小売パッケージ用のラベルシールを同封した10kg段ボール箱の“芽止めじゃがいも”を出荷している。

バレイシヨ以外の食品についての放射線照射の適用については、慎重な姿勢が続いている。放射線の透過性や非加熱処理の特性を考えると、食品照射技術は、一部の品目に対して他の処理では代替できないメリットをもたらす可能性がある。今後、この技術についての議論が、科学的根拠に基づいて冷静に行われることを望むとともに、そのための根拠となるデータの収集と提供を継続してゆきたい。

(食品安全研究領域 放射線食品科学ユニット 等々力 節子)

## 参考文献

- 1) FAO/WHO, CODEX STAN 106-1983,REV 1-2003.
- 2) WHO, High-dose irradiation: wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group, Geneva Technical Report Series, No. 890.,WHO,pp 49-77 (1999).
- 3) 須永博美, 食品照射 40 (1,2), 25 (2005).
- 4) WHO, 食品照射の安全性と栄養適性, コープ出版 (1996).
- 5) 等々力節子, 食品照射 48 (1) 47-66 (2013)
- 6) T. Kume *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (7,8) 222-226 (2009).
- 7) T. Kume, S. Todoriki, *RADIOISOTOPES* 62 (5) 291-299 (2013).
- 8) C. Blackburn, IMRP2013,presentation (2013) .
- 9) WHO. Wholesomeness of Irradiated Food. Technical Report Series, No. 659. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group,WHO (1981).
- 10) IPPC, ISPM18, Guidelines for the use of irradiation as a phytosanitary measure (2003)

- 11) IPPC, ISPM28, Annex 1 ~ 14
- 12) FAO/WHO, CODEX STAN 1-1985.
- 13) [http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation/anal\\_methods\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation/anal_methods_en.htm)
- 14) FAO/IAEA, CODEX STAN 231-2001,REV 1-2003.
- 15) 食安発 0910 第 2 号, 平成 24 年 9 月 10 日
- 16) 特許 4599529 : 放射線照射判別方法および放射線照射判別システム
- 17) 坂部寛 他, 食品衛生学雑誌 52 (1) 18-23 (2011)
- 18) CEN,EN1788 : 2001, Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. (2001).
- 19) 中馬誠 他, 日本食品科学工学会誌 51 (6) 298-303 (2004).
- 20) 亀谷宏美 他, 等々力節子, 日本食品科学工学会誌 57 (11) 472-478 (2010).
- 21) Ndiaye, B. *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* 55, 437-445 (1999)
- 22) CEN, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing fat - Gas chromatographic / Mass spectrometric analysis of 2-Alkylcyclobutanones (2003)
- 23) Variyar, P. S. *et al.* *J. Agric. Food Chem.* 56, 11817 - 11823 (2008).
- 24) S. Chen *et al.*, *Food Chemistry* 134 359-365 (2012).
- 25) 陳蘇蘇 他, 食品照射 46 19-23 (2011).
- 26) EFSA, EFSA Journal 2011, 9, 2103 (2011).
- 27) Elvis M. K. *et al.* *J. Agric. Food Chem.*, 61, 9950 - 9954 (2013).
- 28) 陳蘇蘇 他, 食品照射 47 19-28 (2012).
- 29) S. Chen *et al.* *J. Agric. Food Chem.*, 59 (1) 78-84 (2011)



## Ⅳ 食品研究における蛋白質レドックス制御 ～解析技術からグルテンフリー米粉パンまで～

### 1. はじめに

蛋白質は私たちの体で重要な役割を果たす。体を動かす筋肉だけではない。眼球水晶体にある透明な蛋白質、髪の毛、爪、骨など特徴的な構造を形づくる蛋白質、食べ物を消化する酵素、免疫に関わる抗体、酸素を運ぶヘモグロビンも蛋白質だ。その働きには枚挙にいとまがない。

蛋白質の基本構造は非常に単純で、数十から数百個におよぶアミノ酸が直線状につながっただけである。それでもアミノ酸は20種類あり、それぞれがユニークな構造をしているため、例えば5個つながっただけでも  $20^5 = 320$  万種類のバラエティに富んだものができることになる。一本鎖の蛋白質は酸・塩基性、親水・疎水性など、様々なアミノ酸を含むため、それぞれが相互作用しあって一つひとつの蛋白質に特有の立体構造を形成し、多様な役割を果たすことを可能にする。蛋白質の構造や機能については解説書等<sup>1)</sup>でわかりやすく解説されているので参考にされたい。

一方、基本的には1本鎖の蛋白質も特定の部分で架橋（ジスルフィド結合）を形成する場合がある（図1）。この架橋はシステインという、SH基をもつアミノ酸同士の間で可逆的に生じるが、架橋が切断される場合は水素（H）が付加するため還元（Reduction）反応になり、逆に、架橋される場合には水素が除去されるため酸化（Oxidation）反応になる。そこで、この反応をレドックス（Redox）反応と呼ぶ。

生体では主にプロテインジスルフィドイソメラーゼ酵素（PDI）が酸化反応を触媒し、チオレドキシニン酵素や、3つのアミノ酸がつながったペプチドであるグルタチオンが還元反応を触媒する。例えば種子貯蔵蛋白質はPDIの作用で分子内ジスルフィド結合を形成し、折りたたまれた（フォールディング）状態で貯蔵器官であるプロテインボディにコンパクトに収納される。一方、種子が発芽する際には、チオレドキシニンなどの還元酵素がジスルフィド結合を切断し、アンフォールドすることでその後のプロテアーゼによる分解を容易にする。

架橋形成により蛋白質はその構造が大きく変化する。また、架橋、切断で蛋白質の機能が変化する場合があります、生体が環境から刺激を受けてから反応するまでの情報伝達にも用いられる。こうしたレドックス制御による生理機能の調節は、植物では光合成、発芽、高温・乾燥耐性、耐病性などに、また、動物では様々な病態やストレスに関係することが報告されている<sup>2)</sup>。地球温暖化などの自然環境の変化、社会環境におけるストレスの増加などから、レドックス研究の重要性はますます高まりつつある。網羅的な解析手法があれば未知の重要なレドックス機

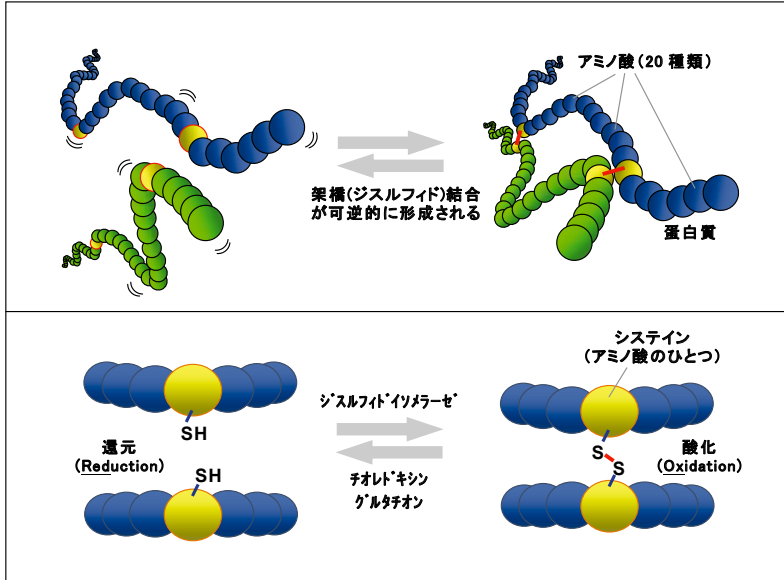


図 1. 蛋白質ジスルフィド結合の架橋・切断によるレドックス変化

構を解明することができ、さらにその制御による有用な植物・食品の開発が期待できる。本稿では著者らがこれまで実施した研究を中心に、内外の研究事例も併せ、植物・食品分野における蛋白質レドックス機構の解析・制御に関する研究を紹介する。

## 2. レドックスプロテオミクスの開発

筆者らはカリフォルニア大学と共同で蛋白質レドックス変化を包括的に解析する方法を開発した(図2)<sup>3)</sup>。原理は極めて単純で、細胞から蛋白質を抽出する際に遊離のSH基を蛍光修飾し、二次元電気泳動で蛋白質を分離するだけである。落花生種子に含まれるチオレドキシンの標的蛋白質(ターゲット)を *in vitro* 反応で検出した例について図2を用いて紹介する。まず、様々な蛋白質を含む抽出物に還元酵素チオレドキシンを作用させるとターゲット蛋白質のジスルフィド結合が切断される(A)。ターゲットでない蛋白質のジスルフィド結合は切断されず架橋したまま残る。続いて、ジスルフィド結合を形成していない遊離のSH基を特異的に蛍光標識するモノプロモビマン(mBBr)を作用させると、チオレドキシンのことによって露出したSH基に反応するため、細胞抽出物中のターゲット蛋白質が選択的に蛍光標識される。

