

熱ルミネッセンス (TL) 法による照射食品の検知について

藤 沼 賢 司, 小 沢 秀 樹, 宮 川 弘 之
後 藤 典 子, 山 崎 正 夫, 井 部 明 広

Detection of the Irradiated Food by Thermoluminescence Analysis

Kenji FUJINUMA, Hideki OZAWA, Hiroyuki MIYAKAWA,
Michiko GOTO, Masao YAMAZAKI and Akihiro IBE

熱ルミネッセンス (TL) 法による照射食品の検知について

藤 沼 賢 司*, 小 沢 秀 樹*, 宮 川 弘 之**
後 藤 典 子***, 山 崎 正 夫***, 井 部 明 広*

Detection of the Irradiated Food by Thermoluminescence Analysis

Kenji FUJINUMA *, Hideki OZAWA *, Hiroyuki MIYAKAWA **,
Michiko GOTO ***, Masao YAMAZAKI *** and Akihiro IBE *

Keywords : 照射食品 irradiated foods, 熱ルミネッセンス法 thermoluminescence analysis, 香辛料 spices, 生薬 herbal medicine, 藻類加工食品 algae processed foodstuffs, 鉱物 mineral

はじめに

食品の放射線照射は、放射線の生物学的作用を利用して、食品の衛生化や保存性の延長を目的とする処理技術であり、殺虫、殺菌、発芽防止等を目的に実用化されている。

わが国では、現在、食品への放射線照射は、ばれいしょの発芽防止の目的以外には認められていない¹⁾。一方、2000年12月に全日本スパイス協会は厚生労働省に香辛料照射許可の要望書を提出し、2005年10月、内閣府原子力委員会は「原子力政策大綱」で今後の照射食品に関する取り組みの基本的な考え方を示し、食品照射専門部会を設置した。2006年9月、同部会は「食品への放射線照射について」と題する報告書をまとめている²⁾。

海外では食品への放射線照射は、50数カ国で許可されており、30数カ国で40品目が実用化されている。そのため、我が国では許可されていない照射食品や照射した食品原材料が輸入され、流通している可能性が考えられる。実際、検疫所の輸入時の書類審査等により放射線照射食品が発見されており、また、誤って市場に流通してしまった食品の自主回収事例がいくつかマスコミ報道されている。

照射食品の検知法には、熱ルミネッセンス(TL)法、ESR法、炭化水素法、シクロブタノン法等のいくつかの方法があるが、現在のところ、すべての食品に適用可能な方法はなく、食品の種類や形態により最適な方法を選択、あるいは、複数の方法を併用することにより検知している。TL法は、鉱物質を含む食品(香辛料、農産物及びその加工品、水産物及びその加工品など)の検査に適用可能な方法である。

著者らは、平成15年度から当センター広域監視部食品監視指導課、同部薬事監視指導課と連携し、都内に流通

する輸入食品について照射食品の検知を実施して来た^{3) 4)}。

今回は、藻類加工食品、生薬、香辛料等についてTL法により、放射線照射の検知を実施したところ、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

東京都内で購入した藻類加工食品5検体、生薬26検体、香辛料44検体、乾燥シイタケなどその他の加工食品9検体の合計84検体を試料とした。なお、薬事法では生薬に対する放射線照射の規制はないが、生薬が食品の原材料として転用される事が考えられるため検査の対象とした。

2. 試薬

1) 飽和タングステン酸ナトリウム(比重1.5) : タングステン酸(VI)ナトリウム二水和物(特級, 和光純薬工業(株)製)を水に溶解し、飽和溶液を調製した。

2) ポリタングステン酸ナトリウム溶液(比重2.0) : Sodium Metatungstate hydrate (Aldrich社製) 250 gを水150 mLに溶解した。

3) アセトン : 特級, 和光純薬工業(株)製。

4) 塩酸 : 1 mol/L

5) アンモニア水 : 1 mol/L

3. 装置

熱ルミネッセンス線量計 :

