

技術ノート

照射牛肉の炭化水素法による検知

後藤典子*¹⁾ 田辺寛子*¹⁾ 伊藤 寿*²⁾

Detection of irradiated beef by a hydrocarbon method

Michiko GOTO, Hiroko TANABE and Hisashi ITO

1. はじめに

米国では大腸菌O-157やサルモネラ菌による食中毒対策として、「照射済」の表示を義務付け、2000年から食肉への放射線照射処理が実施されている。実際に、10MeVの電子線で照射されたハンバーグパテが市販されている。そこで「照射済」の表示が適切であるか検証するために、照射の有無を判別する検知法が必要である。照射鶏肉で検討してきた化学的検知法¹⁾を適用し、放射線を照射した牛脂について炭化水素法による検知を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作成

電子線照射試料：牛脂をヘキサンに溶解し、アルミホイルで作成した平らな器に脂肪1g相当のヘキサン溶液を取り、脂肪が均一の厚さになるようヘキサンを自然蒸発させた。牛脂の厚さは計算上、約0.02mmであった。

照射による温度の上昇を防ぐため、牛脂を氷と食塩で冷やし(-10℃前後)、当所の電子線照射装置で照射した。線量は1回照射で約5kGyであった。同じ条件で、2回、3回くり返し照射した試料も作成した。電子線照射装置の使用条件は出力200keV、電子流3.0mA、コンベアベルト速度36.6m/分であった。

線照射試料：炭化水素生成量に対する照射温度の影響を調べるため、温度を一定にし、牛脂に線照射した。この牛脂は電子線を照射した牛脂と同一の商品を使用した。牛脂を共栓試験管に入れ、当所の185TBqコバルト60の線源で照射した。照射時の温度は18.5(±0.5)℃、0℃、-17.7(±0.3)℃であった。

2.2 試薬

フロリジル：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(使用の都度調整)。

炭化水素：1-テトラデセン(1-C 14:1)、n-ペンタデカン(C 15:0)、1-ヘキサデセン(1-C 16:1)、1,7-ヘキサデカジエン(1,7-C 16:2)、8-ヘプタデセン(8-C 17:1)、n-ヘプタデカン(C 17:0)についてn-エイコサン(C 20:0)を内部標準として分析した。以下、炭化水素を括弧内に示したように記す。

2.3 炭化水素の分離

CEN標準法²⁾に若干の改良を加えた方法で炭化水素を分離・定量した。2.1で電子線を照射した牛脂(1g相当)を約15mlのヘキサンに溶かし、フラスコに集めた。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。これに1mlの内部標準溶液(2.0μg/mlのC 20:0)を加え、フロリジルカラム(直径20mm, フロリジル20g)に添加した後、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をロータリーエバポレータで数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)分析の試料とした。

2.1で線照射した牛脂(5~7g)と無水硫酸ナトリウム15gを250mlのフラスコに入れ、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。ヘキサン抽出液の脂肪含量を求め、脂肪1gに相当するヘキサン抽出液を分取し、数mlに濃縮した。以下、内部標準溶液を加え、電子線照射試料と同様に処理した。

2.4 炭化水素の同定・定量

2.3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(長さ:25m)、キャリアガスはヘリウム(流速:約1ml/分)を用いた。試料は1.0μlをスプリットレス条件で注入した。注入口温度は200℃、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。定量はC 20:0を用いた内部標準法で行った。

この分析法の定量下限値は0.07μg/g(脂肪)とした。未照射試料からC 14:0、C 15:0、C 16:0、C 17:0の4種類の炭化水素が0.2~0.7μg/g(脂肪)程度定量されたが、不飽和炭化水素は検出されなかった。

3. 結果及び考察

3.1 炭化水素の生成とその線量依存性

脂肪に放射線を照射したとき生成する主な炭化水素と、もとなる脂肪酸の関係は表1に示すとおりである。すなわち、炭素数が脂肪酸のそれより1少ない炭化水素

*¹⁾精密分析技術グループ *²⁾放射線応用技術グループ

(C n-1:0)と炭素数が2少なく不飽和度が1増えた炭化水素(C n-2:1)が多く生成する。以下、これらの炭化水素をC n-1:0, C n-2:1と記す。表1に示すように、牛肉の脂肪に多く含まれる3種類の脂肪酸から生成する6種類の炭化水素を同定・定量した。

表1 照射脂肪に生成する主な炭化水素

もととなる脂肪酸	生成する炭化水素	
	C n-1:0	C n-2:1
オレイン酸	8-C 17:1	1,7-C 16:2
パルミチン酸	C 15:0	1-C 14:1
ステアリン酸	C 17:0	1-C 16:1

脂肪に放射線を照射したとき生成する炭化水素量は線量に比例すると報告されている³⁾。電子線を照射した試料では照射回数に比例して炭化水素の生成量が増え、線量依存性があることを確認した(図1)。