これを1次元目は非還元状態で、2次元目は還元状態で行う対角線二次元電

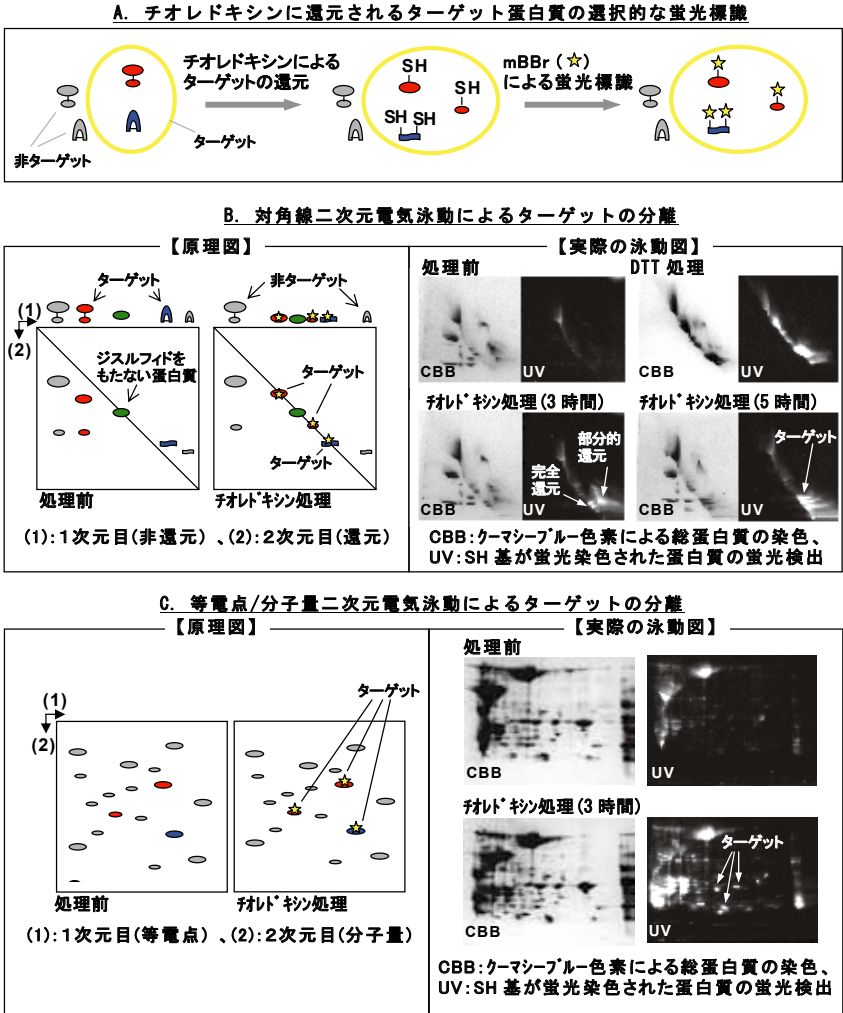


図2. レドックスプロテオミクスの原理

文献3より許可を得て転載

気泳動で分離する (B)。この電気泳動では界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) によって負に帯電した蛋白質がアクリルアミドの網の目の中を通過しながら陽極に泳動するため、一般的に分子量が大きいものほど泳動距離が短く、分子量が小さいものほど泳動距離が長くなる。ジスルフィド結合をもたない蛋白質は1次元目と2次元目で大きさが同じであるため泳動距離が等しく、対角線上に

泳動する (B【原理図】「処理前」緑色のスポット)。分子間ジスルフィド結合をもつ蛋白質は、1次元目では複数の蛋白質が結合したままひとつのかたまりとして泳動する。これを還元剤で処理した2次元目では結合が切断されるため、ばらばらになった蛋白質がそれぞれ単独で泳動する。このため2次元目では分子量が小さく、泳動距離が長くなるため、対角線の下側に泳動する (赤色のスポット)。逆に、分子内ジスルフィド結合をもつ蛋白質は1次元目ではコンパクトな状態、2次元目ではアンフォールドされた状態で泳動するため後者の方がみかけの分子量が大きく、対角線の上側に泳動する (青色のスポット)。一方、チオレドキシンの処理を行うと、ターゲットは泳動前にジスルフィド結合が切断され、mBBrにより蛍光標識されるので、365nmの紫外線イルミネータ上で対角線上の蛍光スポットとして検出される (B【原理図】「チオレドキシンの処理」)。その後、総蛋白質をクーマシーブルー (CBB) で染色する。

実際の泳動図を右側に示した。細胞抽出物をジチオスレイトール (DTT) のような強力な還元剤で処理すると、全ての蛋白質においてジスルフィド結合が還元され、mBBrによる蛍光標識を受けるため、蛍光スポットとして対角線上に並ぶ (「DTT 処理」)。一方、チオレドキシンの処理した場合にはジスルフィド結合が切断されたターゲットだけが対角線上に泳動し、蛍光スポットとして検出される (「チオレドキシンの処理 (5時間)」)。目的のスポットから蛋白質を抽出し、アミノ酸配列を決定することでターゲットを同定する。ひとつの蛋白質が複数のジスルフィド結合をもつ場合には、反応条件によってそのうちいくつかは切断されずに残ることがある。その場合は対角線の上 (分子内ジスルフィドの場合) または下 (分子間の場合) に蛍光スポットとして検出される (同 (3時間)「部分的還元」)。

一方、一般的に用いられる等電点 / 分子量二次元電気泳動では、1次元目を蛋白質の等電点により、2次元目を分子量の大きさにより分離するが、チオレドキシンの処理前と処理後で蛍光強度を比較することでターゲットを検出できる (図 2C)。本例では、落花生種子に含まれる2種類の機能蛋白質と3種類のアレルゲンがチオレドキシンのターゲットとして同定された。チオレドキシンの依存的に起こる植物生理機構の解明や、後述するようにアレルゲンの低減化技術の開発につながる知見が得られている<sup>3)</sup>。

対角線二次元電気泳動を用いるとチオレドキシンの作用したのが分子内、分子間ジスルフィド結合のいずれであるかが判別できる。等電点・分子量二次元電気泳動を用いるとスポットの解像度が高い。実験の目的に応じていずれかを選択できる。図 2 では *in vitro* 反応を例に手法の原理を紹介したが、環境変化によってレドックス状態が変化する蛋白質を *in vivo* で調べるのにも利用されている<sup>4,5)</sup>。

また、レドックスプロテオミクスは生化学の汎用機器を用いて簡便に実施できる。筆者らは、二次元電気泳動装置以外に UV サンプル撮影装置 FAS (東洋紡社製)

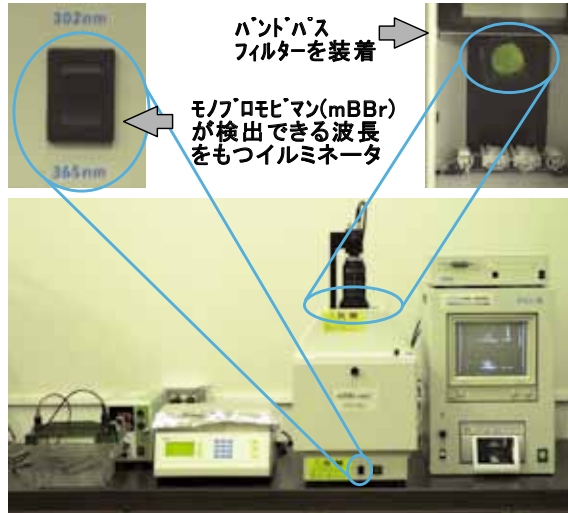


図 3. レドックスプロテオミクスに使用する機器

と、302/365nmの切り替えができるイルミネータ FAS-2512M (同社製), バンドパスフィルター (Kodak Gelatin Filter No.8) を使用しているだけである (図 3)。

