

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¹⁾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²⁾。

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³⁾

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。

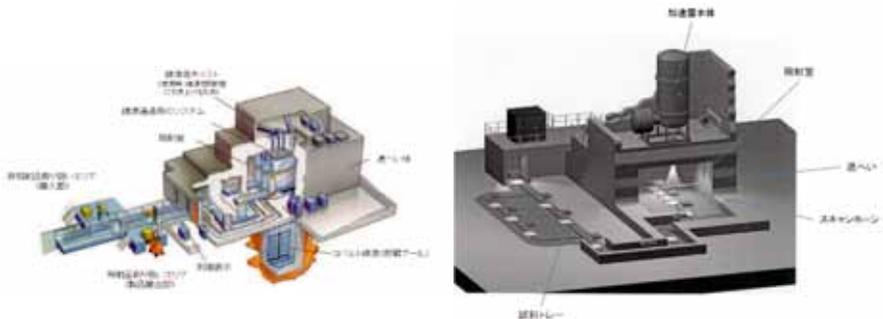


図1 商業用ガンマ線照射施設 (左) 及び電子線照射施設 (右)

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に、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⁴⁾。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)⁷⁾ 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⁵⁾。

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⁶⁾。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⁷⁾。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⁸⁾。

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⁹⁾。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²⁾。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¹⁾。

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）」¹⁰⁾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¹¹⁾。

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）」¹²⁾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」¹⁾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¹³⁾。

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¹⁴⁾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¹⁵⁾。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¹⁶⁾、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¹⁷⁾、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鉍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、鉍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鉍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）¹⁸⁾ や通知法では、測定後の（鉍物）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鉍物を対象とした、TL 法の実施例を紹介する¹⁹⁾。

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 SiO₂ 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（鉍物）重量当たりの発光量の頻度分布を作成すると、品種

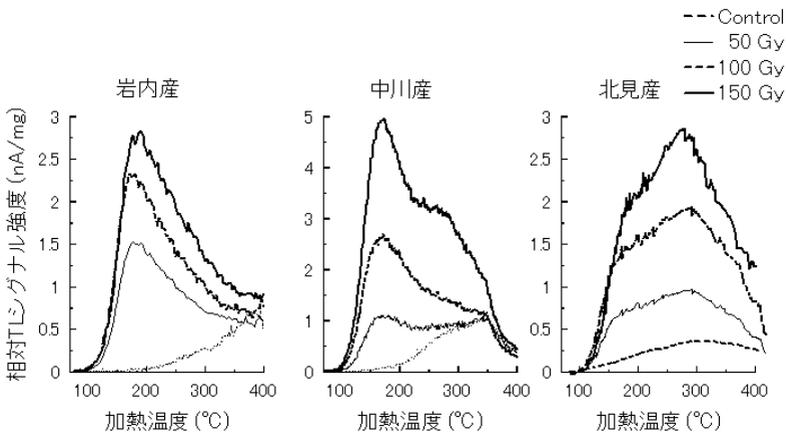


図 3 北海道産バレイショに付着した鉍物の熱ルミネッセンス（TL）スペクトル
 （市販のバレイショを食総研でガンマ線照射して測定）

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 照射のバレイショの 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ョ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 ± 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

