[総説]

照射食品検知法の現状と新たな展開

関口正之*

(地独) 東京都立産業技術研究センター (〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10)

Current Status of Detection Methods of Irradiated Foods and Recent Information

Sekiguchi Masayuki *

Tokyo Metropolitan Industrial Research Technology Institute, 2-4-10 Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064, Japan

Key words: Irradiated Foods (照射食品), Detection Methods (検知法), Quarantine inspection (検疫検査), European Standards (EN) Test Methods (ヨーロッパ標準試験方法), Self Inspection (自主検査)

1. はじめに

食品が商品として流通するという現実を目を向けると、消費者は生産者でないが故にその価値だけでなく、安全・安心にかかわる情報に重きをおかざるを得ないという立場にある。情報の送り手とその信頼性や伝達の迅速性に注視しながらも、一方で情報に左右されやすいという消費者の感性が、時に風評という二次情報を生むことにも配慮すべきである。消費者へ届けられる食品は、原料の生産から加工・流通の過程で、農薬や殺菌剤の残留、害虫や寄生虫の侵入や病原菌、食中毒菌、腐敗微生物など色々な微生物による汚染のリスクがあり、健康被害を受ける可能性がある。また、保存環境により、鮮度も生産された時点から次第に低下し、最終的には自ら持つ分解酵素や微生物、酸化などの化学的作用により、風味や食感も変化し当初の品質と商品価値は失われる。おいしくて安全・安心な食品は、生産者、製造者の高い意識とともに、適正な生産や衛生に対する管理技術、保存技術、そして適正な情報の開示と表示により支えられている。

近年、環太平洋パートナーシップ協定 (TPP) や

経済連携協定 (EPA) などの国際的な協定が進展しつつあり、SPS (衛生植物検疫) に関するルールも協議されており、様々な食品の国内への流通が増加すると考えられる。食品の品質を維持するための処置、また病原菌などによる健康被害を事前に防ぎ、病害虫の防疫対策などから殺菌、消毒、殺虫などの処理の重要性は高まっている。食品への放射線照射技術も上記のような食品の品質保持や健康被害を防ぐ目的で使用される。国によって許可品目や許容線量、食品表示などに関する法規制が異なるため、輸出国で適法に製造されたものでも、我が国に輸入される場合を含め国際的な流通においては、違法な食品となる可能性がある。製造や輸入を行う食品事業者は、食品の履歴と法規制に充分注意しなければならないし、自主検査の必要性も高まっている。食品の保存や殺菌、芽止めや検疫処理への放射線の照射利用とその法規制などの歴史的な経緯、国際的な状況については、いくつかの総説^{1)~8)}や詳細にまとめられた専門書⁹⁾が出版されており、全体像を理解する上で大変参考となる。

2. 輸入食品の監査指導体制と照射食品の検知

2.1 輸入食品の監査指導体制と照射食品

我が国の輸入食品の検査指導体制は、平成 15 年

*連絡先: sekiguchi.masayuki@iri-tokyo.jp

の「食品衛生に関する監視指導の実施に関する指針（平成 15 年 8 月 29 日）」（厚生労働省告示第 301 号）に基づき厚生労働省が毎年作成する輸入食品監視指導計画に示されている。平成 26 年度については、平成 26 年 3 月 28 日付け食安発 0328 第 1 号に基づき平成 26 年度輸入食品監視指導計画が示された¹⁰⁾。また、平成 20 年には監視指導の一環として輸入加工食品の自主管理に関する指針（ガイドライン）（平成 20 年 6 月 5 日付け食安発第 0605001 号）も示されている¹¹⁾。その考え方は武田の報告¹²⁾に詳しく説明されており、概要は、Table 1 のようなものになる。輸出国での衛生管理や法規制の実態についての情報と、輸入時に輸入者が提出する輸入届出による書類審査、次に輸入品の一定数について実施される検疫所で行うモニタリング検査などの科学的な検査、そして国内流通時には各都道府県が行う収去検査や販売者の自主検査が行われるが、いずれも公定試験方法に基づき実施することが原則であ

る。モニタリング検査や他の行政検査、各自治体が行う収去検査などで不合格となった食品は、その時点で各種の行政措置を受けると共に、検査命令を受け、企業の負担で解除まで長期にわたり検査の実施を強いられる。食品安全に対する企業責任の大きさとともに逸脱した際のペナルティの高さをも自覚しなければ、企業の存続も立ちゆかなくなる。

欧州における食品への放射線照射の基本的な考え方は、香辛料やハーブなどの食品を汚染する微生物或いは微生物の代謝産物が公衆衛生に度々有害な影響を与えてきていること、またそのような微生物による汚染と感染を、有毒な残留生成物を生じるエチレンオキサイド（酸化エチレンガス）などによる燻蒸処理を使用するのではなく、その代替えとして放射線照射が公衆衛生の利益になるという視点に基づいている。この視点は医療機器や医薬品、ラボウェアや包装材料・容器の滅菌における滅菌方法の変遷とも一部共通する点がある。それらの滅菌処理に

Table 1 輸入食品の監視指導体制

[輸入時の検査等]

輸入届出による確認（検疫所）

・輸出国における衛生管理、証明書の発給、輸出前検査等

（輸入時検査体制）

過去の違反事例、輸出国の情報（海外における食品安全情報等）、原料・製造情報を配慮

1. モニタリング検査（国が費用負担、試験結果の判明を待たずに輸入手続き可）
2. 他の行政検査（国が費用負担、初回輸入時の検査、不適格食品等の確認、輸送途中で事故が発生した場合）
（検査結果）
○合 格→輸入可
○不合格^{a)}→回収・廃棄・積み戻し又は食用外用途転用、輸入時検査強化、違反事例の公表等
3. 検査命令（輸入者が費用負担：法違反の可能性が高いと見込まれる輸入食品等）
→登録検査機関で輸入の都度、検査を実施し、適法と判断されるまで輸入手続き不可^{b)}。
4. 自主検査（輸入者が費用負担：初回輸入時や定期的な輸入時に衛生確保義務の観点より実施）

[国内流通時の検査等]

1. 都道府県等監視指導計画に基づく都道府県等の収去検査
2. 販売者等の自主検査

（検査結果）

○合 格→消費者へ供給

○不合格^{a)}→回収・廃棄等、輸入時検査強化、違反事例の公表

- a) 不合格の場合は国内で所定の対応をした他に、輸出国において、再発防止対策（原因究明及び対応する新たな規制、管理体制の整備、検査の強化等）が実施され、二国間協議や必要に応じ現地調査、輸入時検査による再発防止対策の有効性を確認することになる。
- b) 検査命令においても、a) の対応による場合の他、2 年間違反事例がない或いは、1 年間新たな違反事例がなく検査命令の実施件数が 300 件以上ある場合、違反品の食品が輸入される恐れがないと判断し検査命令が解除される。

は、我が国の薬局方で標準法として収載されている加熱滅菌（高圧蒸気滅菌や乾熱滅菌）、酸化エチレンガス滅菌、ろ過滅菌、放射線滅菌（ γ 線照射、電子線照射）、高周波滅菌が使用される¹³⁾。最近では過酸化水素滅菌や過酸化水素低温プラズマ滅菌といった新しい滅菌法も収載されている¹⁴⁾。そこで求められる特性は、①処理後に残留する殺菌剤及び生成する副生物が人体に対する毒性を持たないこと、②プラスチック製のディスポーザブル製品が多いため常温で処理できること、③処理パラメーターが少なく安定した管理ができること、④作業への曝露や環境への負担が少ないことなどである。従来、医療機器滅菌の大半は、処理が穏和で経済的に優れていたことから酸化エチレンガス滅菌が使用されていたが、残留毒性と滅菌作業の被曝、環境への排出規制の強化、処理パラメーターの管理とバリ