本手法は、同時期に開発された原理の異なる東工大・久堀徹教授らの手法<sup>6)</sup>と併せ内外の研究機関で広く活用され、2009年時点で植物チオレドキシンの400以上のターゲットを同定し、その生理メカニズムの解明に貢献してきた。フランス国立農業研究所 (INRA) の Montrichard らが両手法とその改良法などにより同定されたターゲットを整理・要約し、リストを公開している<sup>7)</sup>。今後も内外の研究機関で利用が進み、レドックス研究進展の一助となることを期待している。

### 3. 種子貯蔵蛋白質の消化機構の解明

筆者らはレドックスプロテオミクス手法を用いて種子発芽における貯蔵蛋白質の分解機構を解析した。詳細は原著<sup>4,8)</sup>に譲るが、分子内ジスルフィド結合によりプロテインボディにコンパクトに収納された貯蔵蛋白質をチオレドキシニンがアンフォールドし、同時にそれを消化するプロテアーゼを活性化することで効率よく分解する機構を明らかにしている。図4はイネ種子糠層からの抽出物にチオレドキシニンを作用させたものである。黄色い丸で囲んだスポット1, 2, 3は多数の分子内ジスルフィド結合によりコンパクトな形状をもつ Embryo-specific protein (EPR) であるが (図4A), これにチオレドキシニンを作用させると EPR のスポットが消失する (同B)。一方、システインプロテアーゼの阻害剤ロイペプチン存在下でチオレドキシニンを作用させると EPR は消失せず、蛍光標識されたスポッ



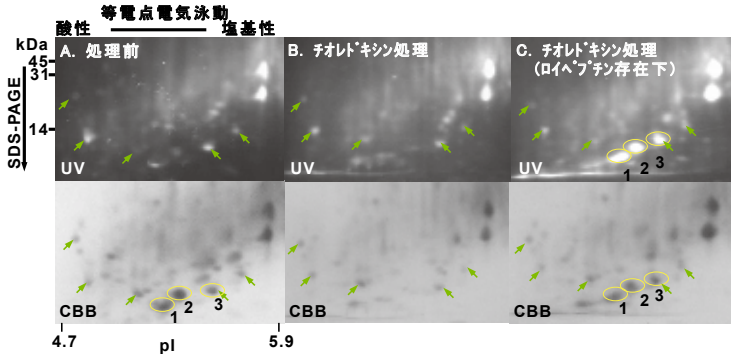


図 4. イネ種子糠蛋白質へのチオレドキシンの作用

CBB：クーマシーブルー色素による総蛋白質の染色

UV：SH 基が蛍光染色された蛋白質の検出

文献 4 より許可を得て転載

トとして検出される（同 C）。以上のことからチオレドキシンは EPR の分子間ジスルフィド結合を切断してアンフォールドし、これを消化するシステインプロテアーゼを活性化することが推察された。基質と酵素の両者に働きかけることで迅速に貯蔵蛋白質を分解するメカニズムが明らかになった。*In vivo* でも同様の現象が観察されることを確認している<sup>4)</sup>。

#### 4. アレルゲン性との関連について

こうした植物に特徴的な貯蔵蛋白質の分解機構は、動物が種子を食物として摂取した際の、蛋白質のアレルゲン性に関連する（図 5）。前述のように、植物種子ではジスルフィド結合を架橋することで貯蔵蛋白質がコンパクトな形状で収納されている（A）が、発芽の際にはチオレドキシンなどの働きで貯蔵蛋白質のジスルフィド結合が切断され、蛋白質の分子構造をアンフォールドすることで消化しやすくする。片や動物が食物として種子（穀物）を食べる際には、ジスルフィド結合が架橋したまま消化しようとする（B）。蛋白質のなかでもジスルフィド結合が架橋した領域はプロテアーゼ消化されにくく、切れ残りの断片が生じ、これがアレルゲンになる可能性があることが示唆されている<sup>9)</sup>。前述のレッドクスプロテオミクス手法を改変し、ジスルフィド架橋を特異的に蛍光標識する<sup>10)</sup>と、ソバ種子の塩可溶性蛋白質ではプロテアーゼ耐性をもつペプチド断片がジスルフィド結合をもつことが示された<sup>11)</sup>（C）。アレルゲン蛋白質が必ずしもジスルフィド結合をもつとは限らず、その逆に、ジスルフィド結合をもつ蛋白質がアレルゲンであるとは限らないが、蛋白質のジスルフィド架橋とプロテアーゼ耐性、アレルゲン性には興味深い関連があることは明らかである。

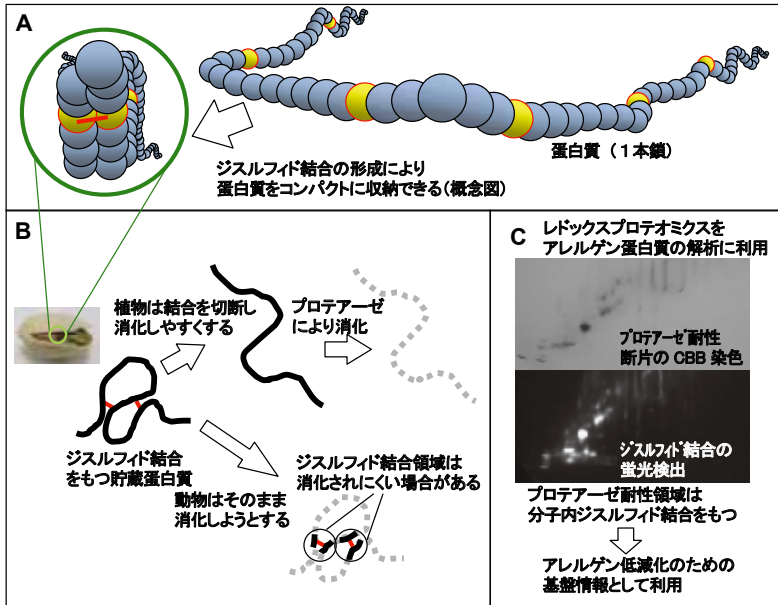


図 5. 動・植物における蛋白質消化機構の比較

文献 11, 16 より許可を得て転載

## 5. レドックス制御の植物・食品への応用

### 1) チオレドキシンを利用した研究

ジスルフィド結合とアレルギー性に関する知見を活かして食品を低アレルギー化する試みが進行している。カリフォルニア大学は小麦抽出物<sup>12)</sup>や牛乳<sup>13)</sup>にチオレドキシンを作用させると、プロテアーゼ消化性が向上すること、また、イヌを用いた実験からアレルギー性が低下することを報告している。遺伝子組換え体を用いた研究も実施され、大麦胚乳でチオレドキシンを最大で30倍に過剰発現させたところ、種子貯蔵蛋白質の可溶性が高まり、発芽が促進されることが見出された<sup>14)</sup>。これら一連の研究成果は、チオレドキシンを用いて食品を加工したり、植物を改変したりすることで低アレルギー食品素材として利用できる可能性を示唆する。最近では京都大学からのベンチャー企業レドックス・バイオサイエンス社がチオレドキシンを利用した低アレルギー食品の実用化研究を進めている。淀井らのグループは酵母から高濃度のチオレドキシンを含む抽出物を得、これを乳アレルギーの $\beta$ -ラクトグロブリンや卵アレルギーのオボムコイドに作用させたところプロテアーゼ消化性が向上し、動物実験によりアレルギー性が低下することを実証した<sup>15)</sup>。

一方、チオレドキシンの食品利用には克服すべき課題がある。チオレドキシンは還元状態で働くが、これには還元力のもととなるニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリド酸 (NADPH) と、NADPH の還元力をもとにチオレドキシンを還元するチオレドキシンレダクターゼを要する。今後は、食品原料だけでチオレドキシンを活性化 (還元) する技術を確立できるかどうか食品利用の実用化への重要な鍵になる。

チオレドキシンの利用は低アレルゲン化にとどまらない。詳細は拙著総説<sup>16)</sup>で紹介しているが、チオレドキシンを過剰発現させたタバコ葉ではデンプンの蓄積量が7倍、発酵に利用できる糖が5倍に増加することが報告された<sup>17)</sup>。葉1トンあたりから40Lのバイオエタノールが得られる計算になり、野生型から得られる量の10倍に相当する。チオレドキシンを高発現させたタバコがバイオ燃料生産の有効な資源となる可能性を示唆し、レドックス制御が幅広い産業分野で応用できることを示す研究成果である。反対に、チオレドキシンの発現を抑制することにより白色小麦では穂発芽が抑制されること<sup>18)</sup>、ジャガイモでは低温貯蔵による糖蓄積が低下しフライドポテトのアクリルアミド抑制につながること<sup>19)</sup>などが報告されている。まだ基礎研究の段階ではあるが、チオレドキシンによる植物生理機構の制御を利用した新規植物の開発、さらにそれらの食品改良への応用に関する興味深い知見である。

