

# 放射線殺菌した香辛料の“光励起ルミネッセンス (PSL) 測定法”による検知

## Detection by Photo Stimulated Luminescence (PSL) of Spices that Sterilizes Radiation

(2009年3月31日受理)

北島 葉子 多田 幹郎  
Yoko Kitajima Mikiro Tada

Key words : 光励起ルミネッセンス, 食品照射, 香辛料, 放射線殺菌, 照射履歴検知法

### 抄 録

照射食品の国内流通を監視するためには、食品照射の検知技術が必要であり、照射の有無の判定法、即ち、「照射履歴の検知法」の確立が必須である。照射した食品に香辛料を用いて、照射の有無、保存あるいは流通過程を経た後も放射線照射したこと、即ち、放射線照射履歴が保持されるか否かを明らかにすることを目的として、放射線照射の有無の判定および、照射履歴の保存に及ぼす温度及び光の影響を調べた。その結果、照射食品は低温暗所では安定であり、50℃の温度下、即ち常温の流通過程においてもその照射履歴が消滅することはなかった。しかし、光には不安定であり、非常に顕著に照射履歴を消滅させる。よって、照明が避けられない一般の市場流通の末端では、放射線照射の有無の判定はPSL法では検知できない。そのため、他の検知法技術が必要であると推察した。

### I. はじめに

「食品照射」とは、放射線による生物学的作用（致死作用、代謝攪乱作用）を利用して食品の衛生化（病原菌、寄生虫の殺滅）や保存性の延長（腐敗菌、食害昆虫の殺滅）、化学的作用（重合、分解）および物理的作用（高分子化合物の高次構造変化）による改質効果を期待して、食品・食品原材料に放射線照射する技術であり、放射線照射した食品を「照射食品」という。この食品照射の技術は、食品の温度上昇を伴わない非加熱処理技術であり、生鮮食品にも適用できる。化学物質による処理のような残留毒性や環境への負荷も問題がない。そのため、WHOなどの国際機関がこの技術の採用を勧告し、これを受けて多くの国で実用化が進み、照射食品の国際市場流通が始まっている。日本においては、1967年に原子力委員会が「食品照射研究開発基本計画」を策定し、国家プロジェクトとして食品照射の研究を開始した。しかし、日本で

は食品照射は食品衛生法（第7条）で原則禁止されている。例外として、ばれいしよの発芽防止を目的としてガンマー線照射が1972年に食品衛生法に基づき許可がなされ、1974年に実用化された。しかし、消費者団体の反対運動もあり、その後認可された食品はなく世界の流れから大きく遅れている<sup>1)</sup>。

ところが、最近このような状況は好ましくないとの判断から、法規制緩和を目指した動きが始まり厚生労働省でも検討を続けている。なかでも、香辛料がとりあげられている。その理由として、香辛料は主に熱帯、亜熱帯、温帯地方で採取されるため、その産地の状況から微生物による汚染が著しい。例えば、黒粒コショウ1g当たり100万から1億個の微生物が付着しているように、一般的に微生物による汚染が著しい。これらの微生物の多くは有芽胞菌であり、加熱しても死滅しにくく汚染の可能性が高いため、殺菌が必要である。わが国の食品衛生法では「畜肉・魚肉加工品に使用する香辛料の芽胞形成菌

の数を1 g当たり1000個以下にすること」を義務付けている。従来は、エチレンオキシドなどの化学薬品による燻蒸処理によって処理していたが、これらの薬品は残留毒性や環境への影響のために使用できなくなった。よって現在は、気流式過熱蒸気殺菌だけが唯一の方法となっている。しかし、香辛料の品質は熱に対して極めて不安定であり、風味や香味等の品質を著しく低下させる。従って、世界の多くの国では、殺菌技術の一つとして放射線照射が利用され、約19万 tが放射線処理されている。また、香辛料は食品品目の中では最も多くの国々で放射線照射の許可対象となっており、食品照射を許可している57ヶ国のうち、55ヶ国は香辛料の食品照射を許可している。しかし、日本では海外で照射処理された食品の輸入も認められていないため、照射された香辛料の流通を許可していない。気流式過熱蒸気殺菌のみではそれら全ての要請に対応するのは困難な状況であり、放射線殺菌法の法規制緩和が必要である。

