

[報 文]

照射食品検知の紙類によるスクリーニング法

後藤典子, 山崎正夫

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)

Screening of irradiated food using ESR measurement of paper

Michiko GOTO and Masao YAMAZAKI

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2-11-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0081 Japan

Summary

As paper has high content of cellulose, sensibility of ESR measurements of paper should be high. We examined stability of ESR signals in irradiated recycled copying paper, and estimated the possibility to utilize ESR measurement of paper for the detection of irradiated food. Cellulose radicals in paper irradiated at 1kGy and stored at 40 °C in water was detected for 20 days. Cellulose radicals in irradiated paper stored at 90 °C in water were more stable than that stored in air. ESR measurements of 50mg paper are simple and easy, so ESR measurement of rapping paper or corrugated box is good screening method for the detection of irradiated food.

Key words: Irradiated food, cellulose, screening method, rapping paper

はじめに

放射線が照射された食品であるか否かについて、当所では依頼試験等を実施している。熱ルミネセンス(TL)法による検知では、照射の有無が判別しやすいが、時間と手間がかかる。電子スピン共鳴(ESR)法で判別できれば比較的簡単であるが、EN規格(1787-2000)に例示されている香辛料などではセルロースの含有量が低く、照射されていても検知できない可能性がある。包装材から照射セルロースに特有なシグナルが検出できる¹⁾との報告がある。ダンボール紙や包装紙などはセルロースの含有量が高く、包装後に照射される製品では、包装材などの紙類をESRで測定することで照射された食品を探し出せる可能性がある。そこで、照射した紙製品に生じる照射セルロースに特有なシグナルについて検討した。

実験方法

ダンボール紙は再生紙を利用しているものが多いが、再生条件によってアルミ箔、繊維が含まれるなど組成が一定でない。そこで、再生紙であるが、品質が均一で、量も確保できるコピー用紙(再生パルプ100%、白色度70%)を用いて、紙類に生じる照射セルロースラジカルについて検討した。

コピー用紙、ダンボール箱の一部を切り取ったものと微結晶セルロース(旭化成製、カラムクロマト用)をそれぞれ10mlの試験管に入れ、当所の60Coガンマ線で照射した。照射したコピー用紙は重量50mg(2cm×約3.7cm)の紙片に切り分け、試料とした。鶏の骨では、照射後1~2週間はシグナル強度がかなり低下すること²⁾が報告されている。そこで、照射13日目から実験を開始した。

照射13日目の紙片をシャーレに入れた蒸留水に浸し(以下、水中と記す)、またはアルミ箔上に置

き(以下, 空气中と記す), 一定温度(40, 90)の恒温槽に入れ一定時間後取り出した。蒸留水中に浸したものは, 取り出したのち, 凍結乾燥した。

紙片を丸めて ESR 試料管(内径: 4mm)に高さか 2cm になるように入れ, 室温で ESR の測定をした。

ESR 装置は日本電子 JES-RE2X を使用し, X バンドで測定した。おもな ESR 測定条件は次の通りであった。磁場: $335 \pm 7.5\text{mT}$, モジュレーション幅: 0.32mT , 時定数: 0.03 秒, 掃引時間: 4 分, マイクロ波出力: 0.4mW 。

実験結果および考察

1. 副ピークによる判別

再生コピー用紙に線を照射すると, 照射セルロースに特有な副ピーク³⁾が主ピークの両側に出現する。しかし, 当所の ESR 測定装置にはマンガンマークが設置されているので, 高磁場側のピークはマークに近く判別しにくい。このため, 低磁場側の

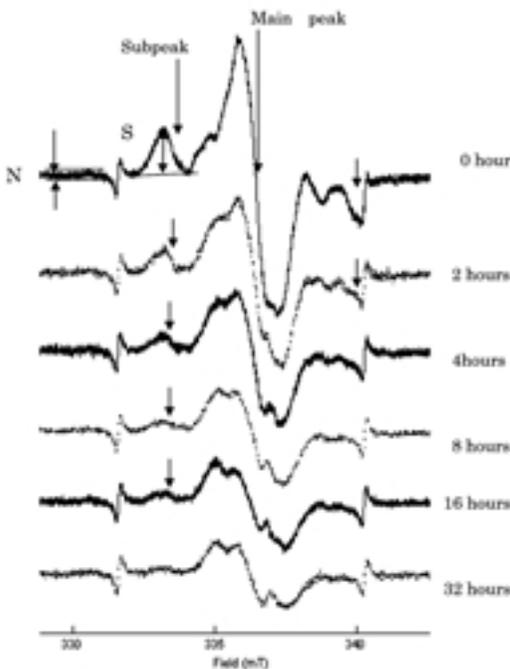


Fig. 1 ESR spectra of irradiated recycled copying paper at 10kGy. It is time from that paper was set in distilled water at 90 .