## 2) グルタチオンを利用した研究

同様にグルタチオンの利用も進んでいる。グルタチオンは酵母エキスから精製して得ることができ、世界の年間消費量100トンのうち、日本のメーカー2社がその8割を工業生産する。酵母エキスは内外で食品として利用でき、これから精製したグルタチオンは米国や東南アジア、台湾などで食品として、日本では医薬品として利用されている。次に著者らが行っている、グルタチオンを利用したグルテンフリーパンの研究について簡単に紹介する。

近年、途上国における急激な人口増加、肉食中心の食生活へのシフトなどにより、世界の穀物需要は逼迫しつつある。2012年末には、世界最大の小麦輸出国である米国が深刻な干ばつ被害にあったことでトウモロコシや大豆の価格が高騰し、これに伴って小麦の価格が上昇した。国内で消費される小麦の86%を海外からの輸入に頼る日本はその影響が避けられない。我が国の食料自給率はカロリーベースで39%、生産額ベースで68% (いずれも平成24年度調査) であり、先進国のなかでも際だって低く、食料の確保は輸入先の政治・経済的な影響を受けやすい。そこで、自給率を向上し、国内における食糧の安定な供給を諮ることは我が国の重要な課題である。一方、米は古来より日本人の主食であり、日本の農地で完全自給が可能な数少ない農産物の一つである。このため米粉を主原料としたパンを開発すれば自給体制の向上に貢献できる。また、小麦、甲殻類、果物類が成人の

食物アレルギーの上位3主因であり<sup>20)</sup>、小麦依存性運動誘発アナフィラキシーなど重篤な症状を引き起こす場合も報告されているため<sup>21)</sup>、小麦アレルギーは特に注意が必要とされるものの一つである。自給率の向上と、小麦アレルギーの回避を目的とし、筆者らは小麦粉を使わずにパンを作る研究を開始した。

まず、米粉からグルテンのような粘り気のある蛋白質をつくることができないか検討した。小麦粉に水を加えて練ると、粘り気のある、つながった生地ができる。これは、小麦粉に含まれる蛋白質が分子間ジスルフィド結合によるネットワーク（グルテン）を形成したことを示す。この構造により小麦粉の生地は発酵の際、酵母が出す炭酸ガスを閉じこめることができ、生地が膨らむ。一方、米粉の場合はグルテンのもとになる蛋白質がないため、小麦粉やグルテンを使わずに米粉からパンを作るのは容易ではない。

著者らは当初、米粉に含まれる蛋白質の構造を変化させ、グルテンのような蛋白質のネットワークを形成させることで発酵ガスを閉じこめ、米粉パンを膨らませることができるのではと考えた。そこで分子内ジスルフィド結合が多い米の蛋白質を分子間型に変換するよう、米粉生地に還元型や酸化型のグルタチオン（図6）を添加し、発酵・焼成などの条件検討を行ったところ、いずれを用いても生地が膨らむことがわかった<sup>22, 23)</sup>。

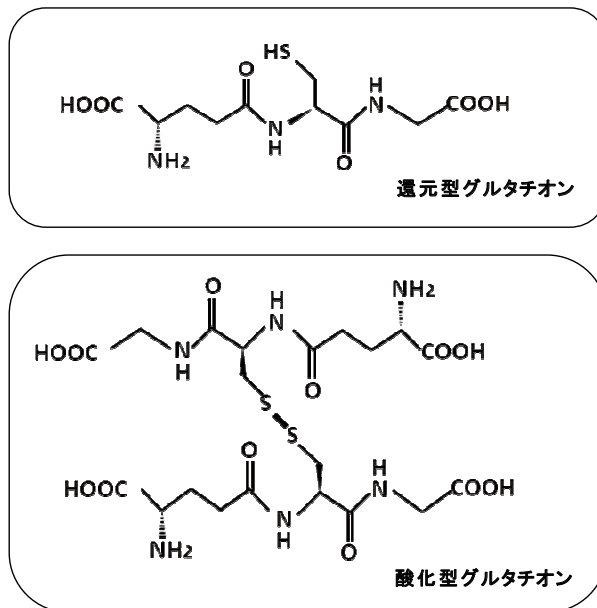


図6. 還元型および酸化型グルタチオンの構造

しかし、グルタチオンを添加した米粉生地は、小麦粉の生地のように粘り気のあるつながったものではなく、液状である（図7A, B）。また、発酵中の生地はメレンゲのようにふわふわしたもので、スコップで一部をすくい取ることができる（C）。小麦粉の生地の場合はスコップですくおうとすると餅のように全体がくっついてくる（D）。こうした性状の違いから、グルタチオン米粉生地の場合には、グルテンのような蛋白質のネットワークとは異なったメカニズムで発酵ガスが閉じこめられているようである。

生地が膨らむメカニズムはまだ不明であるが、パデュー大学の Hamaker 教授らは穀物種子澱粉粒にジスルフィドで高分子化した蛋白質が作用し、これが澱粉粒の吸水を妨げるバリアとして働く可能性を報告している<sup>24)</sup>。著者らは、グルタチオンを添加して作ったパンや生地の微細構造解析等の結果から、グルタチオンがこの高分子バリアに作用し、そのジスルフィド結合を切断することで澱粉の吸水が促進され、均一性と粘度がともに高い生地ができ、パンが膨らむのではないかと推察している。この仮説の検証は今後の課題であるが、いずれにせよ、グルタチオンがまだ構造や働きがよくわかっていない未知のメカニズムに作用し、グルテンフリーのパン生地を膨らませたと考えられる。

前述のように精製したグルタチオンは日本では医薬品に分類されるため、食品には利用できないが、精製前の酵母エキスを用いてもパンを膨らませることができる。グルタチオンパンの場合には、チオレドキシンのように他の還元剤や酵素の添加を必要としないので、添加物を一切用いず、「食品」だけでグルテンフリーパンをつくることのできる（特許出願中）。現在、民間企業と共同でパンの品質向上など、実用化を進めている。

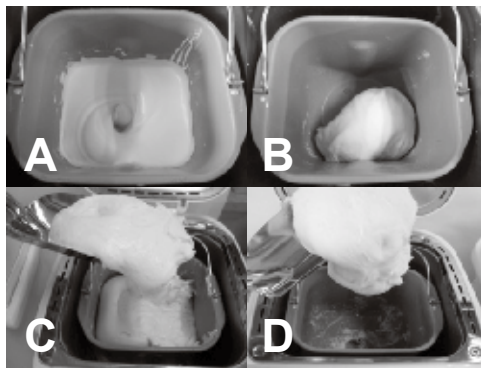


図7. グルタチオンを添加した米粉生地，小麦粉生地の比較

上：攪拌中の生地：A. グルタチオン添加米粉生地，B. 小麦粉生地，  
下：発酵中の生地：C. グルタチオン添加米粉生地，D. 小麦粉生地

この知見は、穀類に限らず、ジスルフィド結合の改変により様々な食品素材から新しい食品を開発できる可能性を示唆するものである。上述の高分子バリアが *in vivo* でどのような役割を果たしているのか、また、稲の種子発芽時にどのような変化を受けているのかは不明であるが、米に限らず植物・動物など、食品原料には食品の物性・機能性などの品質に影響を与える未利用の微細構造や生理メカニズムが存在すると考えられる。それらがジスルフィド結合により維持されている、あるいはレドックス反応依存的に機能する場合には、チオレドキシンやグルタチオンによりその構造や機能を改変することで様々な食品の開発が可能であることが示唆される。

食品だけではない。小川健一ら岡山県農林水産総合センター・植物レドックス制御研究グループは、グルタチオンを用いた植物生理の制御や、作物の収穫量・品質を向上させる研究に取り組んでいる。例えばトルコギキョウが栄養生長から生殖生長に切り替わるには春化（低温処理）が必須であるが、同グループはグルタチオンや、グルタチオン合成の原料であるシステインを培地に添加すると春化処理しなくても転換が生じることを見出した。この効果はグルタチオン合成の阻害剤であるブチオニンスルフォキシミン（BSO）により妨げられ、グルタチオンの添加により回復するが、グルタチオン合成の原料であるシステインでは回復しない。これらのことから、春化により誘導される栄養成長から生殖成長への転換にはグルタチオン合成が関与し、グルタチオン特異的に制御されると推察される<sup>25)</sup>。また、グルタチオンの合成に関与する GSH1 遺伝子をシロイヌナズナで過剰発現させると、春化と同じ効果が遺伝子発現や表現系で観察されることが示された。グルタチオンの投与や植物体での発現制御により植物生理をコントロールできることを示す成果である。