HARSHAW / BICRON M-3500型を使用した。

4. 分析方法

試料の調製及びTL測定は、ヨーロッパ標準分析法⁵⁾及

* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

*** 地方独立行政法人 東京都立産業技術センター (旧東京都立産業技術研究所)

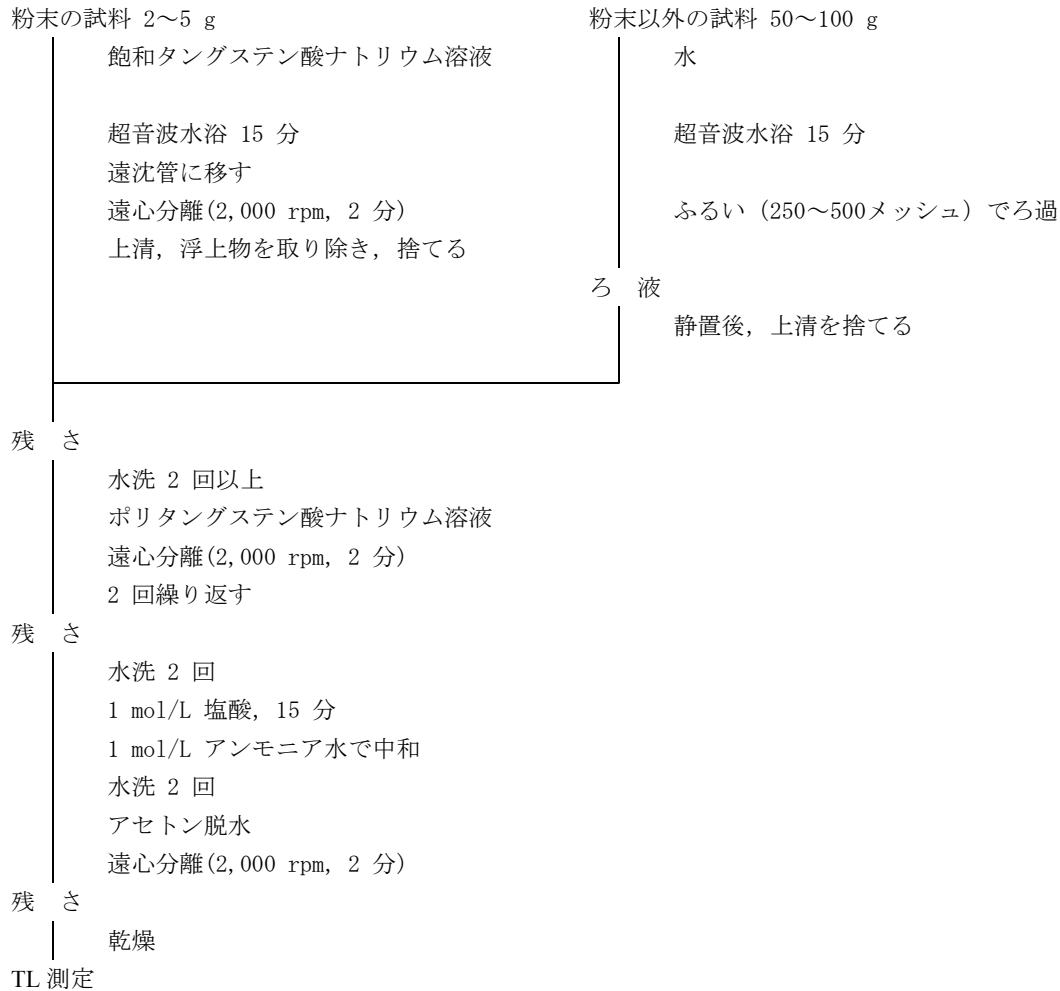


図 1. 試料調製法の概要

び田辺の方法⁶⁾に準じて行った。また、標準化のための標準線量の照射は、東京都立産業技術センター（旧東京都立産業技術研究所）駒沢支所の放射線利用施設において行った。

