

食品の放射線照射 (II)

小川 真理子

1. 序

前報¹⁾で、食品の保存技術の一つとして、放射線による食品の照射技術が用いられるようになってきた経緯について報告した。

食品の放射線照射は、チェルノブイリの原子力発電所事故の後の食品の放射能汚染とは全く性質が異なる。

原子力発電所の事故の場合は、原子力炉内部に閉じ込めておくべき大量の放射性物質が、事故によって環境中にばらまかれる。それらの放射性核種は塵や雨によって地上に降りそそぐ。草や野菜に付着したものは、乳牛の体に入ったうえで、ミルクとして出てきたり、バターやチーズに加工されたりするものもある。海や川に流れていったものは、海草や魚などの中に入り込んでしまったり、水道水を汚染したりする。そしてそれらを食べた人間の体内にも入ってしまい、体の中で γ 線、 β 線、場合によっては α 線などの放射線を出しつづけるのである。つまり、放射能汚染した食品とは食品中に放射線を出す核種を含んでいるものであり、それを食べるという事は、人間の体内にも放射性物質が入ってしまうことを意味する。

これに対して、食品の放射線照射の場合は、密封容器に入った γ 線を用いて食品に γ 線を照射する。食品には γ 線があたって、微生物を殺傷するが、食品自体には放射性核種が付着したり入り込むことはない。また、 γ 線のエネルギーは微生物や害虫の繁殖を防止する程度のもので($\sim 1\text{MeV}$)、食品自身を放射化するほどではない。この為、照射した食品を食べても体内に放射性核種を取り込む心配は全くない。

それでは食品の放射線照射の場合は全く問題はないのだろうか。

たしかに第2次世界大戦後、多くの国が、種々の食品の照射を認可してきた²⁾。その数は38か国に、食品数としては28品種にものぼっており、実際に照射している国は、試験照射を含めると、23か国である。そのうえIAEA、

FAO, WHO の食品照射合同専門委員会の報告³⁾によると、10K Gy までの線量であれば食品に安全性の問題が生じることはないと言われた為、それまで食品照射を禁じてきたイギリスなどでも照射認可の方向に動いているし、韓国も 1988 年から照射施設が稼動を開始した。

その一方で、動物実験の結果、体重や内臓の重量に変化が起きたり、妊娠率の低下がある、などの指摘もあり、照射を法的に禁止している国（オーストラリア、スイスなど 5 か国）や、国内用の照射を禁止しているドイツなどの国もある。

しかし、食品照射のもっとも大きな問題は、照射の回数や、どの位の放射線を浴びたかを検知する方法がないということである。見た目には全く変化がないので、業者の申請に基づくチェックしか出来ない。その為、表示や書類をごまかされると、お手上げの状態となってしまう。それだけでなく、照射によって細菌などが死滅するのを利用して、細菌数が多く、食品として不適な食品に法外な放射線をあててごまかして売りさばくなどということも起こってくる。

照射した食品がある時、それにどの位放射線があたったか、線量を測定する技術の開発が試みられている。まず、照射中の線量測定を正確に行うこと、ついで照射済みの食品で、その吸収線量をいかに正確に測定するかが大切である。

2. 照射中の線量測定

食品に照射を行うに際して最も重要な事はどれだけ照射したか、きっちりと把握する事である。つまり線量測定が大切なゆえんである。

線量測定はその精度によって 3 つに分類できる。

- ① 原基ともなるべきスタンダードな測定装置
- ② リファレンス用線量計
- ③ 常用線量計

〈スタンダード線量計〉

最も正確で、標準として用いられる線量計としては、イオンチェンバーや熱量計がある。これは炭素や金属原子の吸収した熱量を測って、物質の吸収エネルギーを知るもので、誤差範囲は±1% 以内である。但し、普通に用いられる線量は水の吸収エネルギーとして表されるので、その換算をする必要がある。

〈リファレンス用線量計〉

もう少し使いやすい線量計としてはリファレンス線量計がある。IAEA やその他の機関で線量測定サービスを行っており、申込むと、リファレンス線量計を送ってくる。照射後これを送り返すと、測定した後に、照射量を報告してくる。この種の線量計としては、絶対測定のものと同対測定のものがある。

絶対測定は、フリッケ線量計⁴⁾、セリウム線量計⁵⁾、ジクロム酸線量計⁶⁾などを用いるもので、これらはいわゆる化学線量計であり、放射線によって生じる化学反応を、吸光の違いで検出するものである。

