技術報告

CO センサーによる照射香辛料からの電子レンジ 加熱生成 CO ガスの検出

豊田正武*・畠中幸恵**・狩谷真里**・松村年郎*
宮原 誠*・内山貞夫***・斎藤行生*

Detection of CO Gas Evolved by Microwave Heating in Irradiated Spices with a CO Sensor

Masatake TOYODA*, Sachie HATANAKA**, Mari KARIYA**,
Toshio MATSUMURA*, Makoto MIYAHARA*,
Sadao UCHIYAMA*** and Yukio SAITO*

* National Institute of Health Sciences, 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158

** Kitasato University, 1-15-1, Kitasato, Sagami-hara-shi, Kanagawa 228

*** Hatano Research Institute Food and Drug Safety Center,
729-5 Ochiai, Hadano-shi, Kanagawa 257

A procedure for the determination of carbon monoxide (CO) in irradiated spice samples evolved by microwave heating with a CO sensor was developed. Samples (3~5 g) placed in a sample vessel (150 ml) was heated in a microwave oven for 1 min, and the headspace gas was introduced into a CO sensor. The determination limit of CO gas was 0.1 ppm using 3 g of samples. Immediately after irradiation of black pepper and red pepper, dose response of CO concentration in these samples using the proposed method were clearly observed and well correlated with those of chemiluminescence method, gas-chromatographic method and electron spin resonance method. After storage for 3 months, however, dose response in irradiated samples could not be found because of loss of CO.

(Received Jul. 3, 1995)

照射は、 γ 線、電子線等の放射線が持つ殺虫、殺菌、発芽抑制、熟度調整等の作用を利用して食品の貯蔵性を高める技術である。食品照射の実際上の主な用途としては、ジャガイモ、タマネギ等の発芽防止、穀類、果実等の殺虫、香辛料、冷凍肉、冷凍水産物等の殺菌が挙げられる。

わが国では、 γ 線の食品への照射はジャガイモにのみ許可されているが、諸外国ではかなり広汎な食品に照射が認められている。したがって許可されていない食品へ

の照射や過照射を避けるため、また食品流通の現場においても、放射線照射した食品を識別する必要がある¹⁾。

国際的にも、照射食品と非照射食品とを識別する技術の開発の必要性が認識されており、その開発のための研究が各国で実施され、今日、IAEA/FAO (国際原子力機関/国連食糧農業機構) を中心に大規模な検知法の研究と検知法の基準化が行われつつある²⁾。

本研究では、諸外国で食品照射への需要が最も多い香辛料を用い、照射により生成される CO ガスについて試

* 国立衛生試験所 (〒158 東京都世田谷区上用賀 1-18-1)

** 北里大学 (〒228 神奈川県相模原市北里 1-15-1)

*** 食品薬品安全センター 秦野研究所 (〒257 神奈川県秦野市落合 729-5)

料を電子レンジ加熱後 CO センサー装置により検出できるかを検討した。

食品試料中の脂質は照射に伴う非自動酸化により、中性脂肪のトリグリセリドの切断が起こり³⁾、水素ガス、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス、炭化水素ガス、アルデヒド等を生成する。従って、これら生成物を検知する事による照射食品の鑑別法が多数報告されている⁴⁾。この内測定之最も簡単と思われる方法が古田らにより報告されている CO 検知法である⁵⁾。この方法は照射試料の粉碎により試料中に保持された CO ガスをヘッドスペース中に揮散させ、CO ガスを接触加熱還元によりメタンガスに変換するメタナイザー装置付きの FID-GC にて測定する方法である。従って、この方法にはメタナイザー付き FID-GC 装置が不可欠である。一方、環境空气中の CO 濃度は、作業環境基準により 50 ppm 以下となっているため⁶⁾、空气中の CO ガス濃度をモニターするための簡易な測定機器、即ち CO センサーが環境分析に従来より用いられている⁷⁾。そこで、本研究では、照射香辛料中に保持されている CO ガスを GC を使用せず、電子レンジ加熱後簡易かつハンディーな CO センサーで測定する事を試み良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 粉碎・CO センサー法（粉碎機で粉碎後、CO センサーで測定）

