

論文

魚及び魚エキスをを用いた調味料の放射線照射履歴の検知 - 食品より分離した鉱物質の TL 分析と適用上の配慮事項 -

関口 正之*¹⁾ 中川 清子*¹⁾ 柚木 俊二*¹⁾

Detection of irradiation history of seasoning mixes composed of dried fish and its extract
- TL analysis and application considerations for mineral separation from foods -

Masayuki Sekiguchi*¹⁾, Seiko Nakagawa*¹⁾, Syunji Yunoki*¹⁾

In the present study, the thermoluminescence (TL) method (EN1788) was used to detect the irradiation treatment of Japanese traditional seasoning mixes mainly composed of dried fish (bonito etc.) and its extract. The Glow 1 curves of minerals separated from the seasoning mixes using a heavy liquid showed significant single peaks at temperatures between 146.5°C and 175.4°C. The peaks are typical for irradiated food, despite the samples being not irradiated. The Glow 2 curves showed single peaks at temperatures higher than that of the Glow 1 curves (175.4°C to 217.9°C). The peak temperature of Glow 2 is usually lower than that of Glow 1 because the peaks from irradiated silicate minerals shift to higher temperatures with time. The TL glow ratios (Glow1/Glow2) calculated in the temperature ranges (167-232°C) defined by means of irradiated TLD-100 were above 0.1, suggesting that the mineral samples were contaminated with organic materials such as protein or bio-inorganic materials such as bone. In order to remove the possible contaminants, acid hydrolysis and subsequent heavy liquid separation were employed. The minerals thus obtained showed no Glow 1 peaks. A significant peak was observed at 213°C instead of peaks at lower temperature for the case of irradiated seasoning mixes (2.45 kGy). These results suggest that the TL method may provide false positives for the Japanese traditional seasoning mixes because of luminescence from some components other than silicate minerals. It appears that EN1788 needs some modification to precisely detect food irradiation for the seasoning mixes.

キーワード：熱ルミネッセンス法，照射食品検知， 鉱物分離， EN1788，魚及び魚エキス調味料

Keywords : Thermoluminescence analysis, Irradiated food detection, Mineral separation, EN1788, Fish and its extracts

1. まえがき

食品照射は，食品の病原性微生物の汚染による健康被害や保存期間の延長を目的とする保存手段の一つである。現在では 50 ヶ国を超える国々で色々な食品を対象に実施されているが，国によりその許可品目及び検査の対応は異なっており，このことが，国際的な流通において課題となっている。

そのため，照射食品の検知技術の実用化は急務であり著者らは熱ルミネッセンス (TL) 法について食品から回収した鉱物質の発光特性や判定方法の信頼性評価等の研究を行ってきた^{(1)・(4)}。TL 法は欧州では EN1788(2001)⁽³⁾，国内では厚生労働省通知⁽⁴⁾で公定法となっているが，香辛料やハーブ，乾燥及び生鮮野菜などが対象でありそれ以外の食品については照射の有無を適正に判定できるかどうかは明らかでない。日本の伝統的調味料である魚及び魚エキスをを用いた調味料もこのようなケースに該当し，輸出時には照射していないことの証明を要求される場合がある。本研究では，鰹節等を主な原料とする調味料について，EN1788 の食品からの鉱物質の

分離方法を適用し TL 発光曲線及び TL 比，照射の有無の判定に与える影響を調べ，適正な試験方法の確立を目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の調整 (食品からの鉱物質の分離) 日本の伝統的調味料に用いられる鰹節及びその中間原料等を製造元より入手し試験試料とした。試料の測定は，EN1788(2001)に準じて実施した。試料からの鉱物質の分離については，試料が魚由来でありタンパク質や骨成分が多く含まれていることから，比重差を利用した密度分離法 (図 1-I) 及び甲殻類に適用される酸加水分解法^{(5)・(7)}に一部密度分離を組合せた方法 (図 1-III) を適用した。図 1-I では，30 g の試料を 300 ml の純水 (イオン交換/透析水) に懸濁後，超音波処理 (5 min) を行い付着している鉱物質を離脱させた。全体を 125 µm ナイロンメッシュでろ過し，ろ液を 500 ml のピーカーに集めた。純水を加え攪拌，静置後数回のデカンテーションにより有機物を含む上澄みを除き，沈殿部分を遠心管に入れ濃縮した (1000 g × 1 min)。沈殿にポリタングステン酸ナトリウム (比重: 2.0 : 以下 SPT と略す) を 5 ml 加え攪拌，超音波処理