1) 試料の調製

操作法の概要を図1に示した。粉末の試料の場合は飽和タングステン酸ナトリウム溶液、粉末以外の試料は水をそれぞれ加え、超音波処理したのち遠心分離し、有機物と鉍物質を分離した。得られた粗精製の鉍物質にポリタングステン酸ナトリウム溶液を加え、遠心分離し鉍物質を精製した。

得られた鉍物質に1 mol/L 塩酸を加え、炭酸塩を溶解した後、1 mol/L アンモニア水で中和した。鉍物質にアセトンを加えて乾燥したものを、TL測定用の鉍物質試料とした。

2) TL測定

試料の調製で得られた鉍物質試料を50℃で一夜静置した後、試料皿に秤取り、TL発光量 (glow1) を測定した。続けて、同じ条件で TL測定を行い、高温側に現れる擬似発光量 (glow1B) を測定した。glow1からglow1Bを差し引

いた値を Glow1 とした。

TL測定後の試料を試料皿に入れたまま、⁶⁰Co(185TBq)により標準線量 (1.0 kGy) を照射し、標準化を行った。標準化した試料を50℃で一夜静置した後、再度、TL発光量 (glow2) および擬似発光量 (glow2B) を測定し、glow2からglow2Bを差し引いた値を Glow2 とした。Glow1, Glow2 からTL発光比を求めた。

$$\text{TL発光比} = \frac{\text{Glow1}}{\text{Glow2}}$$

TL測定条件

窒素雰囲気下 (流速 2 mL/min)

昇温速度: 6 °C/sec

温度範囲: 50 - 400°C

5. 判定

照射、非照射の判定は、ヨーロッパ標準分析法の判定基準に基づき行った。すなわち、TL測定時の最初の発光曲線 (glow1) において150~250°Cの間に発光ピークが認められ、さらに、TL発光比が0.1以上の場合、照射と判定し、それ以外の場合は、非照射と判定した。

表1. 照射食品検査結果 (藻類加工食品)

試料	鉍物重量 (mg)	第1発光 (nC)			第2発光 (nC)			TL 発光比	発光 ピーク (°C)	判定
		glow1	glow1B	Glow1	glow2	glow2B	Glow2			
藻類加工食品1	0.60	1,947	18	1,929	2,130	16	2,114	0.91	194	照射
藻類加工食品2	0.50	2,648	37	2,611	2,447	25	2,422	1.08	208	照射
藻類加工食品3	0.40	1,495	10	1,485	1,252	8	1,244	1.19	185	照射
藻類加工食品4	0.26	31	4	27	737	6	731	0.04	(-)	非照射
藻類加工食品5	0.45	37	5	32	1,825	9	1,816	0.02	(-)	非照射

表2. 照射食品検査結果 (生薬)

試料	鉍物重量 (mg)	第1発光 (nC)			第2発光 (nC)			TL 発光比	発光 ピーク (°C)	判定
		glow1	glow1B	Glow1	glow2	glow2B	Glow2			
生薬1	0.43	2,757	27	2,730	1,632	20	1,612	1.69	208	照射
	0.76	3,928	32	3,896	2,093	24	2,069	1.88	204	照射
	0.86	5,353	45	5,308	2,914	33	2,881	1.84	204	照射
平均 (変動係数%)								1.81(5.5)		
生薬2	0.17	1,237	12	1,225	688	9	679	1.80	204	照射
	0.25	1,851	16	1,835	953	12	941	1.95	206	照射
	0.60	3,464	25	3,439	1,815	19	1,796	1.91	202	照射
平均 (変動係数%)								1.89(4.0)		
生薬3	0.30	961	7	954	553	6	547	1.74	215	照射
	0.40	1,395	10	1,385	871	8	863	1.60	211	照射
	0.51	1,041	8	1,033	519	6	513	2.01	213	照射
平均 (変動係数%)								1.79(11.6)		
生薬4	1.14	6,615	24	6,591	3,485	15	3,470	1.90	211	照射
	1.41	7,713	27	7,686	3,617	17	3,600	2.13	216	照射
	2.61	11,420	49	11,371	4,739	27	4,712	2.41	216	照射
平均 (変動係数%)								2.14(12.0)		