ーションへの負担が大きくなったことから、現在では多様な素材から構成されるものや他の方法では材質劣化が大きく代替できない製品に使用する方向にある。殺菌剤の残留を極度に嫌う製品や、残留が大きくかつ除去の困難な製品、吸湿性を持つ粉体やエマルジョン、ゲル、複雑な構造を持ちエチレンオキシドガスや蒸気が浸透しない製品やろ過滅菌で対応できない製品については放射線滅菌（ガンマ線、電子線）の利用が進んでいる。

2.2 照射食品の公定試験法

照射食品を科学的に検査する手段として、欧州共同体（EC）では1996年から2004年にかけて10種類の検査方法をヨーロッパ標準分析法に制定している^{15), 16)}（Table 2）。メンバー国における許可品目と最大許容線量（総平均線量）も欧州共同体官報^{17), 18)}

Table 2 放射線照射食品を検出するための EN 標準分析法¹⁵⁾

方 法	CEN 規格番号	分析対象（線量値：kGy） （限界線量：標準法として妥当性検証済み）
①炭化水素（HC） 脂質の分解生成物	EN1784（1996）、 （2003改訂）	鶏肉（0.5）、豚肉（0.5）、牛肉（0.5）、アボガド（0.3）、マンゴ（0.3）、パパイア（0.3）、カマンベールチーズ（0.5）
②2-アルキルシクロブタノン（2-ACB） 脂質の特定の分解生成物（DCB, TCB）	EN1785（1996）、 （2003改訂）	鶏肉（0.5）、豚肉（0.5）、液体全卵（1）、カマンベールチーズ（1）、サケ（1）
③骨の ESR 測定 ラジカルの検出	EN1786（1996）	鶏肉（0.5）、肉（0.5）、魚、（マス）（0.5）、カエルの足（0.5）
④セルロースの ESR 測定 ラジカルの検出	EN1787（1996）、 （2000改訂）	パプリカ粉末（5）、ピスタチオナッツの殻（2）、イチゴ（1.5）
⑤糖結晶の ESR 測定 ラジカルの検出	EN13708（2001）	乾燥パパイア（3）、乾燥マンゴ（3）、乾燥イチジク（3）、干しブドウ（3）
⑥熱ルミネッセンス測定（TL） 鉱物質の電荷トラップ	EN1788（1996）、 （2001改訂）	ハーブ・スパイス類（6）、エビ（1）、貝類（0.5）、生鮮（1）及び乾燥野菜果物（8）、バレイショ（0.05）
⑦光励起ルミネッセンス測定（PSL） 鉱物質の電荷トラップ（スクリーニング）	EN13751（2002） （2009改訂）	ハーブ・スパイス類（10）、貝類（0.5）
⑧ DEFT/APC 直接フィルター蛍光顕微観察と好氣的平板カウ ントで得た微生物数の比較（スクリーニング）	EN13783（2001）	ハーブ・スパイス類（5）
⑨ DNA コメットアッセイ DNA の損傷（スクリーニング）	EN13784（2001）	鶏肉（1）、豚肉（1）、植物細胞（種子類）（1）
⑩ LAL/GNB 法 エンドトキシン測定とグラム陰性菌数の比較 （スクリーニング）	EN14569（2004）	鶏肉

に示されており、タマネギやニンニク、シャロットへの75Gy（フランス）から香辛料やハーブ、野菜調味料（メンバー国）、ミルク製品に使用する穀類の胚芽及びフレーク、乾燥血液、血清、それらの凝固物への10kGy（ベルギー、チェコ、フランス）に及ぶ。我が国では、馬鈴薯の芽止め処理のため、150Gyを超えない γ 線の照射のみが認められている。照射食品の公的な検知法は、厚生労働省の厚生労働科学研究補助金により平成17年から23年にかけて国立医薬品食品衛生研究所が主体となり「放射線照射食品の検知技術に関する研究」、「電子スピン共鳴法による放射線照射食品の検知法の開発に関する研究」を実施し、平成19年7月6日に食安発第0706002号¹⁹⁾で熱ルミネッセンス（TL）試験法を公定試験法として検疫検査に適用する道を開いた。しかし、ヨーロッパ標準試験法となっているTL法（EN1788）とは手順や判定など試験の多くの部分で異なる内容となっており、いくつかの課題も提起された^{20), 21)}。

その後、食安発第1213002号（H19.12.13）、食安発第0529004号（H20.5.29）、食安発第0812002号（H20.8.12）、食安発第1211002号（H20.12.11）、食安発第0630002号（H21.6.30）、食安発第0807第2号（H21.8.7）と、試験方法や判定規準の変更及び試験可能な食品を順次追加するために改正を重ね

た。食安発第0330第3号（H22.3.30）では新たにアルキルシクロブタノン法が追加され、最新の通知である食安発第0910第2号（H24.9.10）では電子スピン共鳴法（骨及び結晶性の糖）が加わりEN規格に照らし合わせると4つの検知法が公定試験法となっている²²⁾。

その対象となる食品をTable 3に示す。

2.3 照射食品検知法と利用の実態

放射線照射される食品類は多種にわたるが、欧州では2012年に照射された食品は全体で7972tであり、その内の91%がベルギー（64.7%）、オランダ（18.5%）、フランス（7.7%）の三か国によって占められている。照射された食品もカエルの足（36%）、家禽肉（35%）、乾燥アロマハーブ（15%）の三種類が大半を占める。重量当たりの割合なので、乾燥アロマハーブ類の処理容量は大きいと考えられる²³⁾。

2000年以降の照射される食品の量は、Fig. 1に示すように当初20,000tを超えていたが、食品表示や照射施設のライセンスの強化、違反品の摘発が影響して2006年以降落ち込み、その後はほぼ7,000t内外を推移している。また、この間EUで1年間に検査される検体数は5,000～7,000であり、そのうち検査に不合格（放射線照射の表示が不適切または照射許可品目外）となり違法判定を受けたもの及び

Table 3 我が国の放射線照射食品検知法と対象となる食品（食安発第0910第2号（H24.9.10）より抜粋）²²⁾

I. アルキルシクロブタノン法

・脂肪を抽出可能な食品（牛肉、豚肉、鶏肉、鮭、カマンベールチーズ等）

II. 熱ルミネッセンス（TL）試験法

ケイ酸塩鉱物が分離可能な食品

農産物（香辛料、野菜類、果実類及び茶等）及び水産物（あさり、えび及びしゃこ）^{注1)}

注1) 厚生労働科学研究事業において、黒胡椒、ウコン、オレガノ、パプリカ、赤唐辛子、フェネグリーク、クミン、セロリシード、オールスパイス、黒胡麻、コリアンダー、生姜、カシア、バセリシード、ローレル、わさび、シナモン、ニンニク、ガジュツ、白胡椒、アニスシード、クローブ、スターアニス、セージ、タイム、タラゴン、フェンネル、ミント、マジョラム、えんどう豆*、しいたけ、だいこん、ケール*、マカ*、大麦若葉*、白菜*、野沢菜*、小松菜*、シソ*、にら*、キャベツ*、ごぼう*、たまねぎ、ねぎ、ほうれんそう、レタス*、れんこん*、りんご*、いちご*、ウーロン茶、プーアル茶、麦茶、ドクダミ茶、あさり、えび及びしゃこ（*乾燥のみ、+生鮮のみ）から試験に必要な量の鉱物が得られることが確認されている。ただし、検体の状態によっては本検知法が適用できない場合もある。