*¹⁾ ライフサイエンスグループ

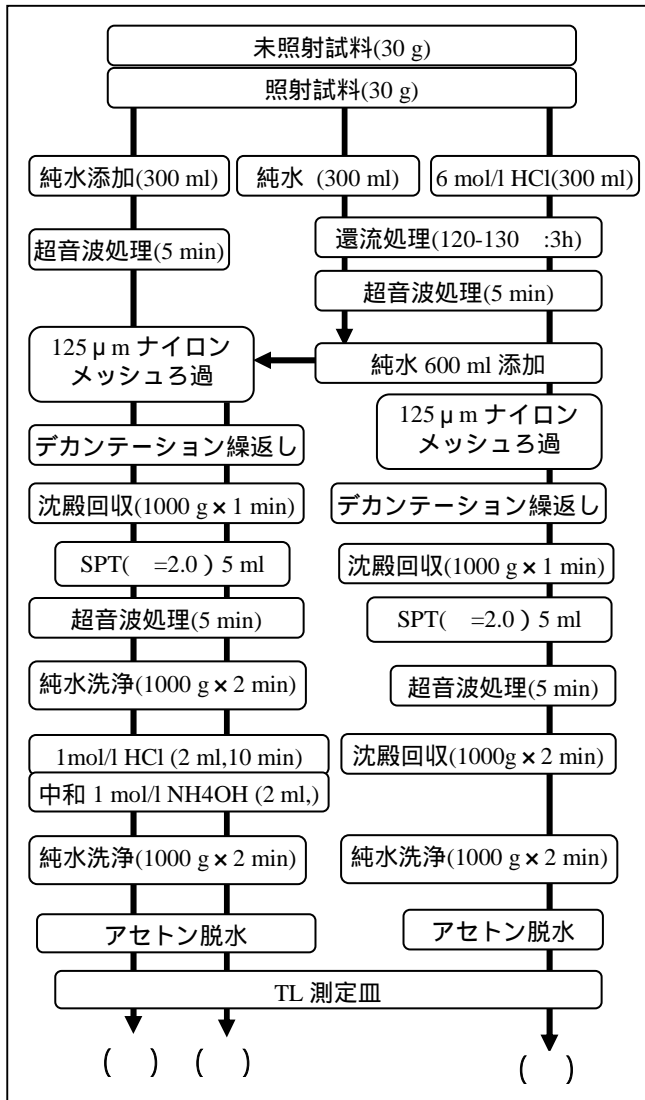


図 1. 鰹節及びその中間原料の鉱物質分離手順

(5 min)を行った後に遠心処理(1000 g × 2 min)を行い、沈殿を純水で洗浄した。次に沈殿に 1 mol/L 塩酸 2 ml を加え攪拌後 10 分間放置し 1 mol/L アンモニア水 2 ml で中和した。沈殿は純水洗浄後、3 ml アセトンを加え脱水し TL 測定皿に載せた。図 1-III では、1 l ナス型フラスコに試料 30 g と 6 mol/l 塩酸 300 ml を加え、120 ~ 130 °C で 3 時間還流処理を行った。

還流後溶液を 1 l ビーカーに移し超音波処理(5 min)を行い、純水を 600 ml 加え攪拌後 125 μm ナイロンメッシュでろ過した。ろ液を静置後、デカンテーションし沈殿部分を集める操作を上澄みが透明になるまで数回繰り返した。沈殿部分を 50 ml 遠沈管に入れ濃縮し、15 ml 遠心管に移し遠心分離して得た沈殿に SPT 溶液(ρ=2.0)を 5 ml 入れ超音波処理後、再度遠心分離(1000 g × 2 min)を行った。本試料については 1 mol/l による酸処理を省略し、以下は図 1-I と同様の方法をとった。また、図 1-III の酸処理に伴う高温での還流が TL 発光曲線に与える影響を評価するため 6 mol/l 塩酸の代わりに純水を添加した系での比較測定を行った(図 1-II)。