粉碎機に試料 0.5 g をとり、シリコンゴム栓の付いた蓋をして密閉し、1 分間粉碎後、10 秒静置し、ゴム栓にニードルを刺してヘッドスペースガスを CO センサーへ導入し、CO センサーで CO 濃度を測定した。

2. 電子レンジ加熱・CO センサー法（電子レンジを用いた CO の測定）

試料 3 g を 152 ml の耐圧ガラス容器にとり、耐熱シリコンゴム栓をして容器を密封し、回転式のキャップをし電子レンジで 1 分間加熱後、一酸化炭素測定機（CO センサー）の吸引側の導管の先端につけたニードルを容器のシリコンゴム栓に刺突し、容器内の気体をセンサー内に導入し CO 濃度を測定した。試料が粉末ではなく粒の場合は、電子レンジで加熱中に破裂する可能性があるため、粒を迅速に打破したものを用いた。なお、測定中のヘッドスペースガスの流速は 55 ml/min であった。Fig. 1 に、CO センサーによる測定装置の概略図を示した。

3. CO センサーによる CO 濃度の定量

試料からの CO 濃度は、CO センサーにレコーダーを接続し、試料のヘッドスペースガスの導入によるベースラインからの最大のピーク高さを測定し、標準ガスからのものと比較することにより求め、試料 1 g 当りに換算して算出した。

4. FID-GC 法（GC 法）

古田らの方法⁸⁾に従い、試料 1 g を粉碎機に採り、1 分間粉碎後、ヘッドスペースガス 5 ml 中の CO ガス濃度をメタナイザー付きの FID-GC にて測定した。

5. 化学発光法（CL 法）

HEIDE らの方法⁹⁾¹⁰⁾に従い、試料 25 mg にルミノールヘミン溶液を加え、ブランク値を差し引いた化学発光量の積算値を求めた。

6. 熱発光法（TL 法）

河村らの方法¹¹⁾に従い、タングステン酸ナトリウム飽和溶液を用いてダストを遠沈収集し、水とアセトンで洗浄後の乾燥試料を 1 mg 採り、TL 測定し、ドーズ値を求

Fig. 1 Outline for detection system of CO gas in headspace of heated bottle with irradiated spices using CO sensor

めた。

7. 電子スピン共鳴法 (ESR 法)

UCHIYAMA らの方法¹²⁾に従い、試料 200 mg を ESR 測定管に精ひょうし、パラフィルム[®]で測定管の入口を覆ったのち、電子スピン共鳴装置で ESR スペクトルを測定した。

試薬および装置

1. 装 置

電子レンジ：日立製 MRO-G 6 型 700 W

一酸化炭素測定器 (CO センサー)：ガステック社製 CM-2510 型

ガスクロマトグラフ：Hewlett Packard 製 5890 A 型

データ処理装置：島津製 C-R 5A 型 (CO センサー用)、島津製クロマトバック C-R 5 型 (ガスクロマトグラフ用)

メタナイザー：GL サイエンス社製 MT-221 型

粉碎機：柴田製 Mill “粉碎くん”，密閉可能なもの
ガスタイトシリンジ：PA 製シリンジ A-2 型

化学発光装置 (CLD)：BIO-ORBIT 11 製 251-003 ルミノメーター、システムコントローラ・データ処理 PC プログラム “Multiuse”

熱発光測定装置 (TLD)：HARSHAW 社製 TLD 4000 型熱蛍光線量計システム

電子スピン共鳴装置：日本電子製 Model TES-FE 2 XG 型

遠心分離機：TOMY 製 RL-101

インキュベーター：田中化学製 (35℃)

恒温機：いすず社製 (25℃)