III. 電子スピン共鳴（ESR）法

放射線照射（以下、照射）によりラジカルを生成する食品

貝殻及び結晶性の糖を含む食品^{注2)}

注2) 貝殻付の貝（ハマグリ及びアサリ）、糖結晶を含む乾燥果実（マンゴー、パイナップル、パパイヤ）について本試験法の適用が確認できている。

検査で判定不能とされるもの割合は、それぞれ約1.4～4%及び1.6%を超えない範囲を変動している (Table 4)。

使用される検査方法の適用頻度をまとめてみると、Fig. 2のように熱ルミネッセンス法 (EN1788)、光刺激ルミネッセンス法 (EN13751)、電子スピン共鳴法 (EN1787:セルロース対象) や電子スピン共鳴法 (EN1786:骨を対象) を併用、或いは単独で使用する事例が多い。これらの方法は、①判定の信頼性が高い、②簡便で低コストで実施できる、③測定が短時間でできる、④測定対象が広いなどの特性のいくつかを持っており、併用することで判定の

Fig. 1 EU メンバー国において年間に放射線照射される食品の処理量の変遷

信頼性と検査の効率が高まる。

検査品目毎に用いられた放射線照射食品の検知法と判定結果の関係 (Table 5) を調べた結果、アロマハーブ、スパイスと野菜の調味料 (乾燥)、栄養補助食品、ソース及びスープ (乾燥) やその他で違法な照射食品が多く、また先述の EN1788, EN13751, EN1786, EN1787 の検査法が使用されているのがわかる。また、甲殻類や肉やその製品にお

Fig. 2 EU メンバー国で放射能照射食品の検査に用いられた方法 (2012 年)²³⁾

Table 4 EU メンバー国で放射線照射食品の検査を行った総検体数と違法及び判定不能とされた検体数の推移

検査年	総検体数	違法判定数	割合 (%)	判定不能数	割合 (%)
2000Sep-2001Dec	6,748	97	1.4	—	—
2002	5,031	137	2.7	21	0.42
2003	5,663	193	3.5	25	0.44
2004	7,169	279	3.9	—	—
2005	7,005	281	4.0	101	1.44
2006	6,386	203	3.3	42	0.66
2007	6,463	203	3.14	84	1.3
2008	6,220	142	2.28	74	1.19
2009	6,265	127	2.03	93	1.48
2010	6,244	144	2.3	48	0.77
2011	5,397	105	2.0	60	1.11
2012	5,182	123	2.4	80	1.54

*違法判定された検体には、放射線照射の表示が不適正或いは照射認可外の照射品が含まれる。

Table 5 EU メンバー国で検査品目毎に使用した放射線照射食品検知法と判定結果の関係 (2012 年) の抜粋²³⁾

検査品目	検査国	検査方法	検体総数	適法	判定不能	違法
アロマハーブ、スパイスと野菜の調味料 (乾燥)	ドイツ	EN1788; EN13751; EN1787	1304	1285	15	4
	ルーマニア	EN1788; EN13751	69	68	0	1
	フィンランド	EN1788 for confirmation; EN13751	130	119	3	8
	英国	EN1788; EN13751	164	156	5	3
栄養補助食品	ベルギー	EN1788	18	14	2	2
	リトアニア	EN13783	33	13	0	20
	フィンランド	EN1788 for confirmation; EN13751	48	35	0	13
	ドイツ	EN1786	108	97	9	2
	イタリア	EN1788; EN1785; EN13784; EN13751; EN1786	12	9	1	2
	ラトビア	EN1788	11	6	0	5
	オランダ	EN1788; EN13751	61	52	0	9
	ポルトガル	EN13751	20	18	0	2
	英国	EN1788; EN13751	30	26	3	1
	ポーランド	EN1788	3	1	0	2
特定の栄養用途のための食品	フィンランド	EN1788 for confirmation; EN13751	6	4	0	2
	ブルガリア	EN1788; EN13751; EN1787	10	8	0	2
ハーブ茶及びインフュージョン (浸出物)	フィンランド	EN1788 for confirmation; EN13751	13	11	1	1
	ドイツ	EN1784; EN1786	84	83	0	1
ソース及びスープ (乾燥) その他	フランス	EN1788	8	4	1	3
	オーストリア	EN1788; EN13751	26	24	0	2
	英国	EN1788; EN13751	29	21	1	7
	フィンランド	EN1788 for confirmation; EN13751	33	26	0	7
	オランダ	EN1788; EN13751	59	57	0	2
甲殻類、貝類、ムール貝等と他の水生動物 (軟体動物等) (製品を含む)	ドイツ	EN1788; EN13751	86	83	1	2
	ベルギー	EN1788	20	16	3	1
魚及び魚製品	ドイツ	EN1788; EN13751; EN1786	124	121	0	3
カエルの足	ポーランド	EN1786	3	1	0	2
	イタリア	EN13751	9	4	0	5
料理及び惣菜 (調理済み)	ドイツ	EN1788; EN13751; EN1787	67	64	1	2
果実 (乾燥)	ドイツ	EN1788; ASU § 64 LFGB L12.01-1 (ESR); EN13751	65	63	1	1
インスタント麺	英国	EN1788; EN13751	51	40	4	7
	ポーランド	EN1784 or EN1786	11	11	0	0
肉類 (含む肉製品)	ドイツ	EN1788; EN13751; EN1786	132	132	0	0
	オーストリア	EN1786	62	62	0	0
	イタリア	EN13783; EN13751; EN1787	67	67	0	0
	スロバキア	EN1784 or/and EN1788	22	22	0	0
チーズ、ナッツ類	スロバキア	EN1784 or/and EN1788	22	22	0	0
豆類、オイルシード、ナッツ	ドイツ	EN1784	15	15	0	0

いてもこれらの方法が使用され、脂質の放射線による分解生成物を検出する EN1784 は、チーズ、ナッツ、豆類、一部の国で肉を対象として使用されているに過ぎない。脂質の放射線により生成する 2-アルキルシクロブタノン類を検出する EN1785 の適用例は少ない。このことは、分析に係る技術的な煩雑さと労力、人材を必要とし、時間や費用のかかることが背景にある。

一方、我が国の公定検知法は TL 法、アルキルシクロブタノン法、電子スピン共鳴法（骨及び結晶性の糖）の 4 種類であり、それぞれ EN1788, EN1785, EN1786, EN13708 に対応するものである。国内において、公定試験法が公示されてからの輸入食品監視指導計画に基づく監視指導結果（モニタリング検査の検査実施数と違法食品の件数）を編集し

たものを Table 6 に示す。年度により差異はあるが、農産加工品食品において違反品が認められるケースが多い。違反品が検出される割合は平成 21 年度が 2.2% であった以降、最近では 1% を超えない状況にある。輸入時のモニタリング検査だけでなく、国内流通品の都道府県での収去食品の検査や自主検査などで違反が認められた食品や輸入の恐れがあった食品類を Table 7 に示す。香辛料や健康食品が大半を占めており、輸出国では中国が多くを占めるが、バングラディシュやブラジル、チリ、タイ、インド、ドイツの他、米国や英国なども含まれる。

以上、我が国と EU における放射線照射食品の検査方法とその実情を比較した。スクリーニング法としての光刺激ルミネッセンス法（EN13751）、セルロースを対象とした電子スピン共鳴法（EN1787）