## II. 目的

照射食品の国内流通を監視するためには、食品照射の検知技術が必要であり、照射の有無の判定法、即ち、「照射履歴の検知法」の確立が必須である。照射した食品に香辛料を用いて、照射の有無、保存あるいは流通過程を経た後も放射線照射したこと、即ち、放射線照射履歴が保持されるか否かを明らかにすることを目的として、放射線照射の有無の判定および、照射履歴の保存に及ぼす温度及び光の影響を調べた。

## III. 試料と方法

わが国の公定法として、2007年に熱ルミネッセンス測定法(TL法)が定められた。そのほかにも検知方法は幾つかあり、電子スピン共鳴測定法(ESR法)、微生物検数法、アルキルシクロブタン法(化学分析法)が公定法の確立に向けて研究されている。しかし、これらの方法は高精度である反面、分析操作は煩雑であり、通常の実験室で一連の工程を実施することが極めて困難である。よって、本研究ではTL法より感度は劣るものの、照射履歴をより迅速かつ簡便に測定できる方法として“光励起ルミ

ネッセンス測定法(PSL法)”を取り上げた。

### 1) 試料

2007年に高エネルギー電子線を5 kGyおよび7 kGy照射したオレガノ、セージ、パプリカ、オールスパイス、黒コショウの5種類の香辛料を用いた。さらに、2007年度の研究にて使用されて残っていたものを、未照射試料と共に8℃の冷蔵庫中に1年間保存したものを、これを50℃の恒温器中で10日および20日間加温したものを、また、2000ルクスの白色蛍光灯下で一定時間照射したものをを用いた。

### 2) 装置と測定原理(装置と測定図)

香辛料に混在する珪酸系鉱物質(ケイ酸塩や、長石、石英)や生体内の無機物質などが放射線エネルギーを吸収すると、その電子の一部が励起され、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、熱や光エネルギーを受け取ると光(蛍光:ルミネッセンス)を放射しながら安定な状態に戻る。光励起によって発するものを光ルミネッセンス(Photo Stimulated Luminescence: PSL)と呼ぶ。このPSL計測装置は、試料を励起する光源、励起光源の波長の光を除去する励起光カットフィルタ、試料から発生する微弱なPSLシグナルを計測する光検出器(光電子倍增管:PMT)で構成され、測定することにより照射食品の検知ができる(図1)。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PSL現象を観測することで、照射食品の検知に応用できる<sup>2)</sup>。PSL計測は、①測定試料を専用のシャーレに入れPSL計測装置に置き、②計測を開始、③100秒後に発光強度から照射履歴の判別結果を得る、の手順で行われる。計測は、初めの10秒間は励起光を照射せずに測定し、試料からの自発発光量の変化により遅延発光がないことを確認、その後励起光を照射して90秒間測定した。放射線が照射された食品は、励起開始直後の計数が増加し、時間と共に減少する。一方、放射線が照射されていないものは、励起光をあてても計数の増加がない(図2)。以上の特徴を生かして、励起光照射直後の放射光強度、および放射光強度の減衰速度と放射光量を測定し、それらの数値を照

射の有無（照射履歴）の判定指標とした。PSL測定は、1つの試料について3回の測定を行い、数値化した値を求めて判定した。なお、測定機器は、日本放射線エンジニアリング（株）製ES-7343A（図3）を使用し、測定容器は専用のステンレスシャーレ（容積15cm<sup>3</sup>）を使用した。測定に用いられている励起光は近赤外光である。