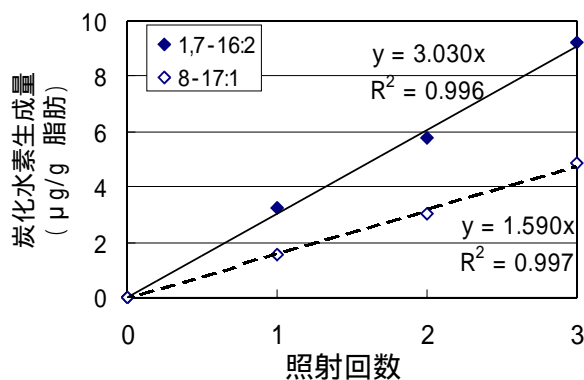


図1 電子線照射による炭化水素の生成

3.2 炭化水素生成量に対する温度影響

脂肪に放射線を照射したとき生成する炭化水素の量を鶏肉で研究したところ、照射温度が高くなるとC n-1:0の生成量は増加し、C n-2:1の生成量はほぼ一定であった¹⁾。

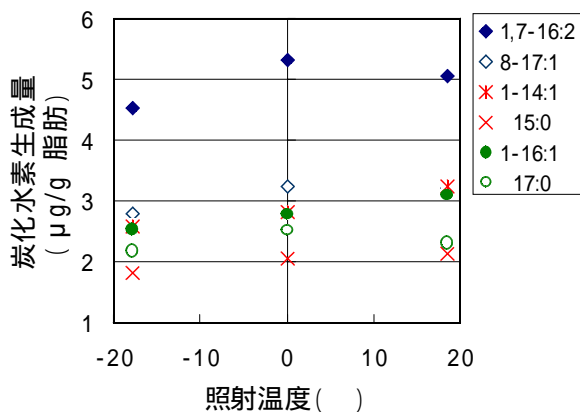


図2 照射温度による炭化水素生成量(5kGy)

そこで温度影響を線を照射した牛脂で検討した。結果は図2のとおりであった。1条件につき3試料を分析

したところ、結果にばらつきがあったが、照射温度が高くなるほど炭化水素の生成量は増える傾向があった。

3.3 炭化水素の生成比

線を照射(5.0kGy, 10.0kGy)した牛脂を分析した結果(試料数=12)では、1-C 14:1 / 1,7-C 16:2の量比が0.49 ~ 0.69(平均; 0.58)であり、C 15:0 / 8-C 17:1の量比が0.55 ~ 0.73(平均; 0.65)であった。これらの値は電子線を照射した結果とほぼ同じであった(表2)。また、これらの量比は市販されている牛脂の脂肪酸組成比0.47 ~ 0.66に近かった⁴⁾。なお、牛脂の脂肪酸組成比は日本食品脂溶性成分表⁵⁾の値をもとに計算した。

表2 炭化水素の生成比(n;試料数)

	線(n=12)	電子線(n=3)
1-C 14:1 / 1,7-C 16:2	0.49 ~ 0.69	0.60 ~ 0.61
C 15:0 / 8-C 17:1	0.55 ~ 0.73	0.67 ~ 0.73

3.4 照射の検知

生の牛肉について試験して、含有量の多い脂肪酸から生成するC n-1:0とC n-2:1が定量される、1-C 14:1 / 1,7-C 16:2の値がパルミチン酸/オレイン酸の組成比に近い、という2つの条件が確認されれば、照射されていると判断できる。さらに、C 15:0 / 8-C 17:1の値がパルミチン酸/オレイン酸の組成比に近い、という条件が加われば、明確に照射されたと判断できる。

4. まとめ

当所の照射装置により、電子線または線を牛脂に照射し、牛肉の主な脂肪酸であるオレイン酸とパルミチン酸から生成する1,7-C 16:2, 8-C 17:1, 1-C 14:1, C 15:0を定量した。これらの炭化水素の生成量は線量依存性があった。また、生成比がほぼ一定の値になり、1-C 14:1 / 1,7-C 16:2は平均値が0.59, C 15:0 / 8-C 17:1は平均値が0.66であった。これらの量比は脂肪酸の組成比(0.47 ~ 0.66)に近かった。

参考文献

- 1) 後藤典子, 田辺寛子, 宮原誠: 食品照射, 35, 23-34 (2000).
- 2) European Committee for Standardization: BS EN 1784 (1996).
- 3) W.W.Nawar: Food Reviews International, 2(1), 45-78 (1986).
- 4) G.A.Schreiber, G.Schulzki, A.Spiegelberg, N.Helle and K.W.Boegl: Journal of AOAC international, 77, 1202 (1994).
- 5) 科学技術庁資源調査会編 日本食品脂溶性成分表 大蔵省印刷局出版, 102, 5.25 (1998).

(原稿受付 平成13年7月19日)