フリッケ線量計では、放射線による Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化を、セリウム及びジクロム酸線量計では Ce^{4+} から Ce^{3+} ないし Cr^{4+} から Cr^{3+} への還元を比色計を用いて測定する。

相対測定としては、ESR を用いたアラニン線量計⁷⁾ と、フィルム測定⁸⁾ がある。

ESR 測定は照射された食品中に生ずるラジカルを定量して測定するものである。放射線照射によって物質中にはラジカルが生ずる。しかし一般に生成ラジカルは非常に不安定で、すぐに他のものと反応して変化してしまう。この中で、タンパク質構成アミノ酸のひとつであるアラニンにトラップされたラジカルのみは、非水系では安定で、何年でも同じ ESR スペクトルを示すことが知られている。その為、試料照射の際にアラニン粉末またはペレットを試料と共に照射し、ESR 測定をおこなうことによって、試料にどれだけの線量が照射されたかを知ることが出来る。

フィルム測定は、プラスチックフィルムに、放射線があたると発色するような薬品を塗布したものである。薬品として一般に用いられるのは、triphenylmethane cyanide ($\text{Ph}_3\text{C-CN}$) である。照射によって 600 nm 付近の光の吸収がみられる。フィルムは 40 から 60 μm 厚さで、PMMA などのプラスチックではさんだうえで、これを防水サックに入れて測定フィルムとする。

リファレンス用線量計の誤差範囲は $\pm 3\%$ とされている。

〈常用線量計〉

標準測定線量計、リファレンス用線量計などは測定値を出すのにかなりの労力と時間を要する。これらの線量計ほどの精度はなくとも、簡便に吸収エネルギーを測定する為に開発されたのが常用線量計⁹⁾ である。

常用線量計は一般にフィルム型であるが、発色用の薬品を塗布してあるものとなないものがある。

薬品を塗り付けてないものは、放射線を受けることによって、フィルム自

身の着色をみるものである。

PMMA フィルムの場合、照射されると UV 領域の 300 nm 付近に吸光がみられる。従って、このフィルムの 1 から 3 mm 厚さのものを 10 mm 幅にカットして測定用に用いることができる。フィルムは一般にアルミサックに入れて保護してある。

また cellulose tri-acetate (CTA) も同じ用途で用いられるが、こちらは電子線照射の際によく使われる。

PMMA などのプラスチックフィルムに顔料を塗布した形の線量計は、最もしばしば用いられるタイプである。この場合には、生成ラジカルは可視領域の吸光を持ち、分光光度計で測定することができる。フィルムはやはり 10 mm 幅にカットして、湿気を避ける目的で、アルミサックに入れて用いる。

これらの常用線量計は温度、湿気、退色、線量など、いくつかの因子の影響を受ける。最も大きく影響するのは、温度である。照射中の温度と測定時の温度の二つが測定結果にひびいてくる。従って、照射中から測定時にいたるまで、一定の温度でコントロールする事が必要である。プラスチックの含水量も測定結果に影響する。この為、フィルムを一定の湿度に保つよう、アルミサックに封入する。照射後の発色は、時間を経るにつれて多少とも退色してくる。その退色の割合は照射直後がもっとも大きい為、測定は照射後 12 ないし 24 時間を経て、落ち着いたところで行うのが好ましい。線量率依存性は、 γ 線や X 線では比較的少ないが、加速機による電子ビーム照射の場合はかなり大きい。電子ビームの場合は、その為の補正を行う必要がある。

常用線量計の誤差は $\pm 5\%$ の範囲である。

3. 照射食品の吸収線量測定

食品製造者の側からすると、食品の照射に際して、どれだけの放射線量が吸収されたかを明確に知ることは、絶対に必要なことであり、その方法については前節で詳述した。

しかしなかには悪い業者がいて、照射線量をごまかしたり、照射をした事実そのものを隠して販売するような場合があるかもしれない。事実、そのような事件は不幸にして発生している¹⁰⁾。

そこで、消費者の立場から考えると、今、目の前にある食品が、照射されているかいないのかを知ること、そして照射されているなら、どの位の線量だったのかを知ることが必要になってくる。

放射線を放射することによって、多種の分解成物が生じるが、そのおのお

のはごく微量であり、そのうえ照射していない食品にも経時変化によって生ずるものもあったりして、測定はなかなか難しい。前報¹⁾で、ESR 法をこの目的に使う可能性について論じた。ここではもう少し具体的に、その精度、注意点などについて考えてみよう。