Table 6 輸入食品監視指導計画に基づく放射線照射食品の監視指導結果（モニタリング実施状況）

品 目	H20	H21	H22	H23	H24	H25 *
畜産食品 (牛肉, 豚肉, 鶏肉, 馬肉, その他食鳥肉等)	—	—	0/14	0/16	0/31	0/23
畜産加工食品 (ナチュラルチーズ, 食肉製品, アイスクリーム, 冷凍食品 (肉類) 等)	—	—	—	—	—	—
水産食品 (二枚貝, 魚類, 甲殻類 (エビ, カニ))	—	—	0/7	0/8	0/27	0/20
水産加工食品 (魚類加工品, 冷凍食品, 魚介類卵加工品等)	—	2/5	0/3	0/6	0/9	0/3
農産食品 (野菜, 果実, 麦類, とうもろこし, 豆類, 落花生, ナッツ類, 種実類等)	0/6	0/26	0/19	0/17	0/142	0/94
農産加工食品 (冷凍食品, 野菜・果実加工品, 香辛料, 即席めん類等)	8/420	4/239	3/235	1/344	1/406	0/240
その他の食料品 (健康食品, スープ類, 調味料, 菓子類, 食用油脂, 冷凍食品等)	0/7	0/1	0/3	0/2	0/2	0
検査検体数	433	271	281	393	617	380

* H25 年度は中間検査状況

** 表中分子は、違反食品件数、分母は検査検体数を示す。

(出典：http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/kanshi/index.html)

Table 7 輸入時モニタリング検査、国内流通品の検査で放射線照射による違反とされた食品及び海外情報に基づき検査が強化された食品（平成 19 年 7 月以降）

大麦若葉粉末, 乾燥コリアンダー, 乾燥クミン, 乾燥ミント, 乾燥大根葉, 乾燥ペパーミント, 乾燥唐辛子, 乾燥シイタケ, ウーロン茶, 乾燥ネギ, 黒胡椒, 乾燥ケール粉末, 茶, ガラムマサラ, マカ, パプリカ, 冷凍ボイルシャコ, イギリス産ビスケット, 発酵抽出物 (イソフラボン)
--

を他の方法と併用することで効果的な試験を実施している。国内でも、厚生労働科学研究費補助金により「セルロースを含む食品への電子スピン共鳴法の適用」などの研究が平成 20～21 年、23 年^{24)～26)}と実施され、検知法として一定の有効性が認められていたが、公定試験法として取り上げられなかったのは残念である。

3 照射食品検知法の開発と今後の展望

放射線照射食品を試験するための公定試験法は、測定限界や誤判定に繋がる要因を検証するため、国際的なコラボ試験などを通して測定者や装置の種類、試験環境による判定への影響を把握した上で、測定に関わる作業や判定、校正など標準化のための方法を規格化し作成される。そして、対象食品の範囲や判定の確実性に関するファクターを理解した上で適用することになる。食品や食品原料などは非常に多岐にわたり、放射線照射により食品中に生じる物理的、化学的、生化学的、生物学的変化が放射線照射で必ずしも特異的に生じるものでない場合には、判定の閾値の設定ができるものかどうかの検討も必要であるし、本来的に変化が小さく、また照射後の環境や処理により検出限界以下となる場合には、一つの方法で判定できないことがある。検知法は、現在 EN 規格の 10 種類の標準試験法が制定される以前より、他にもいくつかの方法が検討されていた。その中には有望とされた方法もあり、一方で、その当時の分析技術や分析機器では検知法として十分な能力を示し得なかったものも含まれている。さらに、現在使用されている標準試験法についても、いくつかの短所（前処理が煩雑で高コスト、検査に長時間を要する、オンサイトでの実施が困難など）を持つが故に、改善への試みが多数行われている。

この間に研究されてきた照射食品検知法については、数々のレビューや成書として発表されており、開発期から実用化への経緯、そして技術の蓄積や装置の刷新に伴う新たな試験方法の開発の流れを理解する上で役立つ^{27)～37)}。

3.1 照射食品検知法の開発と課題

企業の自主検査では、通常の食品の分析をしている機器、手法を応用でき、経済性に優れたもの、或いは新たな品質管理に有用なものがルーチンの試

験の中で採用されるであろう。その意味では、生物学的方法である DEFT/APC 法 (EN13751) や LAL/GNB 法 (EN14569) などは日常の食品衛生管理における微生物測定の延長でできる方法であり、技術、コスト、分析時間と言った点でも同等な負担の範囲にある。通常管理基準の微生物数に比べ異常に少ないデータが得られた場合は、何らかの殺菌処理が行われたと推定し照射の可能性を疑うという事例が多かった。上記の標準試験法は、基本的に好気性微生物やグラム陰性菌の生菌数と(生菌+死菌)を代表する指標の比を求め基準化することにより判定の規格化を行っており、客観的に殺菌処理の可能性を示し、(生菌+死菌)と言う指標は、製造工程での衛生的管理状況を推定する上で役立つ。

同様に、アルキルシクロブタノン (ACB) 法についても、食品中の残留農薬などの化学分析を行っている企業にとっては、それほど負担なく自社内で実施できるという点对対応しやすいものと思われる。

現在、公定試験法にはなっていないが過去から研究されてきた方法や現在も開発中の方法と、対象食品の例を Table 8 に示す。

この表には記載していないが、他にも化学発光法、ミトコンドリア DNA の測定などがある。

化学発光法は、照射で生じた食品中の過酸化水素や有機過酸化物をルミノール試薬と反応させ、生じる発光を測定するもので、迅速・簡便、低コストという特徴を持つため、ドイツでは標準試験法として一部の香辛料を対象に使用されていたが、加熱処理など他の処理によっても過酸化水素などが生成し、水分や既存の過酸化水素による影響を受け再現性に課題があった。また、DNA コメットアッセイ (EN13784:2001) は標準試験法となっているが、DNA の放射線による分解から照射の有無を調べる方法として、細胞内のミトコンドリア DNA の切断による変化 (DNA のスーパーコイルが環状 DNA や直鎖 DNA へ) を電気泳動で調べる方法が提案された。細胞内の酵素による影響を受けないという利点はあったが、DNA の抽出が煩雑で時間のかかることから、現在では使用されていない。

ガス分析は、ヘッドスペース法によるガスクロマトグラフィにより、水素や一酸化炭素の検出やガスセンサー (複数を含む) を検出器に利用する方法が研究された^{38)～40)}。また、主に蛋白質の分解により

