

[ 報文 ]

## 照射肉類の炭化水素法による検知

後藤典子<sup>1)</sup>, 宮川弘之<sup>2)</sup>, 藤沼賢司<sup>2)</sup>, 小沢秀樹<sup>2)</sup><sup>1)</sup>東京都立産業技術研究所 (〒158-0081 東京都世田谷区深沢 2-11-1)<sup>2)</sup>東京都健康安全研究センター (〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1)

## Detection of irradiated meats by hydrocarbon method

Michiko GOTO<sup>1)</sup>, Hiroyuki MIYAKAWA<sup>2)</sup>, Kenji FUJINUMA<sup>2)</sup> and Hideki OZAWA<sup>2)</sup><sup>1)</sup> Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2-11-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0081 Japan<sup>2)</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, 3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

## Summary

Meats, for example, lamb, razorback, wild duck and turkey were irradiated by gamma ray, and the amounts of hydrocarbons formed from fatty acids were measured. Since C<sub>20:0</sub> was found from wild duck and turkey, C<sub>1-18:1</sub> was recommended for internal standard. Good correlation was found between the amount of hydrocarbons and the doses of gamma irradiation. This study shows that such hydrocarbons induced after radiation procedure as C<sub>1,7-16:2</sub>, C<sub>8-17:1</sub>, C<sub>1-14:1</sub>, and C<sub>15:0</sub> may make it possible to detect irradiated lamb, razorback, wild duck and turkey.

**Key words:** irradiation food, hydrocarbon, turkey, game, lamb

## はじめに

わが国では、ジャガイモの芽止めにのみ放射線の照射が認められているが、海外では殺菌、芽止めなどのために 30 数カ国で、放射線を食品に照射している。多くの食品を輸入に依存しているわが国の現状では、海外で照射された食品が輸入される懸念があるため、我々は種々の検知法を用いて各種食品の放射線照射履歴を確認してきた。今回著者らは、研究報告が非常に少ないターキー<sup>1)</sup>などのいわゆるゲームミートについて、照射鶏肉<sup>2)</sup>や牛肉<sup>3)</sup>などで検討した炭化水素法の適用を試みた。その結果、カモやターキーなどの肉に関して、照射の検知に有用な知見を得たので報告する。

## 実験方法

## 1. 試料の調製

都内スーパーなどの小売店から、輸入された試料

を購入した。ラムは薄切りのものを、ターキーはパテに加工されたものを用いた。カモはモモ肉で、真空パックされたもの、イノシシはブロックのものを用いた。それぞれの試料を細切し共栓試験管に入れ、室温で当所の 185TBq コバルト 60 の線源で 0.5 ~ 10kGy 照射した。

## 2. 試薬

n-ヘキサン：残留農薬用。

無水硫酸ナトリウム：試薬特級，550 で 1 晩加熱後，デシケータ中で冷却し，使用。

フロリジル：残留農薬用。550 で 1 晩加熱後，ただちに共栓三角フラスコに取り，室温になるまで放置した。このフロリジル 100g に対して 3ml の蒸留水を加え，良く攪拌して 1 時間放置したものを使用した（使用の都度調製）。

炭化水素：n-ペンタデカン(C<sub>15:0</sub>)，n-ヘプタデカン(C<sub>17:0</sub>)，n-オクタデカン(C<sub>18:0</sub>)，n-エイコサン(C<sub>20:0</sub>)は SIGMA 製 GC 用標準物質。1-テトラデセン(C<sub>14:1</sub>)，

1-ヘキサデセン( $C_{16:1}$ ), 1-オクタデセン( $C_{18:1}$ )は和光純薬製, 1,7-ヘキサデカジエン( $C_{17:16.2}$ ), 8-ヘプタデセン( $C_{17:1}$ )はTeLA GmbH製照射食品検知用。以下,炭化水素を括弧内に示したように記す。