こうした知見は春化に限らない。グルタチオン溶液を作物の葉に噴霧したり、培地に加えたりすることで、トウモロコシの収穫量が増加するなど、作物の収量性の向上に寄与する可能性が期待されている。小川らはこれを“グルタチオン農業”<sup>26)</sup>と名付け、光合成効率を飛躍的に高めた作物の開発について実用化を進めている。また、葉緑体ストロマの肥大など、グルタチオンの作用による微細構造の変化も確認されており、どうして収量が増大するのか、そのメカニズムの解明も並行して進められている。

## 6. 今後の展望

チオレドキシンやグルタチオンを利用したレドックス制御による植物機能の向上や食品の開発研究は急速に発展しつつある。未知の、あるいはまだ利用されていない植物や食品素材のメカニズムにレドックス刺激を与えることで、新規植物や食品の開発に有効に利用されることが期待できる（図8）。

一例として、最近純粋培養が可能になったユーグレナ<sup>27)</sup>の培養条件を変化さ

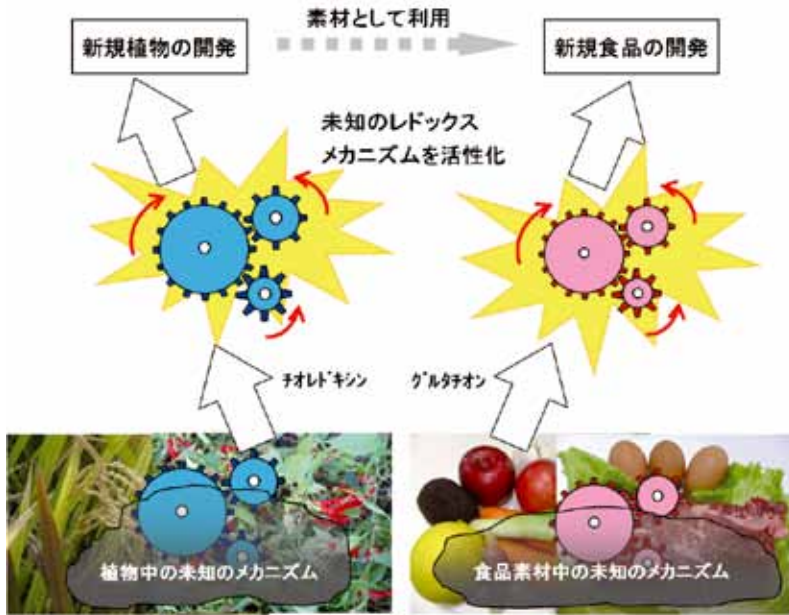


図 8. 概念図：レドックス改変による新規植物・食品の開発

せることで光合成効率を向上させたり、新規栄養物質を生産させたりできるかもしれない<sup>28)</sup>。また、培養液にグルタチオンやチオレドキシソの精製物を与えなくても、それらを産生する酵母との共培養によって作用させることも可能かも知れない。他にも、最近食品としての活用が目される昆虫や、土壌改良剤・化粧品・再生医療素材としての研究が進んでいるエチゼンクラゲなど、食品として活用できる素材はほぼ無限にある。今後、レドックス研究の実用化に向けて幅広い分野にチャレンジしたいと考えている。

#### (謝辞)

本研究の推進に協力いただいている蛋白質素材ユニット福井明子氏に感謝する。本研究は JSPS 科研費 22500752,25450193 の助成を受けた。

(食品素材科学研究領域 蛋白質素材ユニット 矢野 裕之)

#### 引用文献

1. 武村政春, (2011). たんぱく質入門～どう作られ, どうはたらくのか～. 講談社文庫ブルーバックス.

2. 江口裕伸, 藤原範子, 大河原知水, 鈴木敬一郎, 谷口直之. 酸化ストレスと健康. (2009). 生物試料分析. **32**, 247-256.
3. Yano, H., Wong, J.H., Lee, Y.M., Cho M.J., Buchanan, B.B. (2010). A strategy for the identification of proteins targeted by thioredoxin. Proc. Natl. Acad. Sci., USA. **98**, 4794-4799.
4. Yano, H. & Kuroda, M. (2006). Disulfide proteome yields a detailed understanding of redox regulations: a model study of thioredoxin-linked reactions in seed germination. Proteomics. **6**, 294-300.
5. Alkhalfioui, F., Renard, M., Vensel, W.H., Wong, J., Tanaka, C.K., Hurkman, W.J., Buchanan, B.B., Montrichard, F. (2007). Thioredoxin-linked proteins are reduced during germination of *Medicago truncatula* seeds. Plant Physiol. **144**, 1559-1579.
6. Motohashi, K., Kondoh, A., Stumpp, M.T., Hisabori, T. (2001). Comprehensive survey of proteins targeted by chloroplast thioredoxin. Proc. Natl. Acad. Sci., USA. **98**, 11224-11229.
7. Montrichard, F., Alkhalfioui, F., Yano, H., Vensel, W.H., Hurkman, W.J., Buchanan, B.B. (2009). Thioredoxin targets in plants: the first 30 years. J. Proteomics. **72**, 452-474.
8. Yano, H., Wong, J.H., Cho, M.J., Buchanan, B.B. (2001) Redox changes accompanying the degradation of seed storage proteins in germinating rice. Plant Cell Physiol. **42**, 879-883.
9. Sen, M., Kopper, R., Pons, L., Abraham, E.C., Burks, A.W., Bannon, G.A. (2002). Protein structure plays a critical role in peanut allergen stability and may determine immunodominant IgE-binding epitopes. J. Immunol. **169**, 882-887.
10. Yano, H. (2003) Fluorescent labeling of disulfide proteins on 2D gel for screening allergens: a preliminary study. Anal. Chem. **75**, 4682-4685.
11. Yano, H., Kusada, O., Kuroda, S., Kato-Emori, S. (2006) Disulfide Proteome analysis of buckwheat seeds to screen putative allergens. Cereal Chem., **83**, 132-135.
12. Buchanan, B.B., Adamidi, C., Lozano, R.M., Yee, B.C., Momma, M., Kobrehel, K., Ermel, R., Frick, O.L. (1997). Thioredoxin-linked mitigation of allergic responses to wheat. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **94**, 5372-5377.
13. del Val, G., Yee, B.C., Lozano, R.M., Buchanan, B.B., Ermel, R.W., Lee, Y.M., Frick, O.L. (1999). Thioredoxin treatment increases digestibility and lowers allergenicity of milk. J. Allergy Clin. Immunol. **103**, 690-697.
14. Cho, M.J., Wong, J.H., Marx, C., Jiang, W., Lemaux, P.G., Buchanan, B.B. (1999) Overexpression of thioredoxin h leads to enhanced activity of starch