Table 8 照射食品の標準試験法ではないが、過去に研究された方法及び現在も検証中の方法の例

方法	原理及び特徴	対象食品	参考文献
ガス分析（ガスクロ又はガスセンサー）	照射により生成する分解ガス類を検出 ・簡便、迅速、低コスト ・微生物汚染による疑陽性に注意	凍結肉及び家禽肉（CO） 胡椒（H2） 凍結エビ、卵殻、凍結鶏肉（H2）	Furuta (1992) ³⁸⁾ Dohmaru (1989) ³⁹⁾ Hitchcock (2000) ⁴⁰⁾
パルス炎光光度検出器（PFP）による分析	分解生成物（有機硫黄化合物）の検出 ・高感度、選択的、再現性のある方法	肉類 七面鳥胸肉	Amirav (1995) ⁴¹⁾ Fan (2002) ⁴²⁾
E-Nose 分析（高速ガスクロと半導体検出システム）及びパターン認識システムの利用	照射により生じる揮発性化合物を高速で分離し、複数の半導体（SAW）センサーで検出しその応答をパターン化して判別 ・揮発性化合物プロファイル分析 ・高感度、簡便、低コスト、迅速	トマト、 アンチョビソース 粉末赤唐辛子 豚ひき肉 エリンギ（主成分分析導入） パプリカ、黒胡椒、赤唐辛子、 シナモン	Winquist (1995) ⁴³⁾ Kim et al. (2004) ⁴⁴⁾ Lee et al. (2005) ⁴⁵⁾ Kim et al. (2008) ⁴⁶⁾ Akram et al. (2012) ⁴⁷⁾ Ahn (2013) ⁴⁸⁾
α-チロシン法	肉類等の蛋白質中の芳香族アミノ酸がヒドロキシラジカルと反応して生成するα-チロシンを分析する ・非照射品にも存在する	肉類及び甲殻類 鶏肉 冷凍エビ 骨付き鶏肉	Karam (1988) ⁴⁹⁾ Meier (1990) ⁵⁰⁾ 及川 (2001) ⁵¹⁾ Miyahara (2002) ⁵²⁾
インピーダンス法	細胞膜やそのイオン透過性の変化を電気インピーダンスとして測定 ・簡便、迅速、低コスト	ジャガイモ	Hayashi (1983) ⁵³⁾
粘度法	澱粉質が放射線で分解し溶解状態での粘度が低下する性質を利用 ・簡便、迅速、低コスト ・熱処理は影響を与える ・ESR 又は TL 法で再検証が必要	香辛料 胡椒（pH13.8 で識別良好） 米（迅速分析法）	Glidewell (1993) ⁵⁴⁾ Hayashi (1996) ⁵⁵⁾ Shufang (2013) ⁵⁶⁾
胚培養法	・種子などの発根、発芽が放射線照射により抑制される性質を利用 ・簡便、迅速、低コスト、特殊な機器を要しない、低線量照射の検出が可能	柑橘類、リンゴ、米、麦、 玉葱、シャロット スイカ、メロン、パパイヤ 麦、大豆、ひよこ豆、黒目豆	Kawamura (1996) ⁵⁷⁾ Selvan (1999) ⁵⁸⁾ Marin-Huachaca (2004) ⁵⁹⁾ Khawar (2010) ⁶⁰⁾
蛋白質の免疫学的検出（免疫プロット法）	抗体と卵白蛋白の免疫反応の減少を評価 ・簡便、迅速、低コスト、高選択性	鶏卵	Kume (1994) ⁶¹⁾
修飾 DNA 塩基の免疫学的検出（ELISA 法）	照射された DNA が水分子との反応等で生成する修飾された核酸塩基を抗体で検出 ・簡便、迅速、高選択性 ・微量分析で汎用性の高い技術 ・抗体試薬の入手とその安定性に注意	エビ（ジヒドロチミジン） 動物、細菌（8-ヒドロキシ-2-デオキグアノシン） 牛肉、豚肉、鶏肉（同上）	Tyerman (1998) ⁶²⁾ Alam (2006) ⁶³⁾ Kikuchi (2007) ⁶⁴⁾
アルキルシクロブタン類の免疫学的検出（ELISA 法）	・高感度、高選択性、低コスト ・高い作業能力、微量分析 ・抗体試薬の入手とその安定性に注意	鶏肉（2-ACB） 牛挽肉（2-DCB）	Elliott (1995) ⁶⁵⁾ Zhao (2013) ⁶⁶⁾
赤外分光法 FT-IR, FT-Raman 及び 2D-IR 分光法	多波長同時分析 （放射線照射による影響を受ける波長領域の選択を多数選択しその変化を統計解析を実施） ・多成分系での解析に有効（2D-IR）	澱粉（トウモロコシ、麦、馬鈴薯等） 米 牛肉 スピリリナ（2D-IR 分光法） 粉ミルク	Kizil (2002) ⁶⁷⁾ Shao (2011) ⁶⁸⁾ Badr (2012) ⁶⁹⁾ Liu (2013) ⁷⁰⁾ Kong (2013) ⁷¹⁾
¹ H-NMR 分光法 （2D DOSY 法）	照射による脂質のトリグリセライド中の不飽和及び飽和脂肪酸量の比や脂質の減少等 を検出 ・多成分系での解析に有効（2D DOSY）	肉類 大豆 セサミシード	Stefanova (2011) ⁷²⁾ Zoumpoulakis (2012) ⁷³⁾ Ribeiroa (2014) ⁷⁴⁾

生成した照射臭の原因となる有機硫黄化合物（ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドなど）を、パルス型炎光光度検出器（PFP）を組み合わせたガスクロマトグラフで検出するシステムも検討された^{41), 42)}。現在では、食品の品質管理にも使用される揮発性物質をより高感度、迅速性、経済的に分析できる高速ガスクロマトグラムに複数の特殊なセンサ、相関解析ソフトを組み合わせた E-Nose による研究がいくつか報告されており、新たなスクリーニング法として注目される^{43) ~ 48)}。

また、蛋白質が照射された場合に生じる α -チロシンについても、照射で特異的に生じる物質として一時盛んに研究されたが、未照射の食品にも存在することが確認された後は研究が減少した^{49) ~ 52)}。

インピーダンス法⁵³⁾や粘度法^{54) ~ 56)}、胚培養法^{57) ~ 60)}については、保存環境や熱処理の有無などによる影響を受ける可能性と再現性に課題はあるが、低線量の評価ができ、簡便かつ特殊な機器を要しないので、限定した対象食品に対し適正な試験手順で実施するならば、企業の自主検査として有用性がある。

また、従来から免疫反応の特異性を利用し照射した食品中に生成するマーカー物質を検知する方法は色々と検討されてきた。従来、食品メーカーではアレルゲンとなる蛋白質の検出に免疫学的な試験法を使用しており、企業自ら検知法として特許を取得している例もある。食品に特殊な蛋白質が放射線照射により変質し免疫反応が低下するという性質を免疫プロット法などで放射線照射の検知に利用する方法も研究されてきた⁶¹⁾。

その他、DNA の塩基の酸化或いは OH ラジカルとの反応で生成した化合物^{62) ~ 64)}や、脂質の脂肪酸から生じる 2-アルキルシクロブタノン類を ELISA 法で検出する方法が報告されている^{65), 66)}。特異性を持ち、高感度で簡便、低コスト、迅速に分析ができることから、前処理条件や測定精度、安定性の検討を進め対象品目の拡大が望まれる。2-アルキルシクロブタノン類の検知に関しては、公定試験法 (EN1785) との比較研究により実用化の方向性が見出されれば有用である。

最近再び研究が進められているものとして、赤外分光測定^{67) ~ 71)}や $^1\text{H-NMR}$ 分光法^{72) ~ 74)}がある。測定機器の性能の向上と新しい解析ソフトの開発により、多様な食品の照射履歴を検知できる可能性

がある。2D-IR 分光法や $^1\text{H-NMR}$ 分光法 (Diffusion Ordered Spectroscopy: 2D-DOSY 法) はまだ研究の緒についたばかりであり、またその測定原理も複雑である。しかし、多成分物系の評価に有効とされ、照射食品の検知に優れ、一般的な使用ができるならば、現在多用される TL 法や PSL 法、ESR 法で判定できない事例への適用が期待される。

3.2 照射食品検知法の実用上の制約と改良へむけての研究

当センターで現在対応している試験は、TL 法、PSL 法、ESR 法である。輸入食品に関して違反品の多くは、香辛料、ハーブ、食品原料、健康食品であり、その種類、形状、性質は非常に多様で、EN の標準試験方法や、国内の厚生労働省の通知法が規定する前処理法では適正な判定ができない、或いは検出感度が低下し、誤判定を生じる可能性がある。また、検知法の適用範囲を拡大する意味においても、今までに分析経験のない食品試料の分析は、より良い方法を模索していく上で重要である。

TL 法や PSL 法は確立した方法であるが、食品の成分の特異的な変化を測定しているものでないことに留意する必要がある。農産品など生産時に付着し、また加工過程で環境から汚染したダストに含まれる鉱物質に生じた電荷トラップを、熱或いは近赤外光による刺激により発光として計測している。これらの照射による痕跡は、時間と共に、またその後の加熱処理や光による曝露によって消失していく。一方で、平滑な表面を持ち鉱物質が付着しにくい食品や、洗浄やカット処理により汚れを除去したもの、抽出やろ過、遠心分離などによる精製処理や異物除去処理を受けたもの、鉱物質が食品成分にコート或いは吸着され有機物との分離が難しいものでは、測定に有効な鉱物質が極端に少なくなり、実用的な試料量での分析が困難となる。このような場合、前処理法を工夫し、検出原理の異なる方法を併用することにより活路が見いだせる場合がある。