N: Noise intensity. S: Signal intensity
: Cellulose radical

副ピーク(S)で検討した(Fig.1)。この副ピークは時間の経過とともに減少した。副ピークの判定するために, Fig.1 に示すように, ベースラインのノイズ幅を N, 副ピークの高さを S とし, S/N 比で, 次の 4 段階に分けた結果が Table.1 である。

- : S/N 3
- : 3 > S/N 1
- : 1 > S/N 0.5
- × : 0.5 > S/N

, , は副ピークありと判定した。ガスクロ

Table 1 Classified subpeaks by S/N ratio

*: Recycled copying paper was irradiated 13days after.

: S/N 3, : 3>S/N 1, : 1>S/N 0.5 × : 0.5>S/N

1) storage condition: at 90 in water					
time of storage	0kGy	1.0kGy	2.1kGy	4.2kGy	10kGy
0 hour*	×				
2 hours	×	×			
4 hours	×	×			
8 hours	×	×			
16 hours	×	×	×	×	
32 hours			×	×	×
2) storage condition: at 90 in air					
time of storage	0kGy	1.0kGy	2.1kGy	4.2kGy	10kGy
0 hour*	×				
2 hours	×	×			
4 hours	×	×			
8 hours		×	×	×	
16 hours	×	×	×	×	
32 hours					
3) storage condition: at 40 in water					
time of storage	0kGy	1.0kGy	2.1kGy	4.2kGy	10kGy
0 day*	×				
2 days					
6 days					
10 days					
20 days					
35 days		×			

マトグラムなどピーク幅の狭いシグナルの検出下限はS/N比が3であるが、ESRで測定される副ピークはノイズ幅に比べて非常に幅が広いので、シグナルを検出しやすい。また、S/N比が低くても、積算することによって、S/N比を上げることが出来る。1kGy照射し、40℃で水中に20日間に浸した試料を積算した場合、1回掃引ではS/N比は0.6であったが、8回積算すると1.0なり、副ピークの存在は明確になった。

2. 水中での安定性

Table 1のように、90℃では時間とともに副ピークの判別がつきにくくなった。水中と空気中を比較すると、水中のほうがやや安定であった。40℃で水中に置いた場合、シグナルは徐々に減衰したが、1kGy照射した試料では、20日後でも副ピークの存在を確認できた。

照射した生ブドウの皮⁴⁾や生の果物・野菜⁵⁾のセルロースラジカルを測定した報告があるが、照射コピー用紙に生じるセルロースラジカルは水中でも比較的安定であることが確認された。

3. シグナルの経時変化

照射したトウガラシ⁶⁾やイチゴの種子⁷⁾では、主ピークがチャートに入るような感度の10倍で測定すると副ピークが検出できた。照射したコピー用紙では、主ピークがチャートに入る感度で測定しても副ピークを検出することができた。照射香辛料などと比較すると、副ピークに対して、主ピークの強度は低かった。

主ピークは蒸留水に浸して加熱すると低くなった。しかし、加熱(100℃)によって主ピークは高くなる³⁾と報告されているように、空気中では加熱後シグナル強度が高くなった。副ピークは空気中、水中にかかわらず加熱後シグナル強度が減衰した。

Fig.2-1の試料を室温(空気中)で6ヶ月保存したら、Fig.2-2のように変化した。2.1~10kGyのものは6ヵ月後でも副ピークを検出できた。Fig.3に5kGy照射した結晶性セルロースの経時変化を示すが、10kGy照射したコピー用紙を比較すると、多少日数が異なるが、照射直後、照射半年後はそれぞれ似た形になった。

4. 照射ダンボール箱のESRシグナル

当所にあったダンボール箱の一部を切り取り照射した試料の測定例がFig.4である。Aはメロンの箱

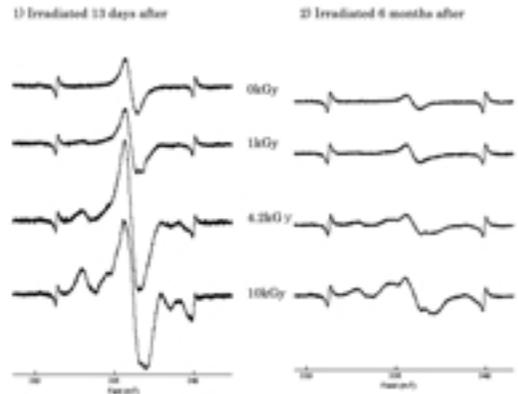


Fig. 2 ESR spectra of irradiated recycled copying paper stored at room temperature.

