

埼玉県内流通食品（香辛料）の放射線照射の検知について (2012-2022年度)

山田惣一郎 高橋良平 高瀬冴子 坂田脩 竹熊美貴子 長島典夫 小林保志 今井浩一

Detection of Irradiated Foods (Spices) Marketed in Saitama Prefecture (2012.4-2023.3)

Soichiro Yamada, Ryohei Takahashi, Saeko Takase, Osamu Sakata, Mikiko Takekuma,
Norio Nagashima, Yasushi Kobayashi and Koichi Imai

はじめに

殺菌、殺虫及び発芽防止等を目的に、放射線（ γ 線、電子線又はX線）を照射した食品を放射線照射食品（以下、照射食品）という。照射食品の安全性は世界保健機関(WHO)などの国際機関により確認されており¹⁾、食品への放射線照射は現在 50 か国以上で許可されている。諸外国における放射線照射の利用は近年拡大傾向²⁾にある一方で、日本では馬鈴薯の発芽抑制を目的とした場合を除き、原則として認められていない。したがって、食品の多くを輸入に頼る日本では、照射食品が市場に流通しないように、輸入食品に対する放射線照射の有無を判別する検知法の整備が不可欠である。日本における検知法は、2007年7月に熱ルミネッセンス(TL)試験法が通知され、現在はアルキルシクロブタノン(ACB)法及び電子スピン共鳴(ESR)法を加えた3つの検知法が定められている³⁾。全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又は複数の方法を併用することにより検知している。その中でTL試験法は、鉱物を含む食品(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。

近年の照射食品の検知に関して、輸入時の検疫所のモニタリング検査により香辛料、えび及び乾燥果実にて照射食品が発見されており、日本は廃棄又は積戻しの対応を行った⁴⁾。こうしたことから、上記以外の食品も含めたモニタリング検査の対象にならなかった照射食品が埼玉県内に流通している可能性が考えられ、当所では、照射食品の割合が最も多い香辛料⁵⁾を対象に、TL試験法を用いて2012年度から行政検査を実施した。今回2012-2022年度に行った検査結果について報告する。

方法

1 試料

2012-2022年度に食品安全課、春日部保健所及び狭山保健所が搬入した埼玉県内に流通している輸入香辛料 33 検体を対象とした。

2 装置

・TL測定装置：Harshow社製 3500TLD

3 試薬等

・ポリタングステン酸ナトリウム溶液(比重2.0)：ポリタングステン酸ナトリウム(SOMETU製)250gを蒸留水150mLに溶解した。

・1 mol/L塩酸及び1 mol/Lアンモニア水(関東化学製)

・アセトン試薬特級(関東化学製)

・10%シリコーン乳濁液：KM-740T(信越化学工業製)1mLに蒸留水を加え10mLにした。

・試料皿：ステンレス製の皿(内径：約6mm、高さ：約2mm、底の厚さ：0.193-0.250mm)を用いた。

4 分析手順

試料の調製、測定及び判定は通知法³⁾に準じて行った。当所の分析手順の概要を図1に示した。標準照射(10 MeV電子線(1.0 kGy))は、原子燃料工業株式会社及び関西電子ビーム株式会社において行った。

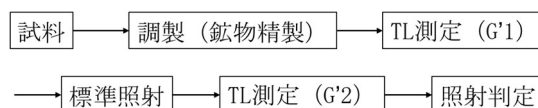


図1 分析手順の概要

1) 試料の調製

粉末以外の試料は、約100gをピーカーに採取した。そこに、蒸留水を加え、超音波処理し、ナイロンメッシュでろ過した。上澄みを捨て、残った沈殿物を遠心分離した後、上澄み液を捨て沈殿物を残した。

粉末試料は、約3gを遠沈管に採取した。そこに、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を加え懸濁させ、超音波処理し、遠心分離した後、沈殿物を分取した。

それぞれの沈殿物に、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を加え有機物を除き、得られた沈殿物にさらに、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を加えて懸濁させた後、遠心分離し、蒸留水を静かに加えた。界面に浮いた有機物を除去した後、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を除

き、残った沈殿物を粗試料とした。粗試料を洗浄するため、これをもう 1 回繰り返す、蒸留水を加えて攪拌後、遠心分離し、上澄みを除いた。

洗浄した粗試料に 1 mol/L 塩酸を加え、その後 1 mol/L アンモニア水で中和し、粗試料中の炭酸塩を除去した。その後、さらに蒸留水を加えて攪拌し、遠心分離後、上清を除いた。