例えば、魚を原料とする粉末状の乾燥調味料などでは、鉱物質が非常に少なく、TL 測定時に塩酸還流処理による蛋白質の加水分解処理を行っても十分に分解されない。このまま TL 測定を行うと、未分解の蛋白質と骨成分の混入により、未照射にもかかわらず 150 ~ 250℃ の温度範囲に発光ピークを認め

る場合がある（偽陽性）。そのため、塩酸還流処理後に比重液分離することによって微量の鉍物が回収できる（国内通知法⁷⁵⁾。しかし、この処理は高温での処理のため TL 強度の低下も生じる。その代替えとしては、高濃度のアルカリ溶液で蛋白質を溶融して除去する方法が有望である⁷⁶⁾。肉骨粉の識別法⁷⁷⁾や BSE 異常プリオンの不活化処理⁷⁸⁾に使用されるアルカリ処理にも似たものである。筆者も、骨と蛋白質が混合した粉末状の試料を 2.3Mol/L の水酸化ナトリウム溶液で振とう処理（70℃, 30 分間）することで、酸加水分解より良好に鉍物を回収できること、またメッシュろ過の残渣（骨成分が多い）を回収し、ESR 測定も可能であることを確認している。

貝類の照射履歴については、剥き身の場合、貝の腸管や貝全体から鉍物質を切開や洗浄などの方法により鉍物質を回収して TL 測定するのが確実であるが、貝殻で判別できれば選択肢が広がる。貝殻の場合、粉砕試料を直接 TL 測定することでも一部の種類は判定可能であるが、貝殻内部に取り込まれた微量の鉍物質を高濃度の塩酸で溶かして回収し測定した報告があり、有用な情報である⁷⁹⁾。

ESR 法を併用することにより、照射履歴の判別に多くの情報が得られる事例として、健康食品に使用される食品添加物の有機酸カルシウム塩⁸⁰⁾と複数の成分からなるグルコサミン錠剤⁸¹⁾がある。

有機酸カルシウムは、天然の炭酸カルシウムに発酵法で製造した有機酸を反応させて合成する。鉍山から産出される天然炭酸カルシウムには、歴史年代が非常に古く自然放射線を長期間曝露されたものがある。その中に含まれる鉍物質は、PSL 法で積算発光量の閾値（5,000 カウント）を超え、TL 法で glow1 の発光ピーク温度が 250℃ 近辺という照射品のような結果を与える。このような炭酸カルシウムから合成される種々の有機酸カルシウム塩も、製造の過程で自然放射線が曝露した特殊な鉍物質を受け取り、自らも TL 法や PSL 法で照射されたものと判定される。このような場合、PSL 法では、1kGy の放射線を再照射し、校正 PSL を測定してスクリーニング PSL/校正 PSL の比を取ることによって未照射の可能性を判定できるが、TL 法では、TL 比が 0.1 以下であっても製品に照射品が混合していると判定される。炭酸カルシウムと一部の有機酸カルシウム

については、照射品の ESR 測定が可能であり、そのシグナルが安定であるので、TL 法や PSL 法で判定の難しいケースでも適正な評価が可能になる。また、TL 法や PSL 法で評価できない有機酸も、結晶性であるものは比較的安定に ESR 測定が可能である。グルコサミン錠剤の場合は、錠剤を構成する成分は、グルコサミン塩酸塩やセルロース（結晶性）、そして酸化ケイ素や微量のヒアルロン酸などである。

錠剤から回収できる鉍物質は、メーカーにより大きく異なり、原料の異物管理ができていたものでは鉍物質が少なく、TL 法及び PSL 法での分析が難しい。ESR 法によりグルコサミン塩酸塩（50% w/w 程度含むもの）を測定した場合、純正試薬と比較しても、照射されて生じるラジカルの ESR シグナルは類似しており、ほぼ同等の g 値を与える。

また、照射後 2 週間程度の間にスペクトルの波形に変化を生じるが、このことは照射後の経過時間を推定する指標にもなる。

スペクトルも、純正試薬とほぼ同等のスペクトルを与えることから、未照射品との判別は容易である。さらにまた、賦形剤として使用されるセルロースも、結晶性が高く吸湿性が少ないものは、少なくとも一ヶ月以上照射に特徴的なシグナルが観察された。

このように、TL 法、PSL 法に ESR 法を併用することで、より多くの情報を得られる。公定試験法で ESR 法の対象となっている食品は、現状ではまだ限られた品目であるが、健康食品の原料や添加物などの中には、照射後安定した特徴あるラジカルを生成するものがあり、これらの情報を集積し利用することは有益である。

また、複雑な前処理を必要とする 2-アルキルシクロブタノン類（2-ACB 類）の検知を行っている機関においては、標準試験法と同等の能力を持つ簡便な手法をインハウスメソッドとしての利用するケースも今後増加するであろう⁸²⁾。EN1785（2003）が制定されて以降、測定機器の進歩と 2-ACB 類の抽出方法の研究には目を見張るものがある。2-ACB 類の検出能力を落とさず、前処理を簡便化し労力と資源を節約するため、多くの研究が進められており、直接溶媒抽出法や SPME（固相マイクロ抽出）法を用いた研究はメリットが大きい^{83)～87)}。

4. まとめ

照射食品の検知試験の実務では、食品・原料に対応した試験法と前処理法の選択、また当該試験法における検出限度に近い結果に基づく判定などへの対応が大きな課題である。このような場合、食品試料に基づいて適正な試験方法とその手順、また様々な加工処理を受けた場合の影響を含め、注意点がデータベース化されていることが望ましい。特に過去の経験から照射されている可能性が高く、判別の難しい品目についてはその情報は重要である。

企業における自主検査においては、検疫検査に用いられるような標準試験方法のその手順に必ずしも制約されるのではなく、真の結果に近づくための試みを合わせて行うことにより、今まで分析実績のない食品や標準試験法でボーダラインにあるような判定結果を示す事例に対して、有用な情報を提起しうるし、改善への動力となると考える。EN の公定試験法が確立してからすでに 10 年を過ぎ、測定機器の改良や新しい分析機器、分析ソフトの出現により、照射食品の検知法も徐々に変わりつつあるといえるであろう。