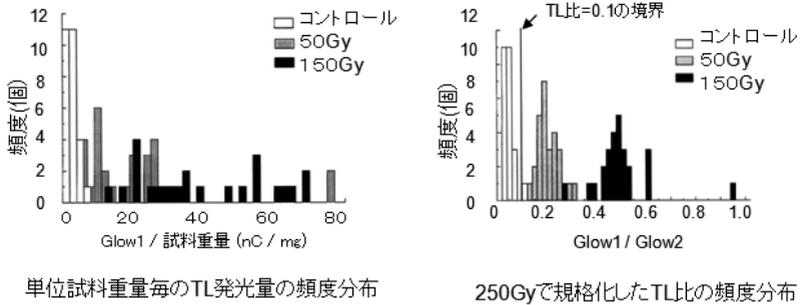


図 4 国内 9 カ所で収穫したバレイショを照射して求めた熱ルミネッセンス (TL) 発光量と TL 比の頻度分布

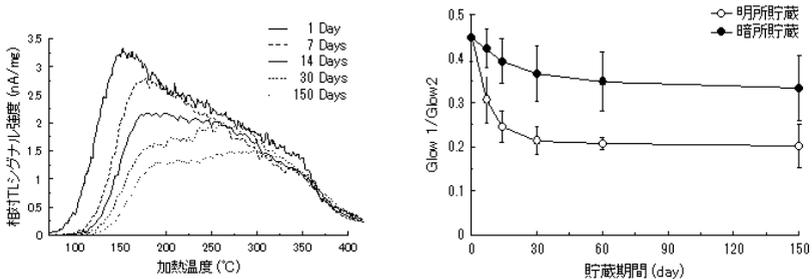


図 5 長期貯蔵による熱ルミネッセンスの減衰

- 左. 150Gy 照射したバレイショ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)²⁰⁾。

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

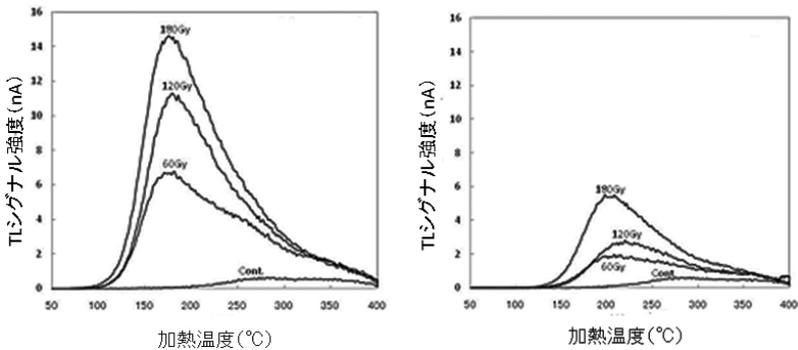


図 6 照射ニンニクの熱ルミネッセンス (TL) 発光曲線

(左: 照射後 3 週間, 右: 照射後 1 年)

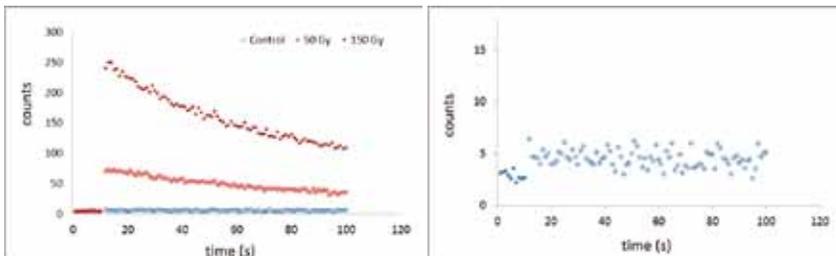


図 7 照射バレイショの光ルミネッセンス (PSL) 応答

(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

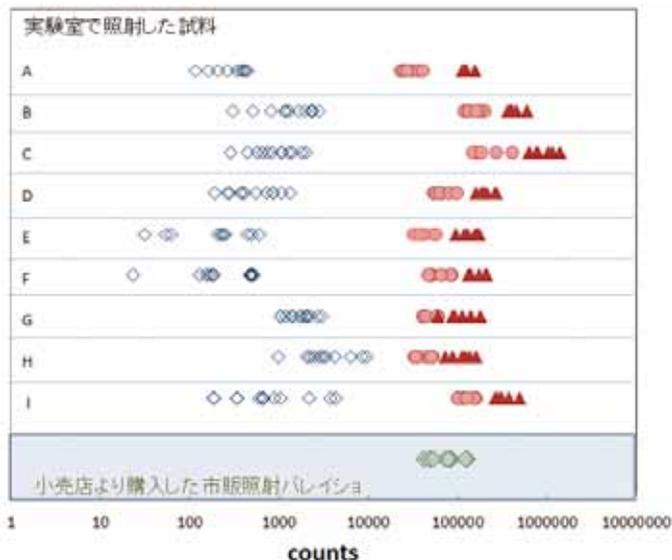


図 8 産地の異なるバレイシヨの光ルミネッセンス (PSL) 発光積算量 (暗所 24 時間後) A ~ E 市販非照射バレイシヨを実験室で照射
◇コントロール, ○ 50Gy, ▲ 150Gy

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²¹⁾、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)²²⁾ 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²³⁾ 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、

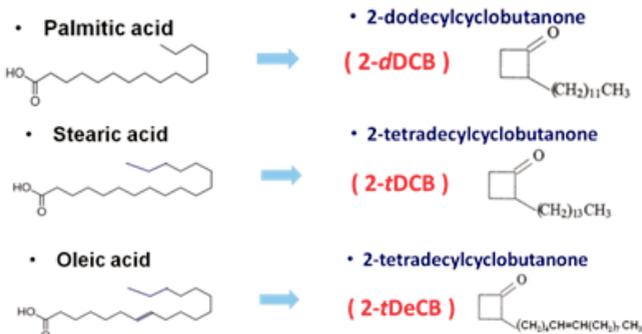


図9 放射線照射によって脂肪酸から生成する 2-アルキルシクロブタノン類 (2-ACBs)