シリカゲル管：φ1.7×9.4 cm，乾燥シリカゲル 9.3 g を充填したもの

測定用ガラス容器：容量 152 ml の耐圧ビン (GIBCO 社製)

2. 試 薬

標準 CO ガス：ガステック社製約 80 ppm (校正済みもの)

シリカゲル (青・球状)：6 mesh up 片山化学工業製

3. 試 料

白胡椒粒 (朝岡香辛料株式会社製)，黒胡椒粉末及び粒 (朝岡香辛料株式会社製)，赤とうがらし粉末 (朝鮮食品株式会社製) はいずれも非照射であることを確認したものを使用した。

4. 試料の照射

試料を試験管 (16.5×165 mm) に約 10 g ずつ詰め、東京都アイソトープ総合研究所の AL-TABLE 型⁶⁰ Co-γ 線照射装置を用いて γ 線照射を行った。線量は、それぞれ 1, 5, 10, 20 及び 30 kGy とした。

実験結果および考察

1. 粉碎・CO センサー法による測定

0~30 kGy 照射した黒胡椒 (粉末及び粒) の CO 濃度の測定結果を Table 1 に示した。黒胡椒 (粒) では、線量の増加と共に CO 濃度が増加し、線量依存性が見られた。一方黒胡椒 (粉) では、0, 1 及び 5 kGy 照射試料間で CO 濃度に明確な差がみられなかった。この原因として、試料を粉碎して CO を揮散させて測定する本法では、粉末試料からは測定可能な量の CO が揮散してこないものと考えられた。また、赤とうがらし (粉末) では、一定した値が得られず、これは、何らかの妨害成分によると思われる。このように、本法は広汎な食品試料に応用できる可能性が低かったため、次に電子レンジ加熱による CO ガスの揮散を検討した。

2. 加熱 CO センサー法の検討

(1) 測定条件の検討

i) 検体量

加熱 CO センサー法による検知法を確立するために、まず、30 kGy 照射の白胡椒 (粒) を用いて、測定値に対する検体量の影響を調べた。検体量の増加と共に CO 濃度 (ppm) も増加したが、実際の照射の判別に特に意味のある数値である、照射試料の CO 濃度の非照射試料の CO 濃度に対する比は、検体量が 1, 3, 5, 7, 10 g の場合、順に 1.48, 2.97, 4.79, 6.11, 6.43 となり、検体 3 g 以

Table 1 Dose response of CO concentration in irradiated black pepper using a CO sensor after pulverization

kGy	CO concentration (ppm)	
	Powder	Granule
0	1.51±1.23	1.13±0.57
1	1.51±0.49	8.10±1.08
5	2.11±1.15	20.36±2.62
10	4.10±1.50	36.90±6.59
20	4.86±1.41	39.11±7.96
30	19.01±3.55	53.04±9.38

Each figure shows average and S.D. of three trials.

上で増加し、7 g 以上になると横ばいになり、検体 1 g では、明らかに照射と非照射試料で CO 濃度の差が小さかった。そこで、検体量は少なくとも 3 g から 5 g の間の一定量使用することとした。

ii) 加熱時間等

食品の電子レンジ処理では加熱時間により生成エネルギー量が変わることから、20 kGy 照射白胡椒 3 g を用い電子レンジ処理時間の検討を行った。Fig. 2 より、非照射試料は加熱してもほとんど CO 濃度は変化しないが、照射試料では、60～80 秒間加熱すると CO 濃度 (ppm) が最大となり、その後減少した。後者の原因は加熱処理過剰による CO ガスのリークと思われた。そこで、加熱時間は 1 分に設定する事とした。しかし、CO アナライザーのセンサーは測定気体中の水分により感度低下が早まることから、試料に由来する水分を除去するためセンサーのガス流路のニードルと吸引口の間に Fig. 1 のようにシリカゲルカラム管を付けることとした。

iii) 検量線及び検出限界

測定用ガラス容器に標準ガスを 1～30 ml 導入し、CO アナライザーで CO 濃度を測定した。Fig. 3 に示すとおり、CO 1～16 ppm で良好な直線性が得られた。また、標準ガスを極く少量測定容器内にとり CO 濃度を測定したところ、CO 0.42 ppm 程度ではノイズが大きくなり、S/N (ノイズ/シグナル) 比を 3 とした場合の CO の検出限界は約 0.3 ppm であり、試料 3 g 使用の場合の定量下限は約 0.1 ppm となる。