粗試料にアセトンを加え懸濁し、遠心分離した後、上清を捨て沈殿物を残した。この操作を繰り返し、粗試料の水分を除去した。

精製された粗試料から得られた鉱物を試料皿に載せ、アセトンを蒸発させた後、試料皿の重量を測定し、鉱物量を求めた。その後、10%シリコン乳濁液により固定したものを TL 測定用の分析試料とした。

2) TL 測定

測定前に Minimum detectable TL level (MDL) を算出した。MDL は、5 日以上亘って 10 回以上のブランク測定を行って得られた第一発光量 (G1) の平均値と標準偏差の 3 倍の和である。ブランク測定は、試験に用いた全ての試薬及び器具を用い、試料測定と同じ条件で実施した。

測定当日は、試料の調製で得られた分析試料を 50°C で 16 時間加熱後、G1 を測定した。続けて、同じ条件で TL 測定を行い、高温側に現れるバックグラウンド測定の発光量 (B1) を測定した。G1 から B1 を差し引いた値を G1 とした。TL 測定後、試料皿の重量を測定した。

TL 測定後、分析試料を鉱物が飛散しない容器に梱包し、標準照射可能な機関に 15°C 以下で送付した。分析試料は当該機関にて標準照射後、当所に 15°C 以下で返送された。その後、標準照射した分析試料を 50°C で 16 時間加熱し、第二発光量 (G2) 及びバックグラウンド測定の発光量 (B2) を測定した。G2 から B2 を差し引いた値を G2 とした。その後、試料皿の重量を測定した。最後に、G1, G2 から TL 発光比を求めた。

TL 発光比 = G1/G2

ただし、 $G1 = G'1 - B1$ (nC), $G2 = G'2 - B2$ (nC)

TL 測定条件

- ・試料雰囲気 : 窒素ガス (G3)
- ・窒素ガス流量 : 1 次圧が 2 MPa 以上で、
2 次圧が 0.05 MPa
- ・昇温 : 70~400°C
- ・積分温度区間 : 150~250°C
- ・昇温速度 : 6 °C/秒

5 判定

判定基準を以下に示した。

1 つの試料から 2 つ以上の分析試料を用いて測定を行い、1 つ以上の分析試料において、以下の判定項目 (①, ②) の両方を満たす場合、放射線照射されたと判断した。これ以外の場合は、放射線照射を認めない (放射線照射されてい

るものと確定できない) と判断した。

① $G'1 \geq 3MDL$ (Minimum detectable TL level)

第一発光線上に発光量が増加した後減少する明確な発光極大が認められる。

$G'1$ 発光極大温度 $\leq 250^\circ C$

② TL 発光比 ($G1/G2$) > 0.1

ただし、以下の項目 (③, ④) に一つでも該当する場合は、判定不能とした。

③ $G'2 \leq 10MDL$

④ $G'1$ 測定後の試料重量と $G'2$ 測定後の試料重量の差の絶対値 > 0.1 mg

結果及び考察

得られた結果を表1及び表2に示した。また、発光曲線の例を図2に示した。

表1 照射有無の判定結果

年度	試料名	形状	原産国	照射判定
2022	ブラックペッパー	ホール	ベトナム	照射を認めない
2021	ブラックペッパー	ホール	ベトナム	照射を認めない
2018	ブラックペッパー	ホール	ベトナム	照射を認めない
2018	ブラックペッパー	ホール	マレーシア	照射を認めない
2017	ブラックペッパー	ホール	ベトナム	照射を認めない
2015	ブラックペッパー	ホール	マレーシア	照射を認めない
2014	ブラックペッパー	ホール	マレーシア	照射を認めない
2018	コリアンダー	ホール	モロッコ	照射を認めない
2015	コリアンダー	ホール	モロッコ	照射を認めない
2014	コリアンダー	ホール	モロッコ	照射を認めない
2012	コリアンダー	ホール	モロッコ	照射を認めない
2022	山椒	ホール	中国	照射を認めない
2018	山椒	ホール	中国	照射を認めない
2017	山椒	ホール	中国	照射を認めない
2016	クミン	ホール	トルコ	照射を認めない
2014	クミン	ホール	トルコ	照射を認めない
2012	クミン	ホール	インド	照射を認めない
2021	オレガノ	みじん切り	トルコ	照射を認めない
2018	オレガノ	みじん切り	トルコ	照射を認めない
2016	オレガノ	ホール	トルコ	照射を認めない
2021	花椒	ホール	中国	照射を認めない
2019	花椒	ホール	中国	照射を認めない
2018	クチナシ	ホール	中国	照射を認めない
2017	クチナシ	ホール	中国	照射を認めない
2018	スターアニス	ホール	中国	照射を認めない
2017	スターアニス	ホール	中国	照射を認めない
2016	ターメリック	破碎	インド	照射を認めない
2012	ターメリック	ホール	インド	照射を認めない
2022	パセリ	粉末	イスラエル	照射を認めない
2017	ポピーシード	ホール	トルコ	照射を認めない
2017	フェネルシード	ホール	インド	照射を認めない
2017	タイム	ホール	トルコ	照射を認めない
2016	セージ	ホール	トルコ	照射を認めない