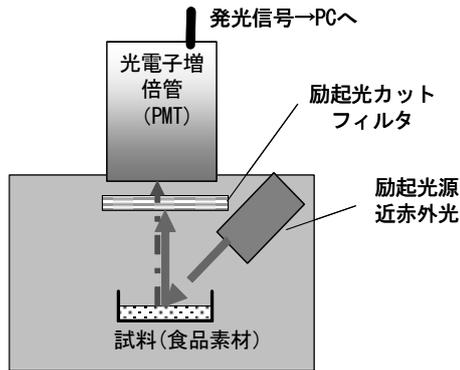


図1 PSL測定装置の概略

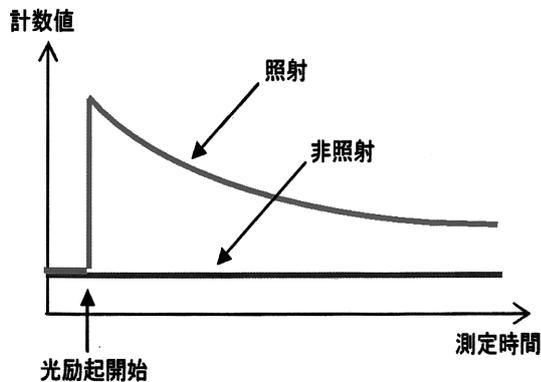


図2 PSL法による測定結果の特徴



図3 PSL測定装置

### 3) 方法

2007年に高エネルギー電子線を照射した試料を用いてPSL法で放射線照射有無の判定をし、2008年に未照射試料と共に8℃の冷蔵庫中に1年間保存した試料を用いて同様に判定をした。さらに、照射履歴の熱安定性を確かめるために、50℃の恒温器中で10日および20日間加温した試料についてPSL法で測定した。また、照射履歴の光に対する安定性を確かめるために、照度が2000ルクスの白色蛍光灯下で一定時間照射した試料についてPSL法で測定をし、照射履歴の保存に及ぼす温度及び光の影響について研究を行った。

判定方法は、妥当な有意の数値である場合は「異常あり」、即ち照射されていると判定し、数値が極めて少ない場合は「異常なし」、即ち照射されていないと判定し、また、中間値を示した場合は「疑いあり」、即ち照射の有無は判定できないとした。また、それらの判定結果について、異常なしを0点、疑い有りを1点、異常ありを2点と点数化し、総点が15点よりも大きい場合は照射、10点よりも少ない場合は非照射と判定した。

## IV. 結 果

### 1) 低温暗所で短期保存した試料の測定結果

オレガノについての放射線照射有無の判定結果を示した（表1）。この表より、15試料のうち5試料が非照射、他の10種は照射されていると判定された。しかし、5 kGy照射と7 kGy照射の判別は出来なかった。この結果はプロジェクトに参加した5機関との突き合わせにおいても一致し、発表された処理とも一致した。また、ここに示したオレガノ以外の黒こしょう・オールスパイス・セージ・パプリカについてもすべて100%の判定率で、PSL法のスクリーニング方法として有用性が確認された。

表1 PSL法によるオレガノの放射線照射の有無の判定 (2007)

試料番号	計数値減衰	計数値増加	積算計数値	数値	総合判定	試料番号	計数値減衰	計数値増加	積算計数値	数値	総合判定
13	×	×	△	1	2 ×	90	○	○	○	6	18 ◎
	×	×	△	1			○	○	○	6	
	×	×	×	0			○	○	○	6	
16	×	△	△	2	3 ×	101	○	○	○	6	18 ◎
	×	×	△	1			○	○	○	6	
	×	×	×	0			○	○	○	6	
20	○	○	○	6	18 ◎	102	○	○	○	6	18 ◎
	○	○	○	6			○	○	○	6	
	○	○	○	6			○	○	○	6	
22	×	×	△	1	3 ×	107	○	○	○	6	18 ◎
	×	×	△	1			○	○	○	6	
	×	×	△	1			○	○	○	6	
30	×	×	△	1	3 ×	123	○	○	○	6	18 ◎
	×	×	△	1			○	○	○	6	
	×	×	×	0			○	○	○	6	
43	○	○	○	6	18 ◎	142	○	○	○	6	18 ◎
	○	○	○	6			○	○	○	6	
	○	○	○	6			○	○	○	6	
71	○	○	○	6	18 ◎	155	○	○	○	6	18 ◎
	○	○	○	6			○	○	○	6	
	○	○	○	6			○	○	○	6	
87	×	×	△	1	5 ×						
	×	○	△	3							
	×	×	△	1							

※個別判定結果 (数値化)

異常あり：○=2点 疑いあり：△=1点 異常なし：×=0点

※総合判定結果

◎=15~18 (照射) ?=11~14 (判定不能) ×=0~10 (非照射)

## 2) 低温暗所で長期保存した試料の測定結果

昨年度と同様に光ルミネッセンスの放射が観察され、照射の有無については100%検知できたため、照射履歴が残っていることが明らかとなった (表2)。昨年度の低温暗所で実験した結果と比較してみると、放射光強度は多少低下したものの、照射履歴は残っており判別は可能であった。オレガノ7kGyの2007年度と2008年度の放射光強度の減衰の比較を示した (図4)。全ての試料に