2.2 放射線照射 産技研の ⁶⁰Coγ 線照射装置(185 TBq)で TL 比算出のため 1 kGy の基準照射を行った。また、照射

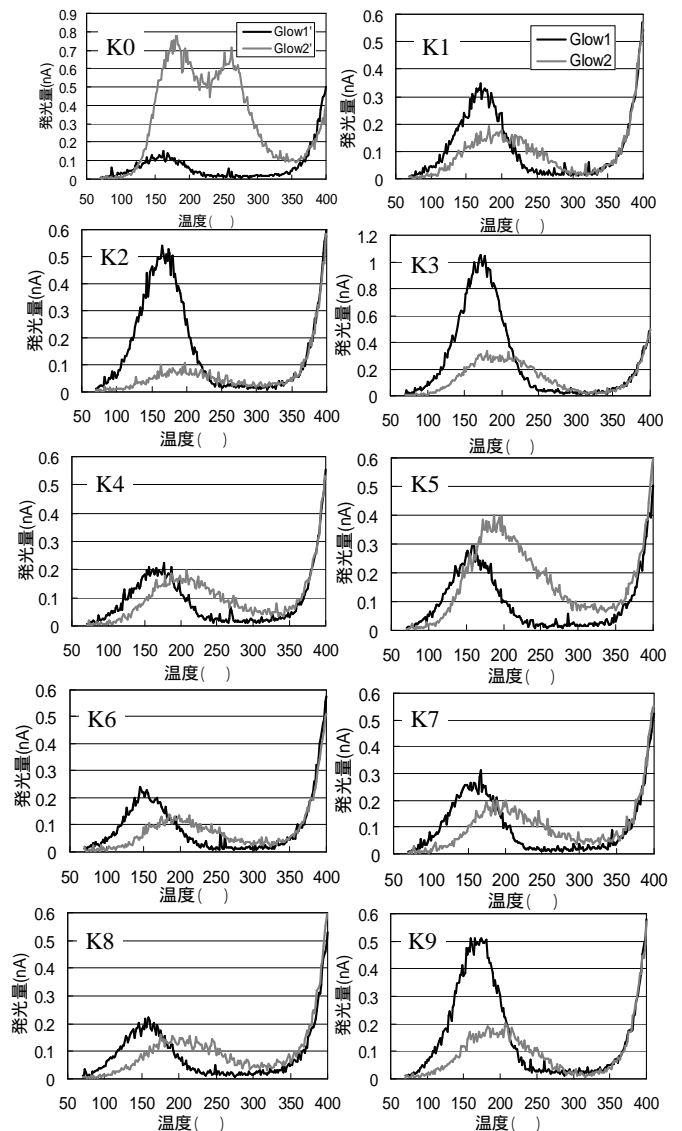


図 2. 鰹節及びその中間原料の TL 発光曲線

試料の作成のため試料により 2.45 ~ 3 kGy を照射した。

2.3 TL 測定 TL 測定用試料皿に入れた鉱物質は、アニール(50 °C : 16 時間)処理後に第一発光(Glow1)の測定を行った。次に ⁶⁰Coγ 線で基準照射(1 kGy)とアニール処理後に第二発光(Glow2)を測定した。TL 測定は、Harshaw 3500 型装置で窒素気流中(2 l/min)、測定温度範囲 70 ~ 400 °C、昇温速度 6 °C/sec の条件で行った。TL 比算出のための積算温度範囲については、0.5 Gy を照射した LiF 素子(TLD-100)の発光曲線のピークから算出した温度範囲(167-232 °C)を用いた。なお、Glow2 の発光量が最小検出発光レベル(MDL)の 10 倍以下の試料については TL 比の計算から除外した。

3. 結果及び考察

3.1 鰹節及びその中間原料等 9 種類及び鯖節、秋刀魚節の中間原料の TL 発光特性 未照射の鰹節及びその中間原料(K0 ~ K9)及び鯖節の中間原料(Sb)、秋刀魚節の中間原料(Sn)の TL 発光曲線を図 2 及び図 3 に示す。K0 ~ K9 の組成はそれぞれ異なるが Glow1 及び Glow2 の発光曲線は一つのピ