放射線が物質に入射した場合、その道筋に沿って、イオン、ラジカルが生じる。これらは不安定なため、周りの分子と反応して変化していつてしまうが、固相ではラジカルは格子にトラップされる為、かなり長期にわたって存在する。ESR 法はラジカルを選択的にかつ高感度で検出するので、食品照射後の線量測定にはふさわしい方法といえる。

ただし、ESR はマイクロ波をつかう為、マイクロ波を吸収する試料には用いられない。マイクロ波をもっとも良く吸収するのは水であり、したがって水含量の多い試料には不向きである。食品はどれも多少とも水分を含んでおり、そのため測定には工夫をする必要がある。

このような制約の中で、測定が可能なものは、

- ① 肉、魚など、骨のついている食品
- ② 貝、海老のように殻をもつ食品
- ③ 果物、野菜のうち種子のような固い部分をもつ食品
- ④ スパイスなど乾燥している食品

などがあげられる。本報では、このうち、肉や魚など、骨を持つ食品の場合についてみてみよう。

4. 骨のある食品の照射例

骨が照射されると、生じたラジカルは骨の結晶部分にトラップされる¹¹⁾。このラジカルを ESR で測定する技術は、考古学的な年代測定技術にも応用されていたり、かなりいろいろな分野で使われている¹²⁾。

放射線照射によって、骨中には2つのラジカル種ができる¹³⁾。1つは組織の有機質部分に生じるもので、多分コラーゲンによるものであるとされている。もう1つは骨の結晶質部分、hydroxyapatite にできる。

コラーゲン中にできるラジカルは g 値が 2.0032 のダブレットであるが、比較的不安定で、酸素雰囲気では3から6日で消失してしまう。

hydroxyapatite にできる活性種は図 1¹⁴⁾に示すような非対称形のスペクトルを示し、その g 値は 2.0036 と 1.9978 である。この活性種が何であるかについては、議論のあるところである。もちろんいくつかのラジカルを重ねりではあるが、そのうちの主なものとして CO₃ があると思われてきた¹⁵⁾。し

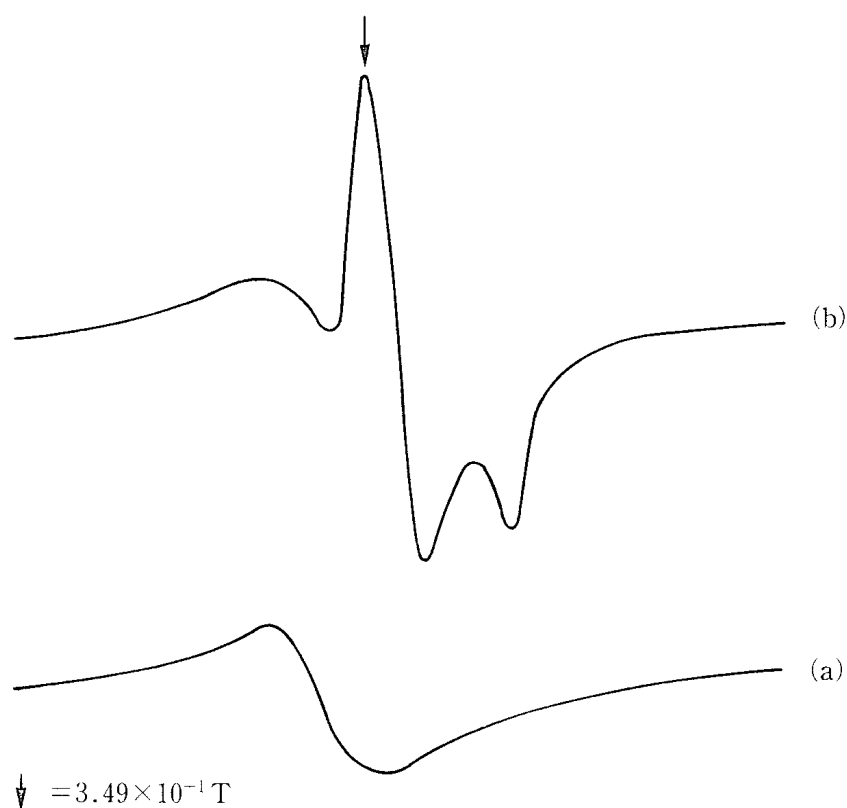


図 1 家禽の骨の ESR スペクトル

(a) 非照射試料

(b) 5 kGy 照射試料

かし、現在はむしろ CO_2^- であろうと言われている¹⁶⁾。

図 1 の (a) は非照射食品のスペクトルである。照射していないものでもシグナルが存在してはいるが、こちらのほうはブロードで、照射後に得られる非対称のスペクトルとははっきり区別できる。