結果及び考察

1. 藻類加工食品

検査した試料の形態は、いずれも錠剤であったため、初めに乳鉢ですり潰したものを試料とした。また、このうち1検体は、糖衣錠であったため、水で処理し糖衣成分を除去した後、内容物を一夜室温で乾燥し、他の試料と同様に処理した。

藻類加工食品5検体についてのTL測定結果を表1、発光曲線の例を図2に示した。藻類加工食品1, 2, 3は、TL発光比がそれぞれ0.91, 1.08, 1.19であり、150~250°Cの間に発光極大ピーク(それぞれ、194, 208, 185°C)が認められたことから、放射線が照射されていると推定された。

藻類加工食品4, 5は、TL発光比がそれぞれ0.04, 0.02であり、150~250°Cの間に発光極大ピークが認められなかったことから、放射線が照射されていないと推定され

た。

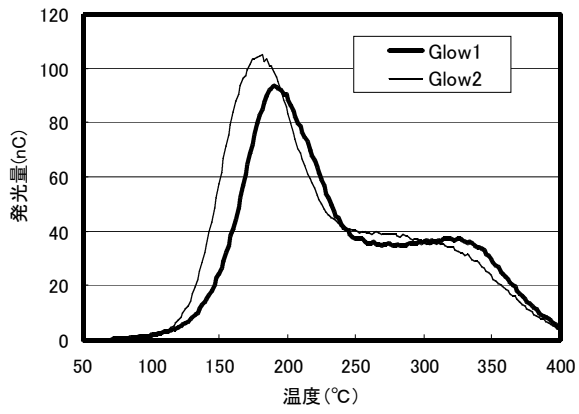
放射線が照射されていると推定された藻類加工食品は、表示はすべて国産であったが、その後の調査³⁾により原料の原産国は中国であることがわかった。

2. 生薬

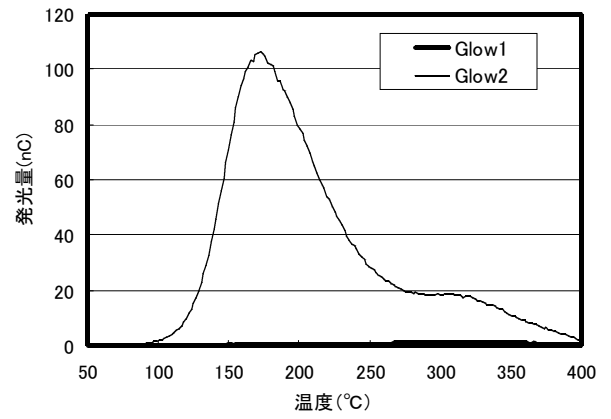
生薬については、放射線照射に関する規制はないが、放射線照射された生薬が、食品の原材料として転用されることが考えられる。

生薬26検体について検査したところ、表2に示したように、4検体で放射線が照射されていると推定される結果が得られた。また、発光曲線の例を図2に示した。

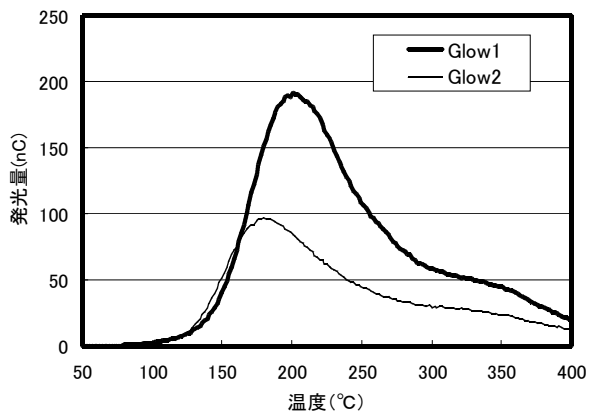
放射線が照射されていると推定された検体から得られた鉍物試料について、それぞれ3回のTL測定を実施し、TL測定の繰り返し精度を検討した。鉍物試料の増加と共に、TL発光比が大きくなる傾向が認められたが、各検体