- debranching enzyme (pullulanase) in barley grain. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **96**, 14641-14646.
15. Taketani, Y., Kinugasa, K., Furukawa, S., Nakamura, H., Otsuki, R., Yasuda, H., Fujita, T., Kanzaki, K., Masutani, H., Yodoi, J. (2011). Yeast thioredoxin-enriched extracts for mitigating the allergenicity of foods. Biosci. Biotechnol. Biochem. **75**, 1872-1879.
  16. Yano, H. (2014) Ongoing applicative studies of plant thioredoxins. Mol. Plant, in press.
  17. Sanz-Barrio, R., Corral-Martinez, P., Ancin, M., Segui-Simarro, J.M., and Farran, I. (2013). Overexpression of plastidial thioredoxin f leads to enhanced starch accumulation in tobacco leaves. Plant Biotechnol. J. **11**, 618-627.
  18. Li, Y.C., Ren, J.P., Cho, M.J., Zhou, S.M., Kim, Y.B., Guo, H.X., Wong, J.H., Niu, H.B., Kim, H.K., Morigasaki, S., Lemaux, P.G., Frick, O.L., Yin, J., and Buchanan, B.B. (2009). The level of expression of thioredoxin is linked to fundamental properties and applications of wheat seeds. Mol. Plant. **2**, 430-441.
  19. He, T., Song, B., Liu, J., Chen, X., Ou, Y., Lin, Y., Zhang, H., and Xie, C. (2012). A new isoform of thioredoxin h group in potato, SbTRXH1, regulates cold-induced sweetening of potato tubers by adjusting sucrose content. Plant Cell Rep. **31**, 1463-1471.
  20. 海老澤元宏. (2011). 食物アレルギーの診療の手引き. 厚生労働省研究班.
  21. 相原雄幸. (2012). 食物依存性運動誘発アナフィラキシーの最近の傾向と進歩. 日本小児アレルギー学会誌. **26**, 138-145.
  22. Yano, H. (2010). Improvements in the bread-making quality of gluten-free rice batter by glutathione. J. Agric. Food Chem. **58**, 7949-7954.
  23. Yano, H. (2012). Comparison of oxidized and reduced glutathione in the bread-making qualities of rice batter. J. Food Sci. **77**, C182-C188.
  24. Hamaker, B.R. & Griffin, V.K. (1993). Effect of disulfide bond-containing protein on rice starch gelatinization and pasting. Cereal Chem. **70**, 377-380.
  25. Yanagida, M., Mino, M., Iwabuchi, M., and Ogawa, K. (2004). Reduced glutathione is a novel regulator of vernalization-induced bolting in the rosette plant *Eustoma grandiflorum*. Plant Cell Physiol. **45**, 129-137.
  26. 小川健一. (2012). グルタチオン農業. 植物の生長調節. **47**, 17-23.
  27. 出雲充. (2012). 僕はミドリムシで世界を救うことに決めました. ダイアモンド社.
  28. 矢野裕之. (2013). チオレドキシシン, グルタチオンを利用した植物・食品蛋白質レドックス研究. 第29回ユウグレナ研究会講演要旨.

## V 米を用いたパン

### 1. はじめに

「21世紀新農政2008」では、「米を消費が減少している『ご飯』としてだけでなく、『米粉』としてパン、麺類等に活用する取組を本格化する」ことが明記されている。米利用の新たな可能性の追求により、我が国の貴重な食料生産装置であるとともに、国土保全、景観保持等の多面的な機能を有する水田の有効活用を図り、同時に世界的な気候変動あるいは経済構造の変化による穀物の需給ひっ迫と価格高騰に耐え得る国内における食料供給力の強化に取り組まれている。

米粉利用研究がターゲットとするところは、総熱量のおよそ1割を占めながら国内供給量が低い小麦粉の加工品分野である。パンはその多くを占めることから、パン用途としての米粉活用で自給率を向上し、米消費を拡大する取り組みが全国的に本格化している。

### 2. 米粉を製パン素材として用いる場合の課題点

#### 1) タンパク質（グルテン）

米をパン材料として用いるときの最大の問題点は、米のタンパク質はグルテンを形成しないということである。小麦にはグルテニンとグリアジンという2種のタンパク質が多く含まれる<sup>1)</sup>。グルテニンは弾力に富むが伸びにくい性質のタンパク質であり、パン焼きにおいてパン生地に安定性を与える。パン生地をこね上げる間に、タンパク質分子間でジスルフィド結合が3次元ネットワークを形成し、安定性が増強される。グリアジンは逆に、弾力は弱いが粘着力が強く伸びやすい性質を持っている。水を加え生地を捏ねている間に、この異なる性質の蛋白質が結びつき、両方の性質（粘着性と弾性）を適度に兼ね備えたグルテンが生成され生地に粘りがでる（図1）<sup>2)</sup>。この粘りにより発酵時の気泡が捉えられパンの膨らみを維持す

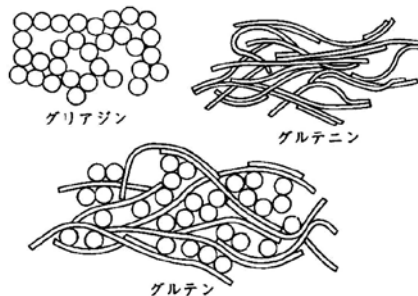


図1. グルテンのモデル図

る。小麦が粉体として利用されていることで、グルテンが形成されやすくなっている点もおもしろい。一方、米には残念ながらこの特性がないため、単純に米粉をパン材料に用いるとパンのふっくらとした膨らみを失う。膨らみはおいしさと直結しているため、品質が劣るパンと評価されてしまう。そこで、1) 主原料を小麦粉ベースにし、グルテン要因の影響がカバーできる低い米粉添加比率（20%程度）にとどめるか、あるいは2) 米粉ベースに新しくグルテンや増粘多糖類を添加し、生地に粘りを付与させることにより、品質の維持<sup>3)</sup>を図ることがなされている。

## 2) 粉砕方法の違いが生み出す特性の多様さ

米も小麦も植物の種子で、でん粉質を取り出して利用している。小麦は肉厚の外皮（ふすま；麦偏に皮）をできるだけ砕かないようにしながら、あたかも搔き取るかのごとく胚乳部を外皮から分離させ、小麦粉を得る。その際には剪断力と圧縮力により製粉するロール粉砕機が用いられる。一方、米は比較的軟らかい外層の糠をこすり落とすことにより、中心部の精白米を得る。米粉利用の場合は、この硬い粒状の精白米をさらに粉砕する必要があり、それには種々の異なる粉砕原理を用いた製粉機が用いられている。小麦製粉で用いられるロール粉砕のほか、高速回転するピンやハンマー等と米が一定の粒度以下まで衝突を繰り返すことによる衝撃式粉砕、あるいは高速で回転するブレードによって発生した気流中で米粒どうしを衝突させることによる渦流式気流粉砕等の方法が用いられる。加えて、原料米をそのまま粉砕機に投入する「乾式法」と、浸せきすることで予め水を十分に含ませる「湿式法」が、多様な粉砕方法をさらに複雑にする。特に「湿式法」は、浸せき時間、温度、単なる水ではなく酵素溶液を用いる等、多様な処理条件が穀粉メーカーのノウハウとなっていることも、単純に「米粉」とひとくくりにできない特性の多様さの原因である。

## 3) 品質評価指標

千差万別の米粉であるがゆえに、様々な特性がパン用途としての指標として有効かが評価されている。米粉の粒度<sup>4)</sup>、損傷澱粉率<sup>5,6)</sup>、安息角<sup>4,6)</sup>、濡れ特性<sup>4)</sup>、デンプンのアミロース含量<sup>7)</sup>、タンパク質含量<sup>7,8)</sup>等である。これらの多くはパン比容積に関連付けられて評価されているが、試験に用いる各米粉特性の分布範囲が異なる、およびパン材料の配合および製法が統一されていないからか、相互に矛盾する結論や考察に至っている例もある。例えば、粒度と損傷澱粉率との負の相関が粒度の指標としての有効性をマスクしている、あるいは吸水量と正の相関をもつことが損傷澱粉率の生地硬さへの影響で相乗的に評価されている可能性もあることから、今後より精密な試験が期待される。

米粉パンの開発あるいは研究に携わっている各位の最終目標は、『「いい」米粉で、「上手に」作って、「おいしい」パンにする』ことであると思う。ここに評価

のポイントを置くにあたっての大きなヒントがある。つまり、1) 米粒を粉砕して米粉を製造する「一次加工」、2) 米粉から製パンを行う「二次加工」、3) 焼成されたパンについての「品質」の各特性評価をバランス良く行うことで最終目標に到達することが出来るのではないだろうか。現在は1)の米粉製造に関する開発が中心であるが、徐々に開発あるいは研究勢力の中心がシフトしてきている。ファリノグラフの最高粘度<sup>8)</sup>や比容積の最大値<sup>9)</sup>で加水量を選択するような二次加工性に着目した試験に期待する。それらの知見の整理が3)の品質研究につながると思われるからである。

### 3. 品種によるパン製造のちがい

米粉特性は粉砕方法によるところが大きいですが、国内には近年の育種成果による多様な米品種が開発されている。米粉利用促進のために解決すべき問題点のひとつとして生産コストの高さが挙げられる。多収穫米はそれを解決するための有効な手段であると考えられており、整粒割合が低いことがかえって製粉に有利であるような場合もある。粉質米も製粉性の良さから簡易な粉砕機での良質の米粉製造が期待できる<sup>10, 11)</sup>。多収穫米についてもアミロース含量はパン品質の重要な指標で、低いとケービングが発生し、高いとパンが硬くなるので15-20%のアミロース含量が米粉パンに適している<sup>12, 13)</sup>。またアミロペクチンの構造に起因する糊化温度が70度を超えるとパンの老化が顕著になる(図2)。例えば、「タカナリ」が適性品種のひとつとして挙げられる。