(b) のスペクトルは照射試料に特異的で、骨を持つものでは種類が違って同じスペクトルが見られる。例えば家禽類、豚、魚類、蛙の足など、どれも同じスペクトルを示す。また、骨を砕いてパウダー状にした場合でも、スペクトルの形は同じである。従って、骨のある食品の場合はこのスペクトルを観測することで、照射の有無を調べることができる。

しかし、試料がどの程度照射されているか、定量的なめやすにするには、まだ他にも考慮すべきことがあるだろう。次にいくつか、考慮すべきであると思われる点を挙げてみる。

- ① 線量依存性
- ② 経時的变化
- ③ 試料調整法による差
- ④ 照射時の骨の結晶化の度合い

⑤ 食品の調理の具合

⑥ その他

食品が照射されたという事がわかったら、ついで、その吸収線量がどの位であったか、知る必要がある。照射による ESR スペクトル強度は 1 kGy から 10 kGy の範囲では線量に比例して増大することがわかっている¹⁷⁾。この線量は専門家委員会で食品照射の線量として勧告された範囲 (10 kGy 以内)³⁾に入っている。したがってスペクトルの線量依存性に関しては問題なくその強度から、食品に照射された放射線の量を推定することが出来る。

このことは照射後短時間のうちに ESR 測定を行った場合には正しいが、実際には照射してすぐに測定することはむしろまれである。食品が市場に出回る直前、ないし出回ったものに関して検査をおこなう場合もあるだろう。その為、測定するシグナルは、時間が経っても減衰しないものである必要がある。照射した家禽ももの骨の ESR スペクトル強度の経時変化を測定した結果を表 1¹⁸⁾ に示す。-20°C では 28 日目までほとんど変化がなかった。5°C では多少変化が認められる。流通過程では、ほとんど冷凍状態で保管することを考えれば、シグナル強度の経時変化は無視していいと思われる。室温ないし冷蔵保管の場合はその点についての考慮が必要であろう。

また試料の調整法 (細切, 粉碎, 乾燥法など) はスペクトルの大きさにどの程度の影響を与えるだろうか。それについても Stevenson らの実験¹⁷⁾があり、表 2 の結果が得られている。試料調整法によって、かなりのスペクトル

表 1. ESR シグナル強度の経時変化¹⁸⁾

	0	7	14	21	28 日
-20	2.03	2.08	2.05	1.96	2.01
+ 5	2.27	1.87	2.01	1.85	1.92

(値は相対強度)

表 2. 試料調整法と ESR シグナル強度¹⁷⁾

試料調整法	ESR 強度
細切	6.889
細切, 凍結乾燥	9.965
細切, 温風乾燥	5.188
粉碎, マイクロ波乾燥	6.643
粉碎, 凍結乾燥	9.390
粉碎, 温風乾燥	5.005

強度の差が見られることがわかるが、この内、凍結乾燥試料については、粉末試料も切断試料もほぼ同じ強度が得られている。切断と粉末を比べると、粉末試料のほうが均一であり、試料としては適当であろう。このことから、調整法によるスペクトル強度の差については、試料を凍結乾燥したうえで、粉砕した後に測定すればいいと思われる。

ESR シグナルは食品の側の条件によっても変わり得る。特に骨の場合は、その結晶化度にもよって変わると考えられる¹⁹⁾。結晶化が進むにつれて、生成ラジカルは格子にトラップされやすくなり、ESR シグナルは大きくなるであろう。骨の結晶化度はその年齢によっても進むものであり、ある一定年齢であればその値はそれほど変わらない。従って、年齢によって補正してやればよい。

家禽、鮭、豚など、種類が違うと ESR 強度が異なることが知られており、そのことも骨の結晶化の違いで説明される。豚骨の場合が最も強いシグナルが観測されるが、X 線回折の結果、豚骨の結晶化が一番進んでいることが実証された²⁰⁾。

食品サイドの条件として、調理済のものを照射した場合と、照射後に調理した場合でも何か変化があるだろうか。これについては様々の報告がある。照射後に調理したケースでは、調理してもシグナル強度はあまり変化しないというものの²¹⁾から 23% 程度減少した、というものの²²⁾まで、かなりのバラツキがある。もちろん、スペクトルの形は変わらないので、照射の有無の判断はできるのであるが、これほどの測定値の開きがあるというのは信頼度がうすいと言えるだろう。一方、調理済のものを照射した場合は、シグナル強度は大きくなる²³⁾。これは、骨の水含量が調理によって減少する為、ラジカルと水の反応が起こりにくくなり、ラジカルが安定な形でトラップされるからである、と考えられる。