### 3. 炭化水素の抽出・分離

1. で線を照射した試料および対照試料(10~20g)と同量の無水硫酸ナトリウムを混合した後,250mlのフラスコに入れ,n-ヘキサン80mlとともに約1時間還流して脂肪を抽出した。このn-ヘキサン溶液を共栓試験管に移し,全量を100mlとし,10gの無水硫酸ナトリウムを加え,一晩放置した。n-ヘキサン抽出液の脂肪含量を求め,脂肪1gに相当するn-ヘキサン抽出液を分取し,この溶液をロータリーエバポレータ(40,25kPa)で数mlにまで濃縮した。

これをフロリジルカラム(直径20mm,フロリジル20g)に負荷した後,n-ヘキサンを流下させ,炭化水素を分離した。初出の流出液60mlを取りロータリーエバポレータ(40,25kPa)で数mlに濃縮した後に,窒素ガスを吹き付けて1mlにまで濃縮し,ガスクロマトグラフ(GC/MS)で炭化水素を同定するための試料とした。

また,脂肪1gを含むn-ヘキサンの濃縮溶液に,1mlの内部標準溶液(2.0 $\mu$ g/ml)を加え,上記と同様に,炭化水素を分離し,ガスクロマトグラフ(GC/FID)で定量するための試料とした。

### 4. 炭化水素の同定・定量

3. で分離した炭化水素の同定は島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析装置GC-17/QP-5000(SCANモード)を用いて,イオン化電圧70eVで行った。キャピラリーカラムはクロムパック社製CP-SIL 8CB low Bleed/MS(0.25mm i. d.  $\times$  30m,膜厚0.25 $\mu$ m),キャリアガスはヘリウム(流速:約1ml/分)を用いた。試料は1.0 $\mu$ lをスプリットレスで注入した。気化室温度は250,インターフェース温度は275で測定した。オープン温度は50で1分間保持し,200まで20/分で昇温し,250まで5/分で昇温し,さらに280まで20/分で昇温し,280で3分間保持した。

3. で分離した炭化水素の定量は島津製作所製ガスクロマトグラフGC-17A(検出器:FID)を用いて行った。キャピラリーカラムはJ&W製DB5(0.2mm i. d.  $\times$  25m,膜厚0.33 $\mu$ m),キャリアガスはヘリウ

ム(流速:約1ml/分)を用いた。試料は1.0 $\mu$ lをスプリットレスで注入した。気化室温度は250,検出器温度は250で分析した。オープン温度は55で2分間保持し,155まで12/分で昇温し,さらに230まで5/分で昇温し,230で10分間保持した。炭化水素の生成量はイノシシとラムは $C_{20:0}$ を内部標準とし,カモは $C_{18:0}$ を内部標準とし,ターキーは $C_{11:18:1}$ を内部標準として定量した。この分析法の定量下限値は0.03 $\mu$ g/g(脂肪)であった。