Fig. 2 Effect of heating time on CO concentration in headspace gas from white pepper powder

Fig. 3 Calibration curve for CO concentration using CO sensor

Fig. 4 Dose response for 3 kinds of irradiated spices

- Black pepper powder
- Black pepper
- △ Red pepper

Each dot and bar show average of three trials and S.D.

3. 加熱 CO センサー法による測定

(1) 3 種照射試料の測定

黒胡椒 (粉末)、黒胡椒 (粒)、赤とうがらし (粉末) について、照射直後の 3 試料の 1～30 kGy の線量と CO 濃度との関係 (線量依存性) を Fig. 4 に示した。いずれの試料についても各測定値に変動は見られるものの平均値については良好な直線性が認められ、本法は CO の検出が可能と考えられた。

Table 2 Correlations between results of a CO sensor method and those of other methods in irradiated pepper samples

Sample	GC method	CL method	TL method	ESR method
Black pepper (powder)	0.945	0.985	0.994	0.834
Black pepper (granule)	0.992	0.857	0.877	—
Red pepper (powder)	0.942	0.902	0.867	0.817

Each figure means correlation coefficient.

Table 3 Effect of storage on CO concentration of irradiated black pepper and red pepper

Black pepper powder

kGy	Storage time (month)			
	0	1	2	3
0	0	0.50±0.45	0.43±0.20	0.28±0.13
1	0.02±0.03	1.31±0.48	1.29±0.79	0.15±0.01
5	0.19±0.11	1.27±0.77	1.51±0.74	0.43±0.22
10	0.57±0.22	1.32±0.55	1.21±0.43	0.41±0.04
20	1.57±0.27	1.60±0.31	0.83±0.13	0.70±0.09
30	2.12±0.24	1.89±1.06	0.91±0.15	1.00±0.12

Black pepper granule

kGy	Storage time (month)			
	0	1	2	3
0	0.26±1.10	0.37±0.05	0.53±0.05	0.35±0.10
1	0.59±0.12	0.51±0.10	0.65±0.09	0.35±0.04
5	1.36±0.27	0.76±0.07	0.84±0.19	0.41±0.04
10	2.46±0.16	0.90±0.04	0.91±0.15	0.56±0.07
20	3.77±0.77	1.16±0.17	0.93±0.10	0.58±0.04
30	5.65±1.09	1.36±0.12	0.81±0.03	0.75±0.08

Red pepper powder

kGy	Storage time (month)			
	0	1	2	3
0	0.21±0.06	0.74±0.19	0.43±0.06	0.62±0.17
1	0.81±0.41	1.04±0.38	0.78±0.39	0.72±0.50
5	1.01±0.58	1.37±0.51	0.56±0.36	0.73±0.18
10	1.91±1.17	2.39±1.05	1.25±1.16	1.36±0.34
20	4.03±2.66	2.30±0.64	1.43±0.71	1.44±1.09
30	6.27±3.99	4.95±0.91	2.14±0.88	3.52±1.85

Each figure shows average (ppm) and S.D. of three trials.