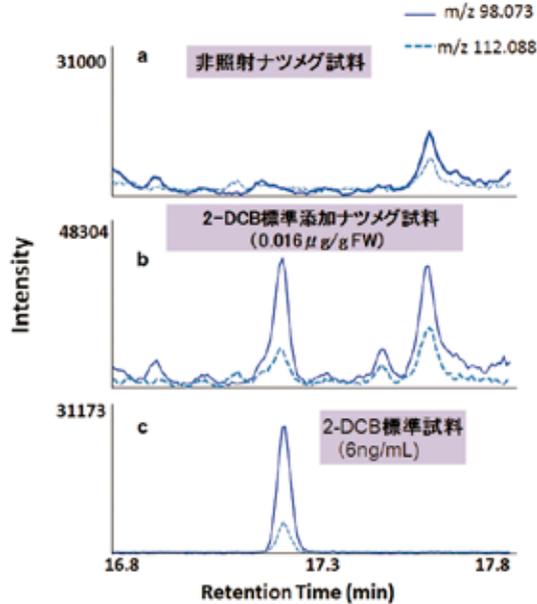


図 10 天然非照射ナツメグの GC-HRMS クロマトグラム

(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^{24) 25)}。

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²⁶⁾、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²⁷⁾。

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、背腸に含まれる鉍物を対象とした 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、

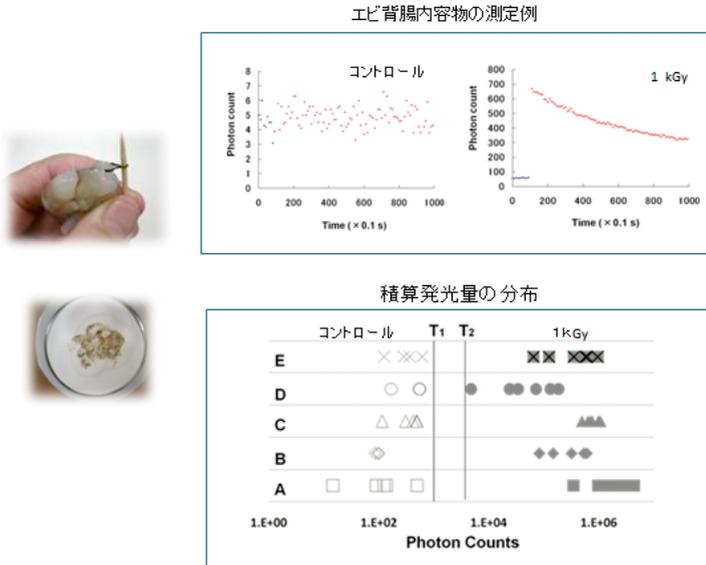


図 11 光ルミネッセンス (PSL) による照射エビの検知

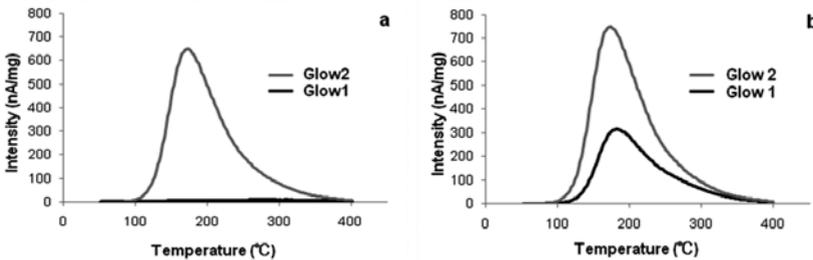


図 12 エビの熱ルミネッセンス (TL) 発光曲線

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²⁸⁾。

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²⁹⁾。

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 ^{ax}	0.583 ± 0.041 ^{cy}	2.187 ± 0.216 ^{az}
60 日	0.0014 ± 0.0003 ^{ax}	0.529 ± 0.081 ^{by}	1.864 ± 0.295 ^{bz}

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

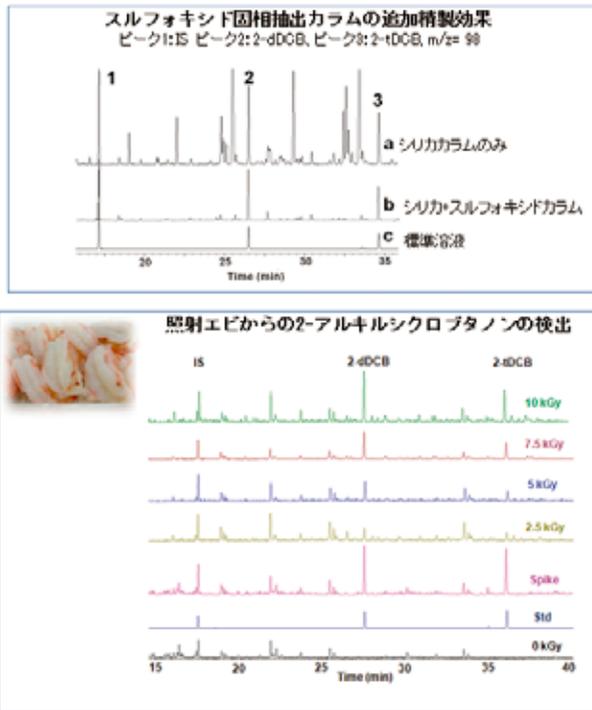


図13 2-アルキルシクロブタノン検出による照射エビの検知

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²⁹⁾。

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
- 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)