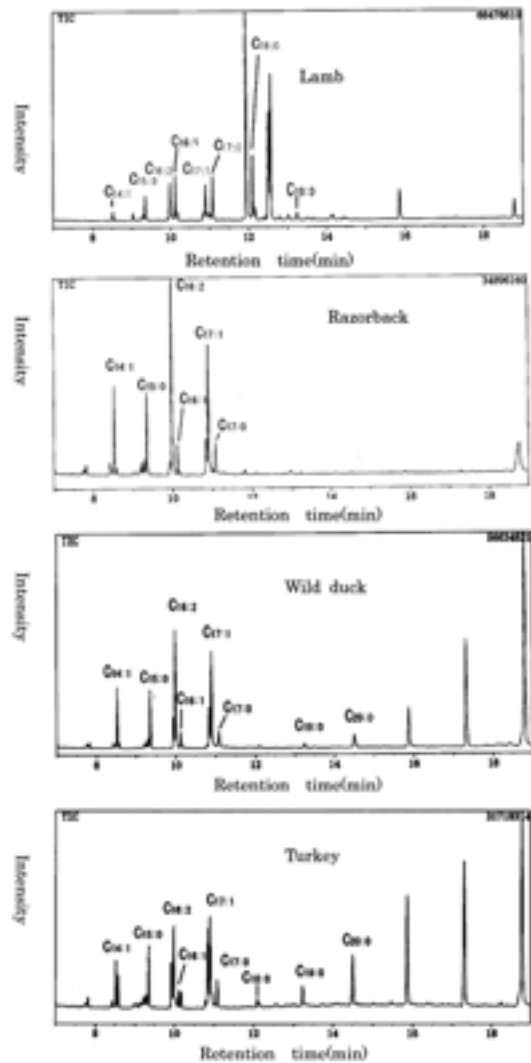


Fig. 1 GC/MS chromatogram of hydrocarbons from irradiated meats at 5kGy.

実験結果および考察

1. 炭化水素の生成と内部標準の選択

カモとターキーでは内部標準として  $C_{20:0}$  を加え定量したところ、 $C_{20:0}$  のピーク高さが通常より高い結果を示した。そこで、約 5kGy 照射したカモとターキーの内部標準無添加試料から炭化水素を分離し、同定したところ、ターキーからは  $C_{20:0}$ 、 $C_{19:0}$ 、 $C_{18:0}$  が検出され、カモからは  $C_{20:0}$ 、 $C_{19:0}$  が検出された (Fig.1)。検出された  $C_{20:0}$  はカモではおおよそ  $1\mu\text{g/g}$  (脂肪)、ターキーでは数  $\mu\text{g/g}$  (脂肪) であった。このため、ターキーの場合は  $C_{1:18:1}$  を内部標準に用いて定量した。

今回カモでは  $C_{18:0}$  を内部標準に用いて定量したが、内部標準無添加試料で  $C_{18:0}$  と保持時間が同じところにわずかなピークがあり、定量にはほとんど影響ないと思われたが、ターキーと同様に内部標準は  $C_{1:18:1}$  が適切であると思われる。

一方、照射したラムとイノシシからは  $C_{20:0}$  は検出されなかった (Fig.1) ので、EN 規格<sup>4)</sup> に準じて  $C_{20:0}$  を内部標準として定量した。ラムでは、EN 規格<sup>4)</sup> に例示されている牛肉のクロマトグラムと同様に  $C_{18:0}$  付近に強いピークがあった。

2. 炭化水素の定量結果

照射した 4 種類の肉類から炭化水素を定量したところ、 $C_{1:7-16:2}$ 、 $C_{8-17:1}$ 、 $C_{1-14:1}$ 、 $C_{15:0}$ 、 $C_{1-16:1}$ 、 $C_{17:0}$  は照射線量に比例して生成<sup>5)</sup> した (Fig.2)。回帰直線から脂肪  $1\text{g} \cdot$  線量  $1\text{kGy}$  当たりの生成量を推定すると Table 1 の結果を得た。

3. 未照射試料中の炭化水素

未照射試料から放射線生成物である飽和炭化水素が検出された。ラムでは  $C_{15:0}$  が  $0.25\mu\text{g/g}$  (脂肪)、 $C_{17:0}$  が  $0.69\mu\text{g/g}$  (脂肪)、ターキーでは  $C_{15:0}$  が  $0.36\mu\text{g/g}$  (脂肪)、 $C_{17:0}$  が  $0.42\mu\text{g/g}$  (脂肪) 検出された。カモ、イノシシでは定量下限程度しか検出されなかった。