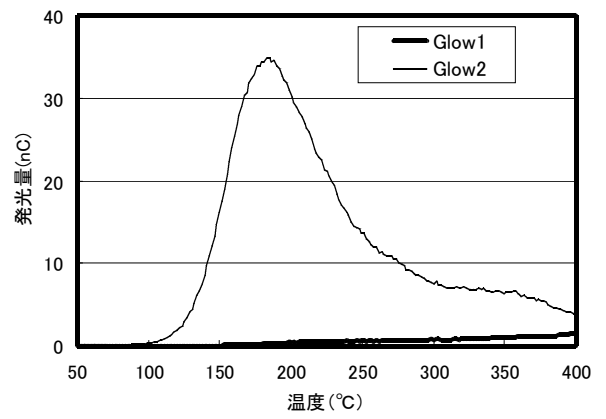
藻類加工食品の発光曲線 (A)



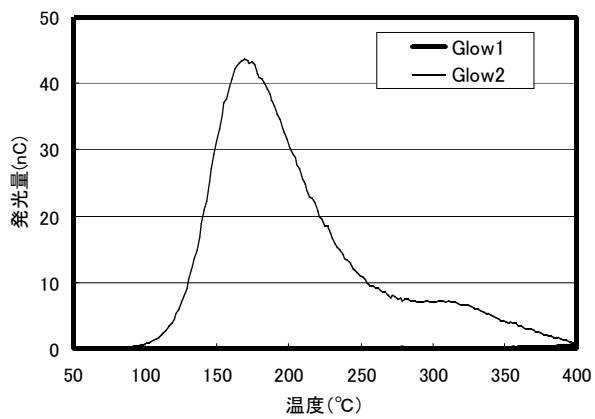
藻類加工食品の発光曲線 (B)



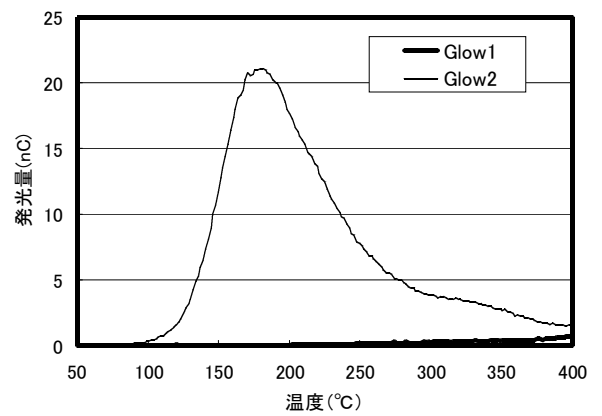
生薬の発光曲線 (A)



生薬の発光曲線 (B)



香辛料の発光曲線 (A)



香辛料の発光曲線 (B)