参考文献

- 1) 宮原 誠. 講座 放射線滅菌技術 12 10. 世界における放射線殺滅技術の展開と現状-欧米の食品照射の動向と最近の事情及び検知法の現状-. *防菌防黴*. **30**(4), p.233-248 (2002).
- 2) Jana Sádecká. Irradiation of spices a - review. *Czech J. Food Soc.*, **25**(5), p.231-242 (2007).
- 3) 小林泰彦, 菊地正博. 食品照射: 放射線による食品や農作物の殺菌・殺虫, 芽止め技術. *放射線化学*. **88**, p.18-27 (2009).
- 4) 古田雅一. 最近の食品照射の国際動向-欧州食品安全機関 (EFSA) の見解を中心に-. *食品照射*. **46**, p.27-31 (2011).
- 5) József Farkas; Csilla Mohácsi-Farkas. Review History and future of food irradiation. *Trend in Food Science&Technology*. **22**, p.121-126 (2011).
- 6) 久米民和. アジアにおける食品照射の最近動向. *食品照射*. **47**(1), p.29-36 (2012).
- 7) 等々力節子. RCA 食品照射プロジェクトと各国の照射食品の現状 (2013 年前半). *食品照射*. **48**(1), p.47-65 (2013).
- 8) Kume T; Todoriki S.. Food irradiation in Asia, the European Union, and the United States: A Status Update, *Radioisotopes*. **62**(5), p.35-43 (2013).
- 9) Arvanitoyannis S. Ioannis. "Irradiation of food commodities techniques, Application, Detection, Safety and Consumer Opinion." 1st Ed. London, Academic Press an imprint of Elsevier, 736p. (2010).
- 10) 平成 26 年度輸入食品監視指導計画. 厚生労働省.
<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/kanshi/h26/shidoukeikaku.html>
- 11) 輸入加工食品の自主管理に関する指針 (ガイドライン). 厚生労働省.
<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1aj.html>
- 12) 武田 寿. 輸入食品の監視指導の実施に係る基本的考え方について. *Yakugaku Zasshi* **131**(7), p.1003-1012 (2011).
- 13) 第十六改正日本薬局方参考情報 最終滅菌法及び滅菌指標体. p.2036-2037 (平成 23 年 3 月 24 日 厚生労働省告示第 65 号). 第十六改正日本薬局方名称データベース.
<http://jpd.b.nihs.go.jp/jp16/>
- 14) 第十六改正日本薬局方第二追補参考情報 改正事項 滅菌法及び滅菌指標体. p.175-179 (平成 26 年 2 月 28 日 厚生労働省告示第 47 号). (独) 医薬品医療機器総合機構.
<http://www.pmda.go.jp/kyokuhou/pdf/jpdata/yakkyokuhou16-2.pdf>
- 15) The analytical methods for the detection of irradiated foods are standardised by the european committee for standardization. CEN.
http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation/anal_methods_en.htm
- 16) 等々力節子. 食品照射の海外の動向. *食品照射*. **41**, p.53-53 (2006).
- 17) Directive 1999/3/EC of the European parliament and of the council of 22 february 1999 on the establishment of a community list of foods and food ingredients treated with ionising radiation.

- Official Journal of the European Communities.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0003&from=EN>
- 18) List of member states' authorisations of food and food ingredients which may be treated with ionising radiation. Official Journal of the European Union.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2009:283:0005:0005:EN:PDF>
- 19) 食安発第 0706002 (平成 19 年 7 月 6 日) 放射線照射された食品の検知法について. 厚生労働省.
www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/hassiyutu/dl/263.pdf
- 20) 関口正之ほか. 熱ルミネッセンス法による照射食品の検知 TL 発光曲線の積分温度範囲と TL 比の関係. *食品照射*. **42**, p.14-23 (2007).
- 21) 等々力節子ほか. 熱ルミネッセンス法における TL 発光曲線の積分温度範囲の TL 比に対する影響. 厚生労働省通知法と CEN 標準分析法の比較. *食品照射*. **43**, p.25-36 (2008).
- 22) 食安発 0910 第 2 号 (平成 24 年 9 月 10 日) 放射線照射された食品の検知法について. 厚生労働省.
www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/other/2012/dl/120910-02.pdf
- 23) Report from the commission to the european parliament and the council on food ingredients treated with ionising radiation for the year 2012, European Commission.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0052>
- 24) 放射線照射したセルロースを含む食品への電子スピン共鳴法の適用. 厚生労働科学研究成果データベース.
<https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=201131040A201131040A0004.pdf>
- 25) 放射線照射食品の ESR 等検知法の試験に関する研究報告書-セルロースを含む食品 (生イチゴ, ピスタチオ, フェネグリーク)-. 厚生労働科学研究成果データベース.
<https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=200939023A200939023A0004.pdf> p.72-94
- 26) 放射線照射食品の ESR 検知法 (セルロース) の試験に関する研究. 厚生労働科学研究成果データベース.
<https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=200837042A200837042A0011.pdf~200837042A0013.pdf> p.215-251
- 27) 林 徹. 検知法 (DETECTION METHOD) : 食品が適切に照射されたものか知るための検定方法. *ニューフードインダストリー*. **28**(12), p.11-16 (1986).
- 28) 内山貞夫. 総説照射食品の検知法に関する国際的動向. *Radioisotopes*. **40**, p.302-311 (1991).
- 29) Analytical detection methods for irradiated foods. A review of the current literature. Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture IAEA, Vienna, IAEA-TECDOC-587 (1991).
- 30) Belliardo J.J.. Methods for the detection of food-stuffs treated by irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*. **42**(1-3), p.377-382 (1993).
- 31) Analytical methods for post-irradiation dosimetry of foods (Technical report). *Pure & Appl. Chem.*. **65**(1), p.165-172 (1993).
- 32) 河村葉子. 照射食品検知法の現状. *放射線と産業*. **69**, p.29-33 (1996).
- 33) Yang Jae-Seung. General survey of detection methods for irradiated foods. *J. the Korean Nuclear Soci.*. **29**(6), p.500-507 (1997).
- 34) Delincée Henry. Analytical methods to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*. **63**(3-6), p.455-458 (2002).
- 35) 宮原 誠. 放射線照射された食品の検知法について. 保物セミナー 2008 要旨集, p.29-40 (2008).
<http://anshin-kagaku.news.coocan.jp/seminar/2008miyahara-1-2-2-1.pdf>
- 36) Chauhan S. K. et al. Detection methods for irradiated foods. *Food Sci. Food Safety*. **8**, p.4-16 (2009).
- 37) Akram K. et al. "Chapter 1 Analytical methods

- for the identification of irradiated foods, ionizing radiation applications, sources and biological effects.” Eduard Belotserkovsky and Ziven Ostaltsov eds, Nova Science Publishers Inc, p.1-36 (2012).
- 38) Furuta M. et al. Detection of irradiated frozen meat and poultry using carbon monoxide gas as a probe. *J. Agric.Food Chem.*, **40**, p.1099-1100 (1992).
 - 39) Dohmaru T. et al. Identification of irradiated pepper with the level of hydrogen gas as a probe. *Radiat. Res.*, **120**, p.552-555 (1989).
 - 40) Hitchcock Christopher H. S. Determination of hydrogen as a marker in irradiated frozen food. *J. the Sci. Food Agric.*, **80**, p.131-136 (2000).
 - 41) Amirav A.; Jing H.. Pulsed flame photometer detector for gas chromatography. *Anal. Chem.*, **67**, p.3305-3318 (1995).
 - 42) Fan X. et al. Volatile sulfur compounds in irradiated precooked turkey breast analyzed with pulsed flame photometric detection. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p.4257-4261 (2002).
 - 43) Winqvist F. et al. Screening of irradiated tomatoes by means of an electronic nose. Proceedings of the transducers '95, Eurosensors IX, the 8th International conference on solid-state sensors and actuators, and eurosensors IX. Stockholm, Sweden (June 25-29), p.691-699 (1995).
 - 44) Kim Jae H. et al. Color, flavor, and sensory characteristics of gamma-irradiated salted and fermented anchovy sauce. *Radiat.Phys.Chem.*, **69**, p.179-187 (2004).
 - 45) Lee Jeung H. et al. Effect of gamma-irradiated red pepper powder on the chemical and volatile characteristics of kakdugi, a korean traditional fermented radish kimchi. *Food Chem.Toxicol.*, **70**(7), p.C441-C447 (2005).
 - 46) Kim J. H. et al. Reduction of volatile compounds and off-odor in irradiated ground pork using a charcoal packaging. *J. Muscle Foods*, **19**, p.194-208 (2008).
 - 47) Akram K. et al. Identification and characterization of gamma-irradiated dried lentinus edodes using ESR, SEM, and FTIR Analyses. *J. Food Sci.*, **77**(6), p.C690-C696 (2012).
 - 48) Ahn Jae-Jun. et al. Reliable screening of various foodstuffs with respect to their irradiation status: A comparative study of different analytical techniques. *Radiat. Phys. Chem.*, **91**, p.186-192 (2013).
 - 49) Karam Lisa R.; Simic Michael G.. Ortho-tyrosine as a marker in post-irradiation dosimetry(PID) of chicken. “Health impact. Identification and dosimetry of irradiated food.” Report of WHO working group. Bogl K.W.; Regulla D.F.; Suess M.J. eds. Neuherberg, Munich (Nov.17-21.1986). Copenhagen, WHO, p. 297-304 (1988).
 - 50) Meier W. et al. Analysis of o-tyrosine as a method for the identification of irradiated chicken and the comparison with other methods (Analysis of volatiles and ESR spectroscopy). *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, p.332-336 (1990).
 - 51) 及川寛ほか. チロシン異性体を指標とした γ 線照射冷凍エビの検知. 中央水産研究所報告. **16**, p.103-110 (2001).
 - 52) Miyahara M. et al. Identification of irradiation of boned chicken by determination of o-tyrosine and electron spin resonance spectrometry. *J. Health Sci.*, **48**(1), p.79-82 (2002).
 - 53) Hayashi T. et al. Impedance measurement of irradiated potatoes. *J. Food Sci. Technol. Japan*, **30**, p.51-54 (1983).
 - 54) Glidewell Sheila M. et al. Detection of irradiated food. *J. Sci. Food Agric.*, **61**, p.281-300 (1993).
 - 55) Hayashi T.; Todoriki S.. Detection of irradiated peppers by viscosity measurement at extremely high pH. *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, p.101-104 (1996).
 - 56) Mei S. et al. Study on rapid detection of irradiated rice based on RVA profile. *Nuclear Sci. Techniques*, **24**, p.040301-1-040301-6 (2013).
 - 57) Kawamura Y. et al. Half-embryo test for identification of irradiated citrus fruit. *Radiat. Phys. Chem.*, **48**(5), p.665-668 (1996).
 - 58) Selvan E.; Thomas P. A simple method to detect gamma irradiated onions and shallots by root morphology. *Radiat Phys Chem.*, **55**, p.423-427