表2 鉱物の採取量及び標準照射された鉱物の発光量

試料名	鉱物量(平均値)*1	発光量(平均値)*2
ブラックペッパー	4.9 ~ 11 (8.0)	70 ~ 1300 (340)
コリアンダー	2.9 ~ 12 (6.0)	120 ~ 3100 (1200)
山椒	49 ~ 95 (65)	170 ~ 2900 (1500)
クミン	4.2 ~ 54 (23)	410 ~ 10000 (3200)
オレガノ	51 ~ 140 (97)	75 ~ 3200 (1400)
花椒	38 ~ 76 (57)	530 ~ 3600 (1800)
クチナシ	3.5 ~ 4.5 (4.0)	3000 ~ 4200 (3400)
スターアニス	3.1 ~ 9.7 (6.4)	190 ~ 960 (460)
ターメリック	12 ~ 19 (16)	31 ~ 360 (160)
パセリ	17	940 ~ 1400 (1100)
ポピーシード	6.7	1200 ~ 1800 (1600)
フェネルシード	30	1200 ~ 2100 (1700)
タイム	52	520 ~ 800 (650)
セージ	58	1300 ~ 2400 (1900)

*1 : 試料からの採取鉱物重量 (mg/kg)

*2 : G2/鉱物重量 (nC/mg)

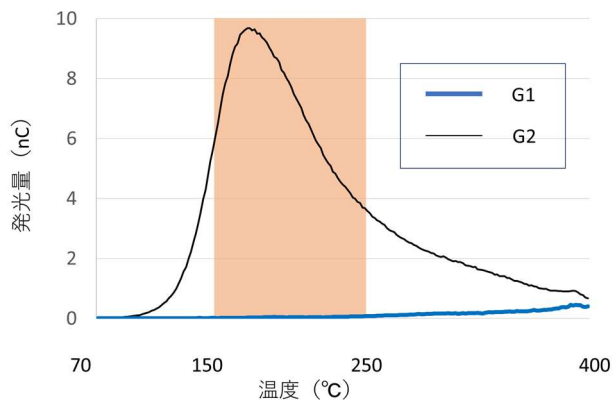


図2 2022年度山椒の発光曲線

すべての試料から十分な第二発光量 (G'2) を得るための鉍物量を採取することができ、放射線照射の有無を判定することができた。その結果、すべての試料は放射線照射を認めなかった (放射線照射されているものと確定できなかった)。

TL 試験法は鉍物が測定対象となるため、鉍物の採取が困難な場合は適応できない。また、一定量の鉍物が採取できた場合でも、鉍物の放射線に対する感度が低い場合は、G'2 が MDL の 10 倍以下となり、放射線照射の有無を判定できない。したがって、鉍物を多く採取できる、又は放射線に対する感度が高い鉍物が採取できる食品は、TL 試験法を適用しやすいと考えられる。

今回の検査における鉍物の採取量は、試料の種類によって異なり、山椒及びオレガノの鉍物採取量が他の試料に比べ、多い傾向が見られた。また、採取された鉍物の放射線に対する感度 (標準照射された鉍物の発光量) についても、試料の種類によって異なり、クミン及びクチナシが他の試料に比べ、高い傾向が見られた (表 2)。したがって、山椒、オレガノ、クミン及びクチナシが TL 試験法に適用しやすい食品であることが示唆された。

まとめ

2012-2022 年度に埼玉県内で流通している香辛料 (輸入品) について、TL 試験法により放射線照射の検知を実施した。その結果、今回検査した香辛料 33 検体はいずれも TL 試験法の適用が十分可能であり、放射線照射を認めなかった (放射線照射されているものと確定できなかった)。

参考文献

- 1) 食品安全委員会: ファクトシート, 放射線照射食品 (平成 24 年 6 月 14 日)
- 2) (社) 日本アイソトープ協会: 食品照射の最前線~研究者が解説する Q&A~, 2024

- 3) 厚生労働省, 放射線照射された食品の検知法について, 生食発 1128 第 4 号, (平成 30 年 11 月 28 日)
- 4) 厚生労働省 違反事例
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/yunyu_kanshi/ihan/index.html
 (令和 6 年 6 月 30 日時点)
- 5) 放射線化学, 88, 18-27, 2009