図2. 発光曲線

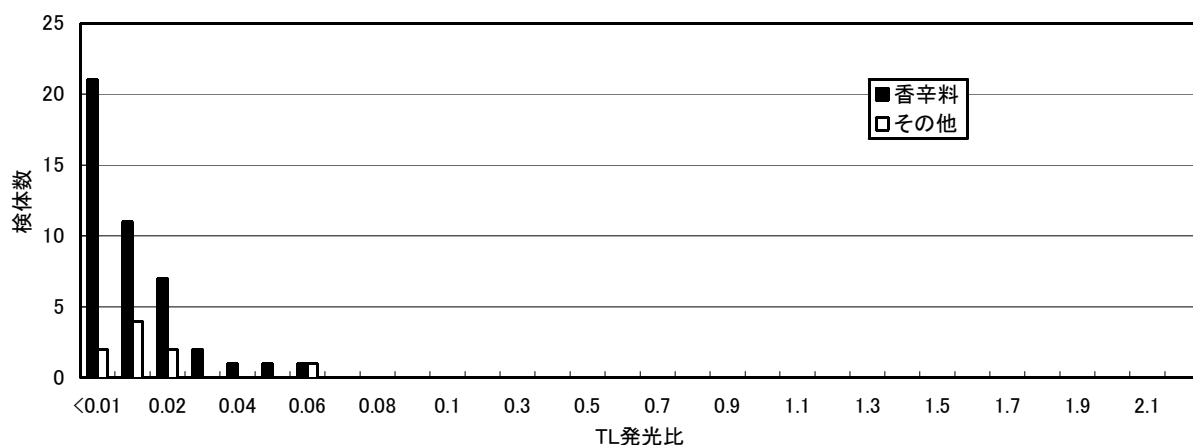
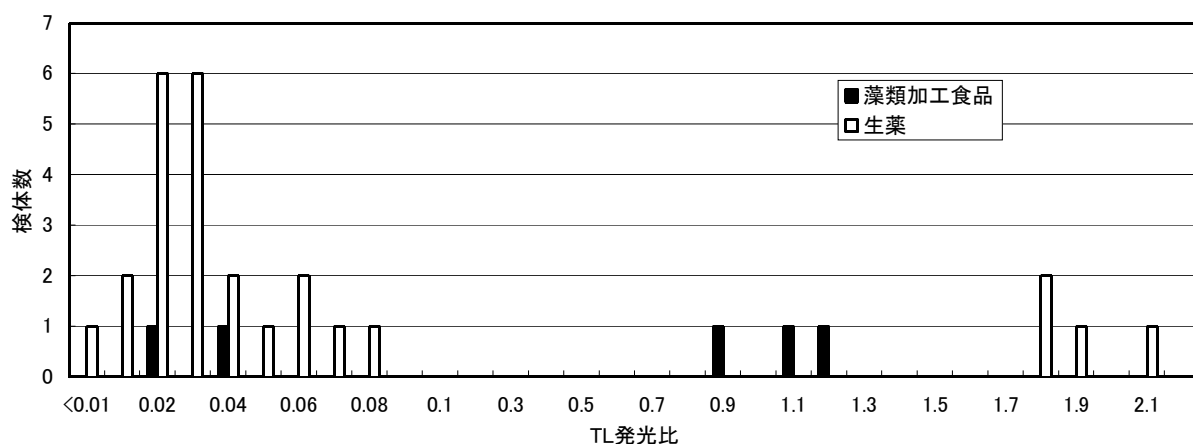


図3. TL発光比の度数分布

ごとのTL発光比の変動係数は、4.0～12.0%であった。

照射が推定された検体の原産国は、中国：2検体（いずれもニンジン）、日本：1検体（竹節人参）、インドネシア：1検体（沈香）であった。

3. 香辛料等

輸入香辛料44検体、乾燥キノコ類7検体、その他の加工食品2検体についての検査結果を表3に示した。また、香辛料の発光曲線の例を図2に示した。

表3. 照射食品検査結果（香辛料等）

品名	検体数	TL発光比
香辛料	44	0.01未満～0.06
乾燥キノコ類	7	0.01未満～0.02
その他の加工食品	2	0.01, 0.02

TL発光比はいずれも0.1未満で、150～250℃の間に発光極大ピークは認めらず、放射線が照射されていると推定されたものはなかった。

4. TL発光比

今回検査した藻類加工食品5検体、生薬26検体、香辛料44検体、乾燥キノコ類7検体、その他の加工食品2検体の合計84検体について、TL発光比の度数分布図を図3に示した。なお、度数分布図は、藻類加工食品および生薬と香辛料およびその他（乾燥キノコ類およびその他の加工食品）に二分して示した。