において同様な結果を示したため、オレガノで得られた光励起直後の放射光強度の値を示した (図5)。しかし、昨年度と同様に照射線量の区別はできなかつたため、照射線量の推定はPSL法では不可能であることが結論づけられた。

表2 PSL法によるオレガノの放射線照射の有無の判定 (2008)

試料番号	計数值減衰	計数值増加	積算計数值	数値	総合判定	実測結果	試料番号	計数值減衰	計数值増加	積算計数值	数値	総合判定	実測結果
13	×	×	×	0	0 ×	非照射 ×	90	○	○	○	6	18 ◎	7 k Gy ◎
	×	×	×	0				○	○	○	6		
	×	×	×	0				○	○	○	6		
20	○	○	○	6	18 ◎	5 k Gy ◎	101	○		○	6	18 ◎	5 k Gy ◎
	○	○	○	6				○	○	○	6		
	○	○	○	6				○	○	○	6		
22	×	×	△	1	2 ×	非照射 ×	102	○	○	○	6	18 ◎	7 k Gy ◎
	×	×	×	0				○	○	○	6		
	×	×	△	1				○	○	○	6		
30	×	×	×	0	0 ×	非照射 ×	107	○	○	○	6	18 ◎	5 k Gy ◎
	×	×	×	0				○	○	○	6		
	×	×	×	0				○	○	○	6		
43	○	○	○	6	18 ◎	7 k Gy ◎	123	○	○	○	6	18 ◎	7 k Gy ◎
	○	○	○	6				○	○	○	6		
	○	○	○	6				○	○	○	6		
71	○	○	○	6	18 ◎	5 k Gy ◎	142	○	○	○	6	18 ◎	7 k Gy ◎
	○	○	○	6				○	○	○	6		
	○	○	○	6				○	○	○	6		
87	×	×	×	0	0 ×	非照射 ×	155	○	○	○	6	18 ◎	5 k Gy ◎
	×	×	×	0				○	○	○	6		
	×	×	×	0				○	○	○	6		

※個別判定結果 (数値化)

異常あり : ○ = 2点    疑いあり : △ = 1点    異常なし : × = 0点

※総合判定結果

◎ = 15~18 (照射)    ? = 11~14 (判定不能)    × = 0~10 (非照射)

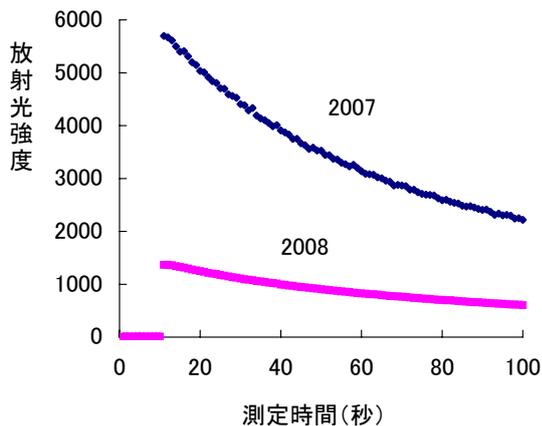


図4 放射光強度の減衰比較 (オレガノ 7 kGy)

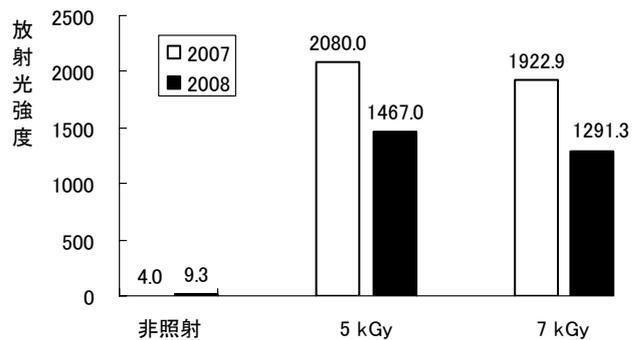


図5 光励起直後の放射光強度の比較 (オレガノ)