図2. 多収穫米の米粉パン

#### 4. 地域活性化のための米利用パン

##### 1) 玄米粉パン<sup>14, 15)</sup>

玄米を長時間吸水させた後に粉砕することで、パン用途に向いている米粉が調整できる(図3)。この技術を用いることにより、未利用であった糠層を利用することによる収量増加だけでなく、栄養機能性が付与されることで他者との差別化が可能である。しかし、貯蔵安定性や通常米粉製造ラインとの切り替えが今後の検討課題であろう。アントシアニン等の色素成分は機能成分と同様、外層に多く存在するため、当面はこれらを利用した特色のあるパンで地域活性化が期待される。

##### 2) ごはんパン

粉としての利用ではないが、炊飯米は製パン材料として非常に好適である。グルテン添加なしで比容積が維持され、食味もよいことが示された<sup>16)</sup>。パン素材として米に期待される「もちもち」「しっとり」といった特性が出やすいという特徴をもつ(図4)。また、粘る米飯がパンをよく膨らませる<sup>17)</sup>。これらの研究結果を反映した「ごはんパンコース」搭載のホームベーカリーがパナソニック(株)

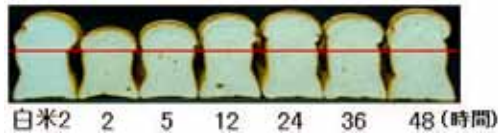


図3. 吸水時間と玄米粉パン適性

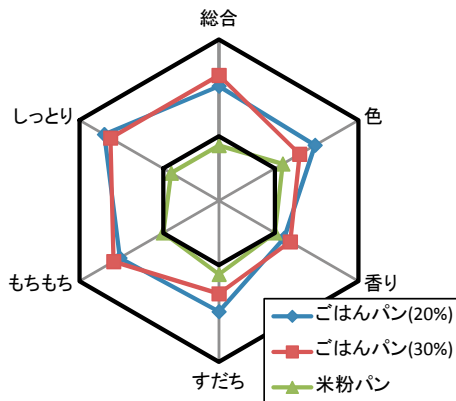


図4. ごはんパンの特徴

より 2011 年秋に発売された (図 5)。家庭には、炊いたごはんは常にあることから普及しやすいと思われる。

ごはんパンについてはリテールベーカリーからも注目されており、筆者も新潟県佐渡市の(有)中川製パン所 (図 6) や、長野県佐久市と信州大学のコンソーシアムに技術指導に赴いた。その他にも、岩手県一戸町の一野辺製パン(株)もごはんパンシリーズを販売するなど地域に根差している。大手製パンでは敷島製パン(株)が月 100 本限定で通信販売している米粉入り食パンにもごはんが入っており、お米独特の甘みと粘りが感じられる食パンになっている。

炊飯米の好製パン性は可能性が色々あると思う。今後やっていきたいこととしては、国産率あるいは地産率を上げていくような方向性を出すことである。国産小麦粉の製パン性が劣る部分を補助したり、グルテン入り米粉パンのグルテン使



図 5. 「ごはんパン」コース搭載ホームベーカリー



図 6. 小規模ベーカリーによるごはんパン製造

用割合を減らしたり、地域特有の食材を副資材として用いた特色のあるパンの開発であったりする。

また、ごはんパンの特徴の甘みやしっとり感により砂糖あるいは油脂量を減らすことも可能であり、カロリー計算の面から、学校給食あるいは病院給食の献立の幅が広がるかもしれない。

## 5. 大規模製造

平成 21 年度から 2 年間行われた農林水産省プロジェクト研究「米粉利用を加速化する基盤技術の開発」において米粉の品質管理に利用できる品質評価指標や広域流通に適した米粉パン製造技術開発が行われた。このプロジェクト研究の大規模製パン技術の開発課題を山崎製パン(株)に参画・担当してもらった。

大規模製パンラインで米粉パンを製造する場合、前述した米粉が持つ課題のほかに、1) 機械耐性、2) 生地安定性について考慮する必要がある。捏ねあがった生地は、デバイダーによる分割、ラウンダーによる丸めを経た後、延伸機で薄く延ばされ、カール状に成形したものを折りたたみ、発酵および焼成へと進む。高度に機械化された工程の連続で生地への負担は非常に大きい。小規模生産でも同様の機器を用いることはあるが、処々に手作業が入り、生産技術者のテクニックで生地への負担を軽減することは可能である。米粉を使用した生地は小麦粉単独の生地と比べ、弾力がなく弱々しくなる。ファリノグラフでもチャートに描かれる線の幅が小麦粉はしっかり太いのに対して、2タイプの米粉パン材料ではいずれも細い線幅にしかっていない(図7)。ライン試験でも生地が機械にべったりと貼りつき緊急停止に追い込まれるような場合があった。

機械製パンの負担に耐えるために、米粉生地に不足グルテンを補ったところ、違う問題が生じた。生地の安定性についてである。生地を捏ねる段階はバッチで行うが、デバイダーでの分割以降、袋詰めまで連続流れ作業になる。つまり、デバイダーで分割された最初の生地と最後まで残る生地にはタイムラグが生じ、それが 20 分にもなることがある。その間、生地の性質は不変ではなく、時間と

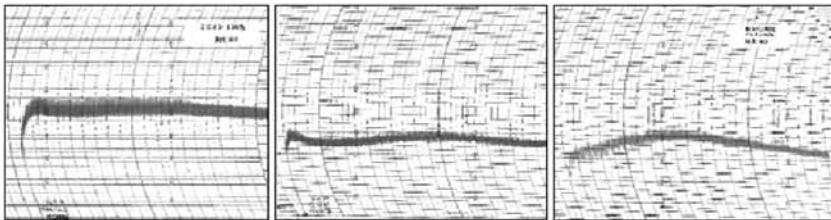


図7. 各種製パン材料のファリノグラフ

左から小麦粉、米粉入り小麦粉、米粉グルテンミックス粉



図 8. 大規模製パンラインで製造された米粉パン

ともに伸展度の減少と抗張力の増大の傾向を示す<sup>18)</sup>。現場では「生地が締まる」という表現であったが、グルテン追補により「締まる」程度がより強くなった。

フロアタイム延長による生地物性の変化の抑制<sup>19)</sup>を期待して、グルテン構成タンパク質のうち粘性を示すグリアジン画分(アサマ化成(株))を用いたところ、非常に有効であり、米粉50%入りパンを大規模製パンラインで製造することが可能になった(図8)。

## 6. 業界に向けた情報発信

### 1) 農業界に向けての情報発信

米には様々な特性を持った品種がある。また、同時に品種特性を評価する指標も多い。例えば、デンプン中のアミロース含量や、タンパク質含量といった成分割合であったり、炊飯米の硬さや粘りといった物理特性が評価指標として用いられている。「ごはんパン」の膨らみに対して米品種がどのような挙動を示すかは、品種特性指標で説明できる(図9)。成分指標ではアミロース含量が負の相関、炊飯米物性では粘りが正の相関をそれぞれ高い相関係数とともに示した<sup>17)</sup>。つまり、柔らかく粘る米飯になる低アミロース品種ほどパンを膨らませることができる。ごはんの粘りが漏出ガス量を抑えることでパンの膨らみにつながっていると推察される(図10)。同じ品種でも炊飯方法やその加減によって、炊飯米の特性は変わる。その影響も含め、ごはんの特性とパンの品質の関係をより詳細に明らかにし、適正な製造法を示していく必要がある。