TL発光比が0.1以上の値を示したものでは、藻類加工食品が0.9～1.2、生薬が1.8～2.1であり、藻類加工食品、生薬それぞれがほぼ同程度のTL発光比を示し、さらに、生薬が藻類加工食品の約2倍のTL発光比を示していることがわかった。

また、TL発光比が0.1未満で非照射と判定された藻類加

工食品および生薬のTL発光比は0.02～0.03付近が最も多いことがわかった。

同様に、TL発光比が0.1未満で非照射と判定された香辛料はTL発光比が0.06以下で、0.01未満が最も多いことがわかった。

TL法による分析では、照射試料と非照射試料が混合された場合、TL発光比が0.1未満でも、150～250℃の間に発光極大ピークが認められる場合があることが報告されている^{7, 8)}。しかし、今回検査した84検体の中には、TL発光比が0.1未満で、150～250℃の間に発光極大ピークを示す試料はなく、照射、非照射の判定は容易であった。

TLの発光強度は、照射後経時的に減少することが報告されている^{6, 9)}。そのため、今回照射が推定された試料は照射後の経過日数が不明であることから、TL発光比から初期線量を予想することはできなかった。

5. 放射線照射の有無に関する遡及調査

放射線が照射されていると推定される結果を得たものについては、事業者、所轄自治体等を通じ、使用原材料、製造工程、輸送ならびに輸出工程、国内における小分け加工等について放射線照射の有無に関する遡及調査を行ったが^{3, 4)}、照射の事実は確認できなかった。

ま と め

東京都内で購入した藻類加工食品、生薬、香辛料等 84 検体について、熱ルミネッセンス (TL) 法により放射線照射食品の検知を実施した。

1) 藻類加工食品5検体について検査を行った結果、3検体については、200℃付近に発光ピークが認められ、TL発光比が0.9～1.2であることから、放射線が照射されていると推定された。

2) 生薬26検体について検査を行った結果、4検体については、210℃付近に発光ピークが認められ、TL発光比が1.8～2.1であることから、放射線が照射されていると推定された。

3) 香辛料44検体、乾燥キノコ等の加工食品9検体につ

いて検査を行った結果、TL発光比はいずれも0.1未満で放射線が照射されていると推定されたものはなかった。

4) 放射線が照射されていると推定される結果を得たものについては、事業者、所轄自治体等を通じ、遡及調査を行ったが、照射の事実は確認できなかった。

付記：

平成19年7月6日、厚生労働省は、“放射線照射された食品の検知法について”として、TL法による香辛料の検知法を示した¹⁰⁾。

文 献

- 1) 食品、添加物等の規格基準，厚生省告示第370号，昭和34年12月(1959)。
- 2) 原子力委員会食品照射専門部会“食品への放射線照射について”平成18年9月26日(2006)。
- 3) 澁谷智晃，香取佳子，淵野清彦，他：食品衛生研究，**55**, 57-62, 2005。
- 4) 東京都健康安全研究センター“くらしの健康”，第11号，平成18年3月(2006)。
- 5) EN-1788 Foodstuffs:Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, European Committee for standardization, Brussels, Belgium, 2001.
- 6) 田辺寛子：食品照射， **33**, 19-28, 1998.
- 7) 後藤典子，等々力節子，関口正之，他：東京都立産業技術研究センター 平成 18 年度研究発表会要旨集，p52 (2006)。
- 8) 後藤典子，山崎正夫，関口正之，他：RADIOISOTOPES, **56**, 103-113, 2007.
- 9) 中馬 誠，齊藤希巳江，等々力節子：日本食品化学工学会誌，**51**(6)，18-23，2004.
- 10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知“放射線照射された食品の検知法について”平成19年7月6日食安発第706001号(2007)。