- (1999).
- 59) Marín-Huachaca Nélida S. et al. identification of gamma-irradiated papaya, melon and watermelon. *Radiat. Phys. Chem.* **71**(1-2), p.193-196 (2004).
- 60) Khawar A. et al. A Germination test: an easy approach to know the irradiation history of seeds. *Pak. J. Agri. Sci.* **47**(3), p.279-285 (2010).
- 61) Kume T. et al. Immunochemical identification of irradiated chicken eggs. *J. the Sci. Food Agric.* **65**(1), p.1-4(1994).
- 62) Tyreman Anne L. et al. Detection of food irradiation by ELISA. *Food Sci. Technol. Today*. **12**(2), p.108-110 (1998).
- 63) Alam Mohammad K.. Detection of gamma radiation-induced oxidation in animal and bacterial DNA. *Bangladesh J. Microbiol.*, **23**(2), p.130-132 (2006).
- 64) Kikuchi M. et al. Chemiluminescence ELISA for the detection of oxidative DNA base damage using anti-8-hydroxy-2'-deoxyguanosine antibody: application to the detection of irradiated foods. *Radioisotopes*, **56**, p.509-517 (2007).
- 65) Elliott Christopher T. et al. Detection of irradiated chicken meat by analysis of lipid extracts for 2-substituted cyclobutanones using an enzyme linked immunosorbent assay. *Analyst*. **120**(9), p.2337-2341 (1995).
- 66) Zhao Y. et al. Development of a competitive indirect enzyme-linked immunosorbent assay based on monoclonal antibodies for the detection of dodecylcyclobutanone in irradiated beef. *J. Agric. Food Chem.* **61**(32), p.7749-7753 (2013).
- 67) Kizil R. et al. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **50** (14), p.3912-3918 (2002).
- 68) Shao Y. et al. Infrared spectroscopy and chemometrics for the starch and protein prediction in irradiated rice. *Food Chemistry*. **126**(4), p.1856-1861 (2011).
- 69) Badr Hesham M.. Infrared spectroscopy for the detection of irradiated meats. *Journal of American Science*. **8**(6), p.208-214 (2012).
- 70) Liu Hai J. et al. Analysis and identification of irradiated spirulina powder by a three-step infrared macro-fingerprint spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* **85**, p.210-217 (2013).
- 71) Kong W. W. et al. Irradiation dose detection of irradiated milk powder using visible and near-infrared spectroscopy and chemometrics. *J. Dairy Sci.* **96**(8), p.4921-4927 (2013).
- 72) Stefanova R. et al. H-NMR spectroscopy as an alternative tool for the detection of γ -ray irradiated Meat. *Food Analytical Methods*. **4**, p.399-403 (2011).
- 73) Zoumpoulakis P. et al. A combined methodology to detect γ -irradiated white sesame seeds and evaluate the effects on fat content, physicochemical properties and protein allergenicity. *Food Chem.* **131**, p.713-721 (2012).
- 74) Ribeiro Abene S. et al. Discriminating gamma-irradiated soybean seeds by ^1H NMR-based metabonomics. *Food Control*. **36**(1), p.266-272 (2014).
- 75) 関口正之ほか. 魚及び魚エキスをを用いた調味料の放射線照射履歴の検知-食品より分離した鉱物質の TL 分析と適用上の配慮事項-. 東京都立産業技術研究センター研究報告. **4**, p.24-27 (2009).
- 76) Ahn Jae-Jun et al. Effectiveness of luminescence analysis to identify gamma-irradiated shrimps: Effects of grinding, mixing and different methods of mineral separation. *Food Research International*. **54**(1), p.416-422 (2013).
- 77) 農林水産消費安全技術センター. 食と農のサイエンス～飼料の鑑定～その②. 大きな目小さな目. **19**, p.6-7 (2010).
- 78) WHO. "WHO Infection control guidelines for transmissible spongiform encephalopathies." Report of a WHO consultation Geneva, Switzerland, 23-26 March 1999, WHO/CDS/CSR/APH/2000.3, Annex III (2000).
- 79) Akram Ahn K. et al. Identification of irradiated shellfish using well-characterized thermoluminescence properties of biogenic minerals pres-

- ent in the exoskeletons. *Food Analytical Methods*. **6**(5), p.1345-1352 (2013).
- 80) 関口正之ほか. 健康食品の放射線照射履歴の検知-有機酸カルシウム及びその原料-. *食品照射*. **48**(1), p.24-30 (2013).
- 81) 関口正之ほか. グルコサミンを含む錠剤の照射履歴検知. *東京都立産業技術研究センター研究報告*. **8**, p.42-45 (2013).
- 82) 佐藤信彦. 検査技術 放射線照射食品の検知法の実際. *冷凍食品技術研究*. **90**, p.25-38 (2011).
- 83) Chen S. et al. Identification of 2-aldylcyclobutanones in nutmeg (*Myristica fragrans*). *Food Chemistry*. **134**, p.359-365 (2012).
- 84) Soncina S. et al. Improved determination of 2-dodecylcyclobutanone in irradiated ground beef patties by gas-chromatography mass-spectrometry(GC/MS) coupled with solid-phase microextraction(SPME) technique. *Food Chem.*. **134**(1), p.440-4441 (2012).
- 85) 堤智昭ほか. 振とう抽出法による放射線照射した食肉およびサーモンにおける 2-アルキルシクロブタノン類の検知. *食品照射*. **48**(1), p.31-37 (2013).
- 86) Takahashi K. et al. Rapid analysis of 2-alkylcyclobutanones in irradiated meats, cheese and salmon by direct solvent extraction followed by GPC. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*. **54**(3), p.173-177 (2013).
- 87) Crews C. et al. Analysis of 2-alkylcyclobutanones for detection of food irradiation: Current status, needs and prospects. *J. Food Comp. Anal.*. **26**(1-2), p.1-11 (2012).

(2014 年 8 月 7 日受理)