### 2) パン業界に向けての情報発信

パン生地を機械で作成するとき、まず油脂以外の材料を入れ、低速および高速ミキシング操作を行う。油脂を投入後、低速、中速および高速ミキシングを行



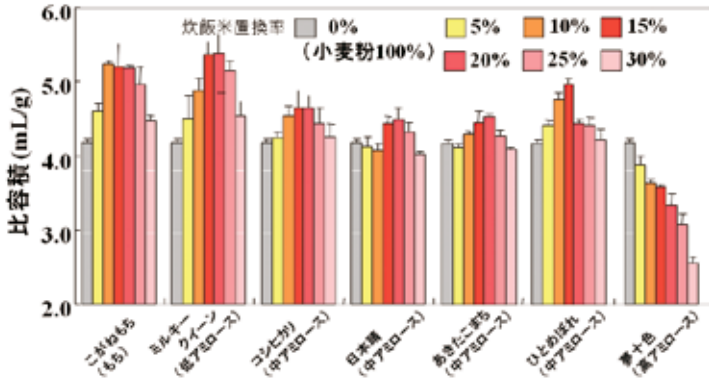


図 9. 米品種別のパンの膨らみ

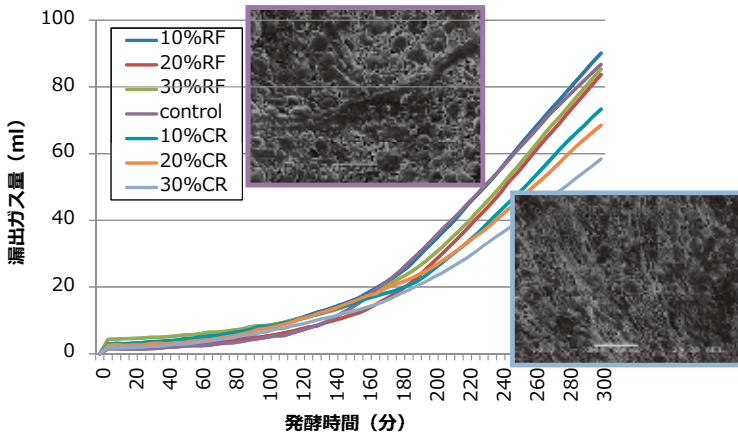


図 10. 発酵中パン生地からの漏出ガス量

い、生地形成を完成させる。油脂前の低速ミキシングでは水を含めた材料の混和が重要であり、筆者は飯粒がよくすり混ざっていることが重要であると提唱している。ごはんの割合が多くなるほど生地にとまるまでの時間（青い部分）が長いですが、すり混ざるまでの時間（赤い部分）は短くなり、小麦粉（0%）の場合に比べて、少し長い低速ミキシングを行う。その後の中速ミキシングは小麦粉に比べかなり短くてよい。油脂と生地をなじませる油脂後低速ミキシング工程では、小麦粉生地では油脂と均一になり、さらになじませる余裕（赤い部分）があるが、ごはんの割合が多くなると徐々にその余裕はなくなる。油脂後中速・高速では生

地を鍛えることは考える必要がなく、ごはん割合が多くなると高速ミキシングは行わなくてもよくなる（図 11）。

各種パン（図 12）に関しては、新潟県佐渡市の（有）中川製パンは地元のスーパー等に各種パンを卸している。「ごはんパン」は地元高校で販売されているとのことである。また、長野県佐久市は特産品開発を信州大学と行っているが、筆者はこの一部を手伝わせていただいた。地元パン業者の数社に技術指導を行っ

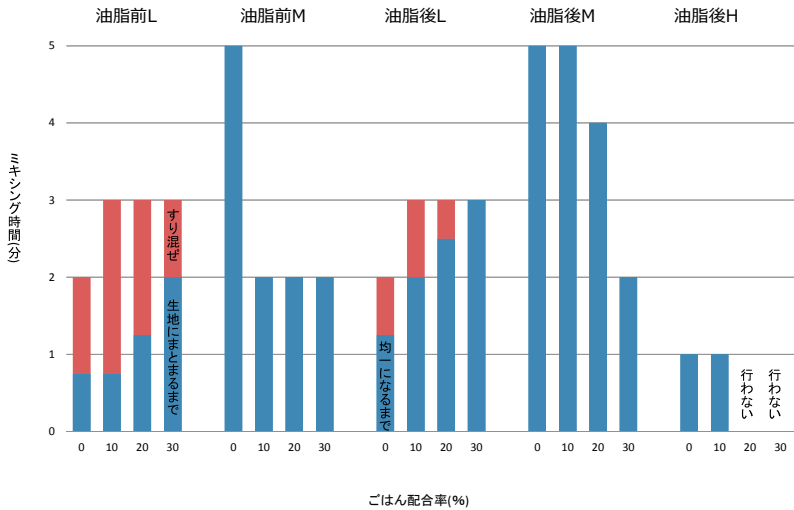


図 11. パン製造条件の提案



図 12. 各種ごはんパン例

た。この他にも、岩手一戸町の一野辺製パン株式会社も独自に「ごはんパン」を販売されているが、筆者も何度か意見交換を行った。

### 3) 食品関連業界に向けての情報発信

産業用あるいは家庭用において食品関連の機器が増えている。機器メーカーがデバイス開発するにあたり、食品素材としての特性挙動は非常に重要である。近年、家庭で簡単にパンを作るためにホームベーカリーが注目されている。前述のようにパナソニック株式会社は業界に先駆け「ごはんパンコース」搭載の機器を発売したが、研究成果が参考にされた。

## 7. おわりに

米粉パンはパンそのものの課題がまだ残っている段階である。その点で2. 3) で述べたようなバランスのとれた研究開発が必要である。同時に、米粉パンとしての独自の価値を確立するために、米粉パン特有の品質評価を行い、そのような特徴が際立つような加工法、米粉の選択が求められている。走ればたまに転ぶ幼児に、アスリートとしての走りも同時に教えるようなものであるので、例えば、製パン改良材の観点からみた加工法の提案なども必要かもしれない。

2011年6月筆者は台湾において1週間の講演旅行を行った。中華民国建国100周年事業で台湾政府から招聘されたのだが、食生活の変化により国内生産可能な米の需要が減っており国土保全や自給率の向上を目指すために米粉として利用を考える、とどこかで聞いたような冒頭のあいさつを台湾政府関係者が行っていた。その前年、韓国での国際シンポジウムに招かれた時も、韓国政府関係者は全く同じ話を展開していた。日本農業が米粉利用で光明を見出すだけでなく、それが隣国まで照らすことになれば幸いである。

(食品素材科学研究領域 穀類利用ユニット 奥西 智哉)

## 参考文献

- 1) 遠藤繁 分担執筆：「小麦の科学」, 朝倉書店, P91-97 (1995)
- 2) Heubner FR : Baker's Dig, 51, 25 (1977)
- 3) 小河拓也, 田畑広之進, 井上喜正 : 兵庫農技総セ報, 51, 25-28 (2003)
- 4) 宍戸功一, 江川和徳 : 新潟食研報, 27, 21-28 (1992)
- 5) Araki E, Ikeda T, Ashida M, Takata K, Yanaka M, Iida S : Food Sci Tech Res, 15, 439-448 (2009)
- 6) 与座宏一, 松木順子, 岡留博司, 岡部繭子, 鈴木啓太郎, 奥西智哉, 北村義明, 堀金彰, 山田純代, 松倉潮 : 食研報, 74, 37-44 (2010)
- 7) 高橋誠, 本間紀之, 諸橋敬子, 中村幸一, 鈴木保宏 : 食科工, 56, 394-402 (2009)

- 8) 川越靖, 恩田弥生, 高星千恵美, 熊丸敏博, 佐藤光: 特開 2009-213370
- 9) 高橋克嘉, 奥西智哉, 鈴木啓太郎, 柚木崎千鶴子: 食科工, 58, 55-61 (2011)
- 10) Ashida K, Iida S, Yasui T: Cereal Chem, 86, 225-231 (2009)
- 11) Ashida K, Araki E, Iida S, Yasui T: Food Sci Tech Res, 16, 305-312 (2010)
- 12) 青木法明, 梅本貴之, 鈴木保宏: 食科工, 57, 107-113 (2010)
- 13) 青木法明, 濱田茂樹, 鈴木保宏, 佐藤徹: 農研機構 2010 年度成果情報
- 14) 濱田茂樹, 鈴木保宏: 特開 2012-10660
- 15) Hamada S *et. al*: Food Sci Tech Res, 18, 25-30 (2012)
- 16) 奥西智哉: 食科工, 56, 424-428 (2009)
- 17) Iwashita K, Suzuki K, Miyashita K, Okunishi T: Food Sci Tech Res, 17, 121-128 (2011)
- 18) 松本博, 団野源一 分担執筆: 「製パンプロセスの科学」, 光琳, P77-78 (1991)
- 19) 新井千秋, 丹下幹子, 廣瀬理恵子, 宮森清勝, 鈴木実, 山口聡, 飛田美菜, 野口智弘, 菊池修平, 高野克己: 食科工 58 回大会講演集, 63 (2011)



食 糧 —その科学と技術—  
第 52 号

平成 26 年 3 月 20 日 印刷  
(非売品)

平成 26 年 3 月 20 日 発行

〒305-8642

茨城県つくば市観音台2-1-12

独立行政法人

農業・食品産業技術総合研究機構

食品総合研究所

所 長 大谷 敏郎

URL : <http://www.naro.affrc.go.jp/nfri/>

印刷所 牛久印刷株式会社

〒300-1236

茨城県牛久市田宮町531-27