(2) これまでに報告された方法と加熱 CO センサー法との比較

加熱 CO センサー法と他の検知法とを比較する目的で、1, 5, 10, 20, 30 kGy 照射直後の 3 種香辛料について、ガスクロマトグラフ法による CO 測定値、化学発光法による測定値、熱発光法による発光強度、電子スピン共鳴法による主シグナル強度の 4 通りの方法について各同一線量に対する測定値間の相関係数、すなわち各方法による線量依存性の間の相関性を調べ、その結果を Table 2 に示した。黒胡椒粉末と粒及び赤とうがらしのいずれの試料でも、加熱 CO センサー法の測定値は他の 4 つの検知法の測定値に対し相関係数が 0.817 から 0.994 と高い相関性があり、加熱 CO センサー法は、照射香辛料から生成する CO の簡単な検知法として有用であることが分かった。

(3) 加熱 CO センサー法による照射香辛料中 CO 濃度の経時変化

黒胡椒の粉末と粒及び赤とうがらしの粉末について 1 ~ 30 kGy 照射後約 5 g ずつ小試験管に移し、パラフィルム®にて 2 重に覆った後、25℃の暗所に保存し、1, 2 及び 3 カ月後各試料中の CO 濃度を測定した。Table 3 にその結果を示した。黒胡椒（粉末）では、照射 2 カ月以後照射試料中の CO 濃度がいずれも減少し、黒胡椒（粒）では、1 カ月後に既に照射試料中の CO 濃度が低下し始めていた。また赤とうがらしでは、2 カ月以後に CO 濃度が減少していた。従って、照射試料を 2 カ月以上放置した場合、非照射試料中の CO 濃度が若干増加すること及び照射試料中の CO の揮散による低下により、CO 濃度に線量依存性が見られなくなることが分かった。

要 約

電子レンジ加熱・CO センサー法として、150 ml 容器に照射した粉碎香辛料 3 g を入れ、密栓し電子レンジにて 1 分間加熱後、CO センサーにてヘッドスペース中の CO 濃度を測定する香辛料中 CO 濃度の改良測定法を考案した。本法の定量下限は試料 3 g を用いた場合、0.1 ppm であった。照射直後の 2 種香辛料について本法を

これまで報告された方法と比較したところ、その線量依存性は化学発光法 (CL 法)、GC 法及び ESR 法のものと同関性が高く、本電子レンジ加熱・CO センサー法は、照射試料中の CO 検出法として使用できるものと思われた。しかし、照射試料を 3 カ月間、25℃、暗所で放置した場合、黒胡椒（粒・粉末）、赤とうがらし共に、揮散による CO 濃度減少により照射の判別は不可能であった。

文 献

- 1) 内山貞夫：食衛誌, **36**, 219 (1995).
- 2) Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture: "A Report of First Research Co-ordination Meeting of the FAO/IAEA Co-ordinated Research Programme on Analytical Detection Methods for Irradiation Treatment of Foods (ADMIT), Warsaw (Jachranka), Poland, 25~29 June 1990" (1990).
- 3) LeTELLIER, P.R. and NAWAR, W.W.: *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 129 (1972).
- 4) World Health Organization: Safety and nutritional adequacy of irradiated food, 5. Post-irradiation detection methods, p. 60~63, 1994, WHO.
- 5) FURUTA, M., DOHMARU, T., KATAYAMA, T., TORATANI, H. and TAKEDA, A.: *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1099 (1992).
- 6) 日本薬学会編衛生試験法・注解, p. 1236 (金原出版) (1990).
- 7) JIS B-7951: 大気中の一酸化炭素自動計測器 (1986).
- 8) 古田雅一: 放射線食品の安全性と検知法, 博士論文 p. 1~97 (1993).
- 9) HEIDE, L. and BOGL, K.W.: *Fleischwirtschaft*, **68**, 1559 (1988).
- 10) HEIDE, L. and BOGL, K.W.: *Int. J. Radiation Biol.*, **57**, 201 (1990).
- 11) 河村葉子・小島佳奈・杉田たき子・山田 隆・斎藤行生: 食衛誌, **36**, 55 (1995).
- 12) UCHIYAMA, S., KAWAMURA, Y. and SAITO, Y.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **31**, 449 (1990).

(平成 7 年 7 月 3 日受理)