表1. 鯉節及びその中間原料の TL 発光ピークと TL 比

試料	ピーク温度(°C)		TL比(積分温度範囲)
	Glow1	Glow2	
			167-232
K0No.1	160.1	180.5	0.099
K0No.2	156.7	195.8	0.06
K1No.1	170.3	182.2	1.33
K1No.2	161.8	192.4	0.66
K2No.1	165.2	180.5	-
K2No.2	163.5	183.9	2.44
K3No.1	172	180.5	2.19
K3No.2	163.5	175.4	4.23
K3No.3	166.9	190.7	4.56
K4No.1	156.7	207.7	0.78
K4No.2	163.5	182.2	0.96
K4No.3	156.7	183.9	0.67
K5No.1	160.1	187.3	0.37
K5No.2	168.6	175.4	0.51
K6No.1	146.5	185.6	0.86
K6No.2	153.3	192.4	-
K7No.1	166.9	192.4	0.79
K7No.2	156.7	206	-
K7No.3	160.1	206	0.94
K8No.1	165.2	200.9	-
K8No.2	155	214.5	0.67
K9No.1	175.4	217.9	-
K9No.2	165.2	207.7	1.81
K9No.3	166.9	200.9	-
平均	162.4	193.1	*K: 鯉節中間原料
SDV	6.5	12.4	* : 判定感度以下

表2. 鯖節及び秋刀魚節の中間原料の発光ピークと TL 比

試料	ピーク温度(°C)		TL比(積分温度範囲)
	Glow1	Glow2	
			167-232
SmNo1	161.8	173.7	1.09
SmNo2	166.9	192.4	-
SbNo1	168.6	199.2	-
SbNo2	161.8	194.1	-
平均	164.8	189.9	*Sb:秋刀魚節中間原料
SDV	3.0	9.7	*Sm: 鯖節中間原料

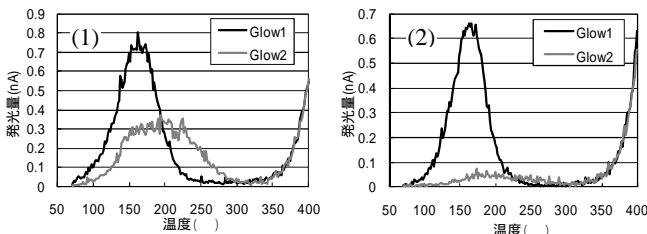


図3. 鯖節(1)及び秋刀魚節(2)の中間材料の TL 発光曲線

ークからなる類似した形状を示した(図2)。鯖節(図3(1))及び秋刀魚節(図3(2))の中間原料も同様の傾向を示した。Glow1 ではいずれの試料も 150~250 の範囲に発光ピークが認められた。表1及び表2に試料の TL 発光ピークの温度

と TL 比を示す。Glow1 のピーク温度は平均で 162.7 を示し、Glow2 のピーク温度の 193.0 に比べて約 30 低温側に現れた。Sb 及び Sn の場合も、Glow1 のピーク温度は平均で約 25 も Glow2 より低くなった。TL 比を調べた結果、Glow1 に比べ Glow2 の発光量が小さいため TL 比はほとんどの場合で照射判定基準の 0.1 を大きく超えており、照射品と判定されることが分かった。

これらの試料では、付着している鉱物質の量が少なく、食品へ強く吸着しているため、比重 $\rho=2.0$ の SPT による密度分離では、鉱物質とともに多量の有機物(タンパク質及び骨等)と一緒に沈殿物に混入する。そのため、TL 測定後の炭化物量は明らかに多く、さらに有機物に不規則に分散した鉱物質の存在は測定毎の TL 比のばらつきに大きく影響を与える可能性がある。EN1788 でも、有機物の混入が多いと偽発光を生じ、TL 比の判定を不確かなものにする指摘している。

また、通常は Glow1 の発光ピーク温度が Glow2 のものに比べ同等以上の高い温度を示すにもかかわらず、数十 も低いピーク温度を示した。この結果は、Glow1 と Glow2 の発光ピークが異なる鉱物質に由来する、又は Glow1 の発光が有機物など鉱物質以外のものによる偽発光であるという可能性を示唆する。

3.2 鯉節及びその中間原料の鉱物質分離条件の TL 発光曲線への影響 図1の鯉節及びその中間原料の中で Glow1 の発光ピークの一番大きい K3 を対象として、未照射及び 2.45~3 kGy を照射した試料を作成し、照射及び加熱還流処理による発光曲線及び TL 比への影響を調べた(表3)