まとめ

カモ、ターキーから炭化水素を抽出すると、 $C_{20:0}$  が検出されるので、定量のための内部標準は  $C_{1:18:1}$  が適切である。

イノシシ、ラム、カモ、ターキーを照射すると、多くの食品に含まれることが知られている<sup>4)</sup> オレイン

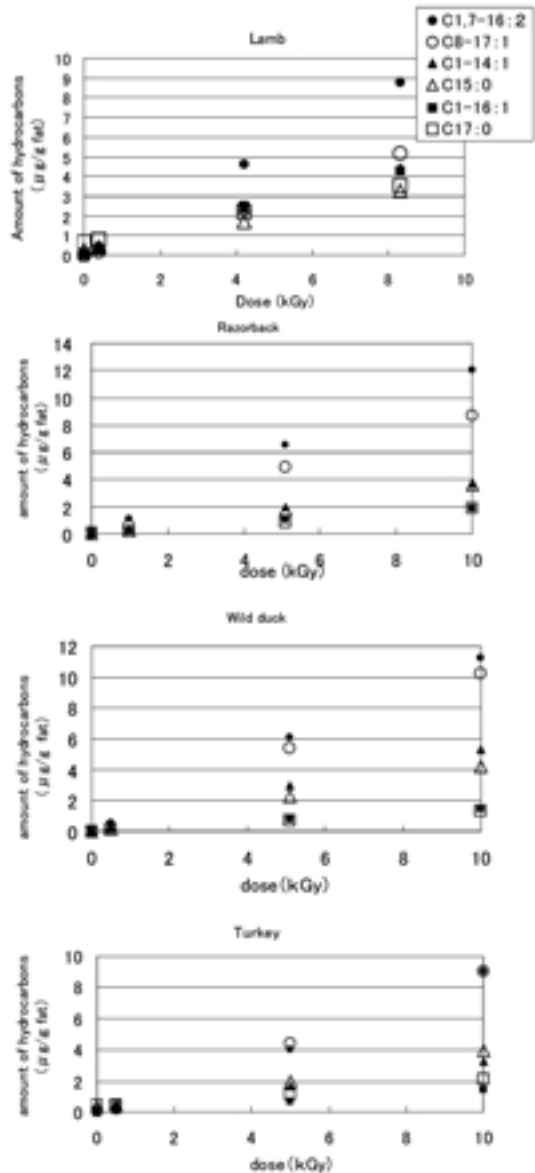


Fig. 2 Relationship between dose of  $\gamma$ -radiation and amount of hydrocarbons.

ン酸由来の  $C_{1:7-16:2}$ 、 $C_{8-17:1}$  が主に生成した。オレイン酸由来の  $C_{1:7-16:2}$ 、 $C_{8-17:1}$ 、パルミチン酸由来の  $C_{1-14:1}$ 、 $C_{15:0}$ 、ステアリン酸由来の  $C_{1-16:1}$ 、 $C_{17:0}$  の生成量は照射線量に比例して生成し、放射線照射生成物と推定された。鶏肉や牛肉と同様にこれらの炭化水素を指標に照射の検知ができる。

Table 1 The amount of hydrocarbons from irradiated meats. ( $\mu\text{g/g fat/kGy}$ )

Hydrocarbon	Lamb	Razorback	Wild duck	Turkey
C <sub>1,7-16:2</sub>	1.06	1.21	1.12	0.89
C <sub>8-17:1</sub>	0.62	0.89	1.04	0.90
C <sub>1-14:1</sub>	0.53	0.37	0.53	0.32
C <sub>15:0</sub>	0.36	0.37	0.43	0.36
C <sub>1-16:1</sub>	0.51	0.19	0.15	0.14
C <sub>17:0</sub>	0.34	0.19	0.13	0.17

文 献

- 1) Morehouse K. M. et al.: Identification of meat treated with ionizing radiation by capillary gas chromatographic determination of radiolytically produced hydrocarbons, *J. Agric. Food Chem.*, **41**(5), 758-763 (1993)
  - 2) 後藤典子 他: 照射鶏肉の炭化水素法及びE S R 法による検知, *食品照射*, **35**, 23-34 (2000)
  - 3) 後藤典子 他: 電子線照射牛挽肉の炭化水素法による検知, *食品照射*, **36**, 13-22 (2001)
  - 4) European Committee for Standardization: BS EN 1784 (2003)
  - 5) Nawar W. W. : Volatiles from food irradiation, *Food Reviews International*, **2**(1), 45-78 (1986)
- (2005年7月22日受理)