以上は γ 線照射の場合であるが、照射する放射線を変えた場合はどうだろうか。線型加速器を用いた電子線照射の場合も、骨の ESR 測定から、照射の有無を検出することに成功した²⁴⁾。この場合も、ESR シグナルは、図 1 と同じで、骨の照射でいつも見られる、典型的なものであった。このシグナル強度も、線量と比例関係を持つ。すでに求めた γ 線—シグナル強度曲線を利用して、電子線照射した肉の骨の ESR 測定を行い、肉の受けた線量を 4.5 Gy と推定した。この値は、業者の申告値 5 Gy とほぼ一致していた。 γ 線照射の線量—シグナル強度曲線を電子線照射試料に適用してこれだけ有効な結果が得られたということは、照射する放射線の種類が異なっても、ラジカル生成

量は同じであると言えるだろう。

5. おわりに

線量測定の方法と、骨を持つ食品に限って、照射後の ESR による照射線量測定について述べてきた。

線量測定は既に確立されている手法であり、それを食品の照射時に応用するのはそれほど問題がないと思われる。

ESR 法を用いて、照射後にその線量を測定するのは、骨を持つ食品の場合はかなり可能性がありそうである。照射に特有のシグナルが有り、線量にも依存し、時間が経ってもあまり減衰がない。測定試料作成に関しては、凍結乾燥して粉碎するのが好ましい。しかし、骨の結晶化の度合い(家禽の場合、その年齢による)での補正が必要であり、また、調理してあるものの場合は、調理をしたのが照射前なのか、後なのかを知る必要があるだろう。とくに照射後に調理した場合は、シグナル強度の変化が著しく、信頼できる値を得ることが難しい。

しかし、いろいろな制約条件があるとは言え、骨のある食品の場合は、食品を照射した後に ESR 測定を行うことによって、その吸収した放射線のエネルギーを見積もることが可能である。

文 献

- 1) 小川真理子, 東京工芸大学女子短期大学部紀要「飯山論叢」, 8, 155 (1991)
- 2) Food Irradiation A technique for preserving and improving the safety of food, World Health Organization (1988)
- 3) Report of Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, WHO Technical Report Series No 659 (1981)
- 4) R. W. Mathews, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33**, 1159 (1982)
- 5) "Method for Using the Ceric-Cerous Sulfate Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water" American Society for Testing and Materials, Standard E 1205
- 6) P. H. G. Sharpe, K. Rehested, Radiat. Phys. Chem., **34**, 763 (1985)
- 7) D. F. Regulla, U. Deffner, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33**, 1101 (1982)
- 8) W. L. McLaughlin, A. Miller, S. Fidan, K. Pederson, W. B. Pederson, Radiat. Phys. Chem., **10**, 119 (1977)
- 9) J. H. Barrett, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33**, 1177 (1982)
- 10) 毎日新聞 1978 年 9 月 10 日
- 11) W. Gordy, W. B. Ard, H. Shilds, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., **41**, 983, (1955)

- 12) M. Ikeya, T. Miki, *Science*, **207**, 977, (1980)
- 13) K. Ostrowski, A. Dziedzic-Goclawska, W. Stachowicz, "Free radicals in biology" Academic Press, London, (1980)
- 14) M. H. Stevenson, R. Gray, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **8680** (1990)
- 15) S. Mascarenkas, O. B. Filho, M. Ikeya, *Amer. J. Phys. Anthropol.*, **59**, 413, (1982)
- 16) M. Geoffroy, H. J. Tochon-Danguy, *Calcif. Tissue Int.*, **34**, S99 (1982)
- 17) M. H. Stevenson, R. Gray, *J. Sci. Food Agric.*, **48**, 269 (1989)
- 18) M. H. Stevenson, R. Gray, *J. Sci. Food Agric.*, **48**, 269 (1989)
- 19) R. Gray, M. H. Stevenson, D. J. Kilpatrick, *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 284 (1990)
- 20) B. A. Goodman, D. B. McPhail, D. M. L. Duthie, *J. Sci. Food Agric.*, **47**, 101 (1989)
- 21) N. J. F. Dodd, J. S. Lea, A. J. Swallow, *Nature*, **334**, 387 (1988)
- 22) R. Gray, M. H. Stevenson, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **24**, 447 (1989)
- 23) J. S. Lea, N. J. F. Dodd, A. J. Swallow, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **23**, 625 (1988)
- 24) R. Gray, M. H. Stevenson, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 899 (1989)