未照射の K3 について EN1788 8.2.3 項の甲殻類からの酸加水分解による鉱物の回収方法の改良法(図1の III)を適用し、鉱物質を分離した。6 mol/l 塩酸を用いた加熱還流処理により有機物の多くは分解されたが黒色化した沈殿物が処理後に残った。EN 規格では生鮮又は冷凍の甲殻類を対象として酸加水分解処理を行い、洗浄/脱水後に沈殿物を直接 TL 試料皿に載せて測定を行っている。それらに比べ鯉節は乾物であり重量当たりの有機物の含有量が大きいので分解が不十分な可能性がある。そのため、黒色化した沈殿物を再度 SPT で密度分離を行い得られた鉱物質について TL 測定を行った。

但し、塩酸還流処理で得た沈殿は $\rho=2.0$ の SPT で分離した場合、黒色の有機物残渣と共に大部分が浮上した。そのため SPT の実質的な密度を $\rho=1.7$ 程度に落として分離することにより、適切な鉱物質の回収ができた。

図4(1)に塩酸で還流した未照射の K3 の発光曲線を示す。塩酸還流処理により Glow1 の低温側の大きなピークは減少し、基準照射(1 kGy)による Glow2 の高温側発光ピークが 190 付近に観察された。167~232 の積分温度範囲で算出した TL 比も酸処理なしで 2.62~9.56 であったものが、0.03~0.07 と著しく減少した(表3)。高温での還流処理が Glow1 の低温側ピークの減少に寄与していることを検討するため、未照射 K3 を純水で還流して Glow1 の低温側発光ピークの変化を調べた(図4(2))。純水による還流では、Glow1 の低温側発光ピークは消失しないことから、酸加水分解により

表 3. K3 の発光ピークと TL 比

試料名: K3	ピーク温度(°C)		TL 比(積分温度範囲)
処理条件	Glow1	Glow2	167-232
未照射HCl還流No.1	160.1	187.3	0.03
未照射HCl還流No.2	148	194	0.07
未照射純水還流No.1	170.3	209.4	4.35
未照射純水還流No.2	173.7	209.4	2.62
未照射純水還流No.3	173.7	214.5	9.56
照射純水還流No.1*	178.8	197.5	5.09
照射純水還流No.2*	209.4	178.8	1.55
照射HCl還流No.1*	212.8 301.2	199.2, 318.2	1.18
照射HCl還流No.2**	217.9 260.4	158.4 258.7	0.93
照射HCl還流No.3**	209.4 270.6	178.8 304.6	1.91