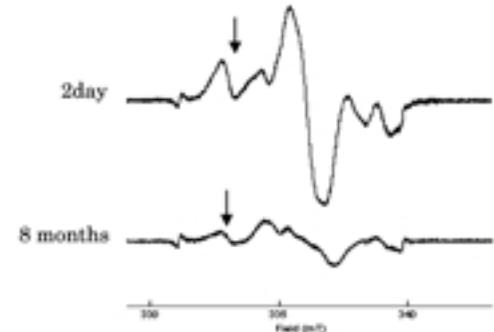


Fig. 3 ESR spectra of irradiated cellulose at 5kGy.
: Cellulose radical

で、Bはフラスコの入っていた箱である。これらをESRで測定したところ、Aでは照射セルロースに特有なシグナルが検出された。しかし、Bでは照射によりシグナルは変化したが、照射セルロースに特有なシグナルは明確に検出できなかった。

「線滅菌済」と表示されたシャーレのダンボール箱の一部を切り取りESRの測定をした。試料Cは製造番号から推定すると、照射後約9年経ていると思われるが、照射セルロースに特有なシグナルが検出された(Fig.5)

古紙からダンボールを製造する工程の一例では、古紙を水中で離解(30~40℃)し、紙に梳き、100℃から130℃へ15秒ほどかけて乾燥させる。

10kGy照射したコピー用紙を水に浸した後、取り出し、水を拭き取り、ペーパータオルの上で、アイ

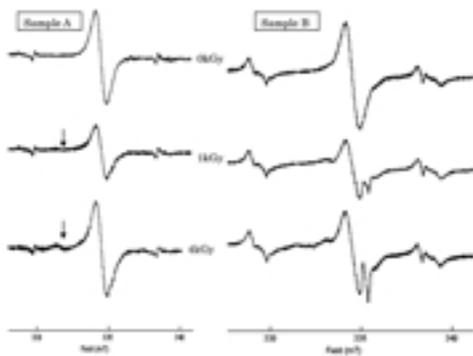


Fig. 4 ESR spectra of corrugated paper measured 7 weeks after irradiation.
: Cellulose radical

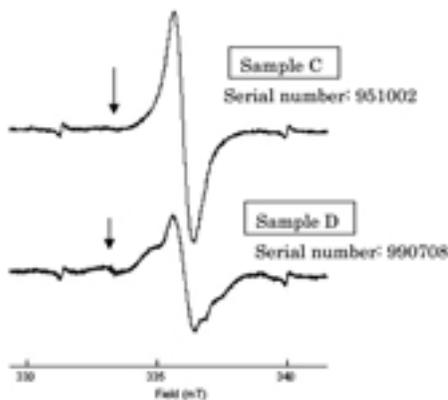


Fig. 5 ESR spectra of -sterilized corrugated box in which there were laboratory dishes, were measured in Dec.2004. Serial number is presumed to be manufacture day.
: Cellulose radical

ロン(温度表示:「低」または「中」)を2分間かけて乾燥させた。S/N比はおおよそ2になったが、副ピークは検出できた。ダンボールを製造する際の乾燥工程を再現するのは困難であるが、アイロンのかけ面の温度は表示「低」では約120、「中」では約160と取り扱い説明書に書かれていた。このことからダンボール製造の乾燥工程で、セルロースラジカルは完全に消失しないと推定される。

また、40で蒸留水に浸したもののラジカルは比較的安定であったので、照射された紙類が再生処理されても、照射に特有なシグナルが検出される可能性がある。しかし、照射された古紙の割合が低けれ

ば、再生したとき照射に特有なセルロースラジカルのシグナルは検出できないと推定される。

まとめ

照射に特有なセルロースラジカルのシグナルは室温で長期間検出でき、冷蔵・冷凍した食品の包装材のように水に濡れることがあっても検出できた。試料として紙片50mgをESR測定管(内径4mm)に入れるのは容易であり、簡便な検査方法である。

このように、包装材などの紙製品をESRで測定することは多数の食品の中から、照射されたものを検出するためのスクリーニング法として有効であると考えられる。

謝辞

レンゴー株式会社の笠原俊則氏に再生紙の製造工程をご教授いただき、感謝いたします。

文献

- 1) Helle N. et al.: Identification of irradiated pasteurized egg products: a combined method to use in routine control, *Z Lebensm-Unters-Forsch A.*, **197(4)**, 321-331 (1993)
- 2) 田辺寛子, 宝月大輔: ESR法による照射鶏肉の線量の推定の条件検討, *東京都立アイソトープ研究所研究報告*, **15**, 35-42 (1998)
- 3) Uchiyama S. et al.: Identification of irradiated spice by electron spin resonance (ESR) spectrometry, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **31(6)**, 499-507 (1990)
- 4) Maloney D. R. et al.: An electron spin resonance study of some gamma-irradiated fruits, *Radiat. Phys. Chem.*, **39(4)**, 309-314 (1992)
- 5) Jesus E. F. O. et al.: Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products, *Applied Radiation and Isotopes*, **52(5)**, 1375-1383 (2000)
- 6) 後藤典子, 田辺寛子: ESR法によるトウガラシの照射検知, *東京都立産業技術研究所研究報告*, **2**, 159-160 (1999)
- 7) 後藤典子, 田辺寛子: 照射セルロースに特有なラジカルのESRピークによる照射イチゴの検知, *食品照射*, **37**, 12-16 (2002)

(2005年7月22日受理)