## 3) 50℃の温度下で保存した試料の測定結果

加温した試料は、加熱処理前の試料とほぼ同様な値を示した(図6)。50℃程度の温度下では、試料に変化はなく安定であり照射履歴は保持されることが結論づけられた。

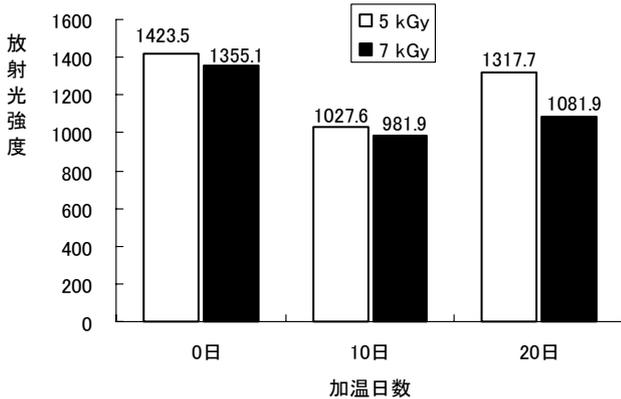


図6 熱による光励起直後の放射光強度の比較(オレガノ)

## 4) 強光下で保存した試料の測定結果

照射された試料は、白色蛍光灯下では非常に速やかに照射履歴を失うことを認めた。したがって、5分、10分、15分、20分、30分、45分、60分、90分の短時間の間隔で測定を行なった。その結果、それぞれの測定時間に求めた《放射光強度》(表3)と《励起光照射直後の放射光強度》の数値の経時変化のグラフをここに示した(図7)。《放射光強度》の数値は、始めの5分で未照明の数値の40%にまで低下し、照射時間の進行に伴って、指数関数的に減少した。照射された試料は、光照明によって照射履歴が減衰することが結論づけられた。

表3 測定時間ごとにおける放射光強度の減衰(オレガノ 5 kGy, 7 kGy)

	5 kGy	7 kGy
0分	1423.5	1355.1
5分	679.8	587.5
10分	562.5	438.8
15分	425.8	359.1
20分	506.7	337.9
30分	343.8	312.1
45分	245.5	228.4
60分	246.4	221.2
90分	171.5	139.8

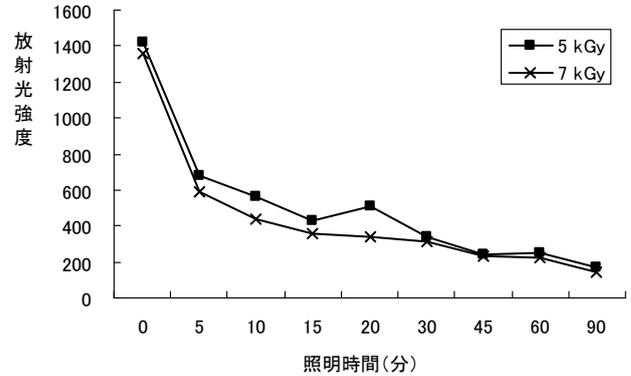


図7 光励起直後の放射光強度の照射履歴の減衰(オレガノ 5 kGy, 7 kGy)

## V. 考 察

本研究では、1) 低温暗所で短期保存していた試料について、2) 低温暗所で長期保存していた試料について、3) 50℃の温度下で保存した試料について、ならびに4) 強光下で保存した試料についてPSL法で測定を行なった。

その結果、照射食品は低温暗所では安定であり、50℃の温度下、即ち常温の流過程においてもその照射履歴が消滅することはなかった。しかし、光には不安定であり、非常に顕著に照射履歴を消滅させる。よって、照射食品が暗所、50℃以下の温度条件下で輸送・保蔵が行なわれた場合、照射履歴は消滅することはなく、検知を行なうことができる。しかし、光に晒されるとその照射履歴が消滅するため、光照明が避けられない一般の市場流通の末端では、放射線照射の有無の判定はPSL法では検知できない。そのため、他の検知法技術が必要であると推察した。

## VI. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、測定装置の貸与と技術指導をしていただいた(独)農業研究機構食品総合研究所の萩原研究員、香辛料への電子線照射を行って下さった(株)原子燃料工業の武川研究主任にも感謝いたします。

## VII. 参 考 文 献

- 1) 原子力委員会 <http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryu2006/kettei/kettei>
- 2) 等々力節子, 光ルミネッセンス(PSL)法による照射食品の検知技術, FFIジャーナル, 213(9), 0919-9772(2008)