*は 2.45 kGy, **は 3 kGy 照射した K3. No. は測定回数を示す。

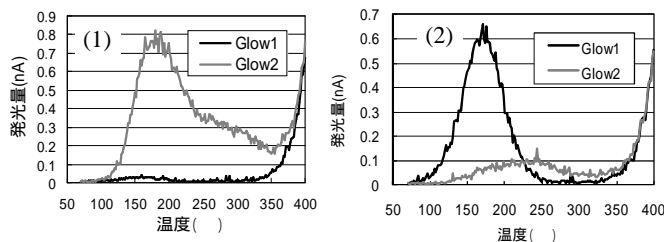


図 4. 塩酸還流 (1) 及び純水還流 (2) した K3 (未照射) の TL 発光曲線

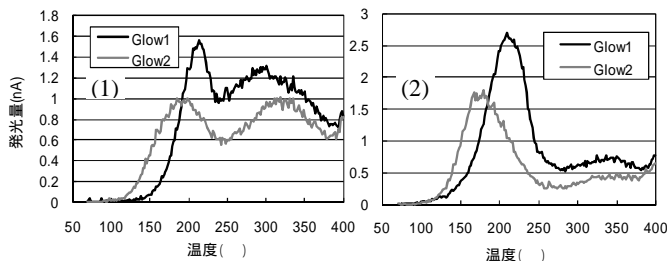


図 5. 塩酸還流 (1) 及び純水還流 (2) した K3 (2.45 kGy 照射) の TL 発光曲線

Glow1 の発光ピークが消失した可能性の高いことが分かった。

次に基準照射の約 2.5 倍の線量を照射した K3 について還流処理の影響を調べた。K3 について塩酸還流した場合の例を図 5(1) に示す。Glow1 の発光曲線は約 210°C と 300°C 付近に 2 つの発光ピークを示した。照射に特異的なピークの温度は 212.8°C であり、未照射純水還流した試料で確認される低温側のピークは認められなかった。Glow2 の発光量は Glow1 より小さいが類似の発光曲線を示した。Glow2 の発光ピーク温度は 199.2°C と Glow1 より低くなり、TL 比は 1.0 をわずかに超える値を示した。また、3 kGy を照射した K3 を塩酸還流した場合もほぼ類似の結果を示した(表 3)。

同じ線量を照射した K3 を純水で還流した場合、Glow1 の発光ピークが未照射(163.5~172°C:表 1)に比べ高温側(178.8~209.4°C:表 3)にシフトした。図 5(2) に代表的な発光曲線を示す。この事例では Glow1 のピークが Glow2 のピークより高温側となり未照射純水還流した場合と異なる結果が認められた。照射線量の増加は Glow1 鉱物質由来の発光を

増加させ、低温側ピークを含める形で Glow1 のピーク温度を高温側にシフトさせたと考えられる。しかし、中の有機物量と鉱物質の相対的な関係によりこのような顕著な事例が認められない場合もあった。

以上の結果から、鰹節等からなる調味料の分析において鉱物質に混入する有機物(骨、たんぱく質等)が発光曲線や TL 比に与える影響の大きいことが分かった。

4. まとめ

日本の伝統的調味に用いられる鰹節及びその中間原料等について TL 法による照射の有無の判定について、EN1788 の SPT を用いた密度分離による鉱物質の回収と測定結果について評価を行った。

未照射試料であるにもかかわらず、高い TL 比と照射に特異的な Glow1 発光ピークを示した。また、いずれの試料も Glow1 発光ピークが Glow2 発光ピークより 30°C 程度低くなるという一般的には考えられない測定結果を示した。

回収した鉱物質への有機物の混入や測定値のばらつきが大きいことから、照射及び未照射の試料について有機物の酸加水分解と SPT による密度分離を組み合わせた方法を用いて鉱物質を分離し、分析した。酸加水分解により Glow1 の 160~170°C の低温側発光ピークは消失すること、照射した試料からは Glow1 に 200°C を超える照射に特有な発光ピークが検出されたことから、特異的な Glow1 発光ピークは酸分解性有機物等による偽発光の可能性が高いことが分かった。

以上より、鰹節等を原料とする調味料に TL 法を適用する場合、密度分離法だけでなく酸加水分解を併用することが望ましい。しかし、今回の試験試料は魚由来の乾燥品であり、生鮮品を対象とした EN 規格の酸加水分解の条件とは適合しないため、今後より適切なものに見直す必要がある。

(平成 21 年 7 月 8 日受付, 平成 21 年 8 月 31 日再受付)

文 献

- (1)後藤典子, 山崎正夫, 関口正之, 等々力節子, 宮原誠:「非照射香辛料に混合した照射香辛料の熱ルミネセンス法による検知, RADIOISOTOPES, 56, pp.103-113 (2007).
- (2)関口正之, 山崎正夫, 等々力節子, 荻原昌司, 後藤典子:「熱ルミネセンス法による照射食品の検知 - TL 発光曲線の積分温度範囲と TL 比の関係 - 」, 食品照射, 42, 14-23 (2007).
- (3)“Foodstuffs – Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated”, EN 1788, European Committee for Standardization(2001)
- (4)厚生労働省通知 食安発第 0706002 号 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
- (5)Carmichael L. A. and Sanderson D. C. W.: “The use of acid hydrolysis for extracting minerals from shellfish for thermoluminescence detection of irradiation.”, Food Chemistry, Vol.68, pp. 233-238(2000)
- (6)Sanderson D. C. W., Carmichael L. A., Spencer J. Q. and Naylor J. D., “Luminescence Detection of Irradiated Shellfish”, Current Status, ISBN 085 4047700, pp.139-148(1996)
- (7)Sanderson D. C. W., Carmichael L. Naylor J. D.A., and Fisk S., “An International collaborative blind trial of thermoluminescence detection of irradiated shellfish”, SURRC report to MAFF(1997)