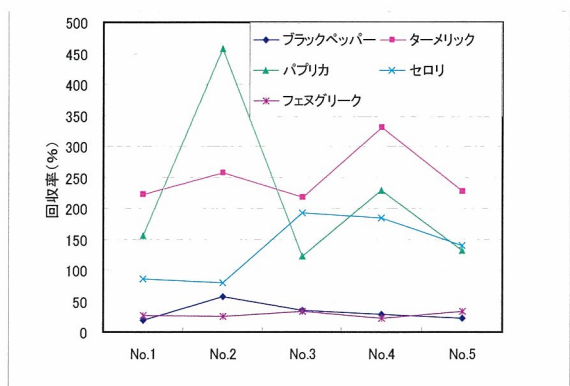
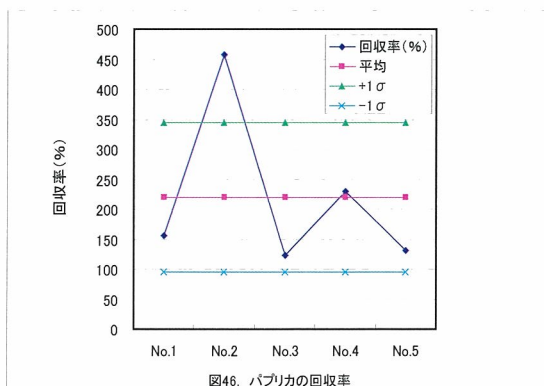


ではブラックペッパー 100g に 11.36mg、29.22mg、49.23mg の添加を行い、それぞれ 3.06mg (26.94%)、10.38mg (35.52%)、27.12mg (55.09%) の回収量 (回収率) が得られた。本実験においては、ブラックペッパー、ターメリック、フェヌグreek、セロリには 20 mg の砂を添加し、パプリカには 5mg の砂 (放振協 1号) を添加し回収実験を行った。この添加回収

実験はそれぞれの種類毎に 5 回行った。

その結果を図 42 から 46 に示す。ここでは各香辛料についての各回の回収率、平均値、標準偏差を示す。この結果各試料の 5 回平均の回収率はブラックペッパー 32%、ターメリック 250%、パプリカ 219%、セロリ 136%、フェヌグreek 28%であった。このように大部分の食品試料で回収率が 100%を超える結果



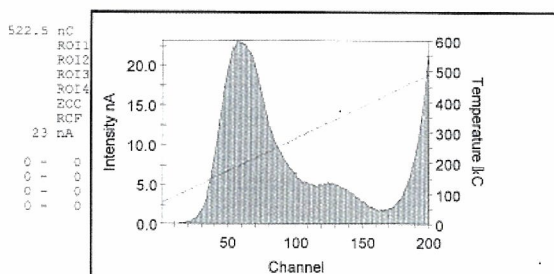


図48 ブラックペッパーから回収した砂のグローカーブ (Glow1)

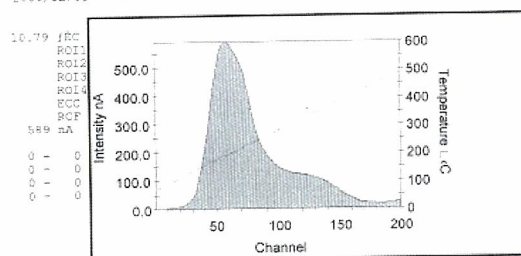


図51 セロリから回収した砂のグローカーブ (Glow1)

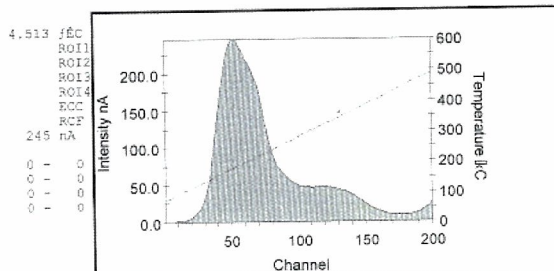


図49 ターメリックから回収した砂のグローカーブ (Glow1)

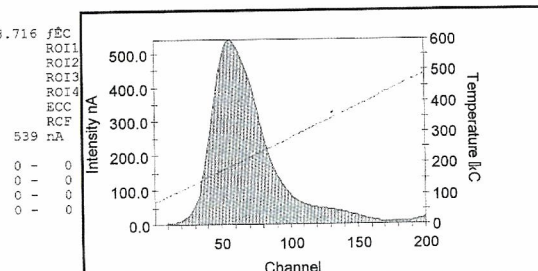


図52 パプリカから回収した砂のグローカーブ (Glow1)

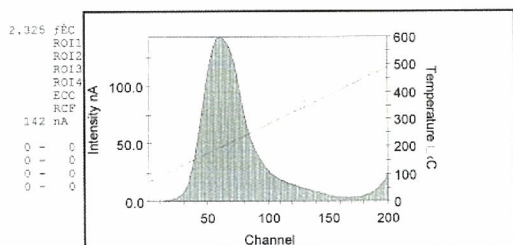


図50 フェヌグreekから回収した砂のグローカーブ (Glow1)

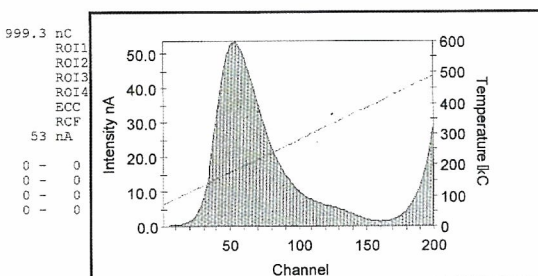
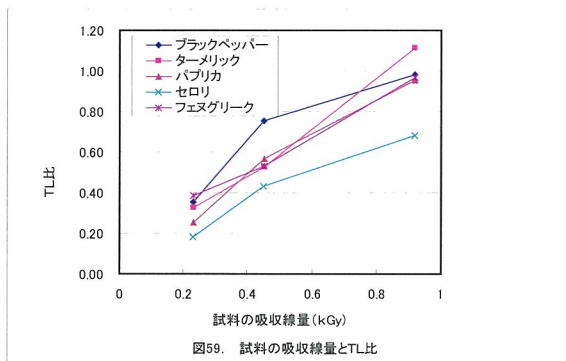
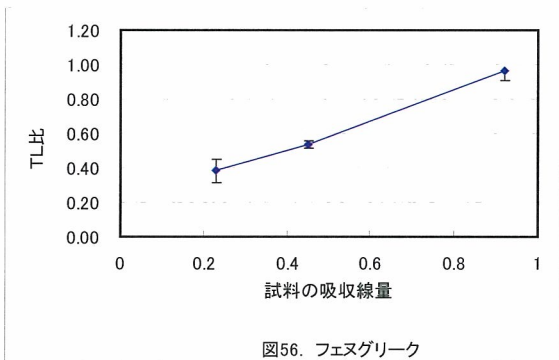
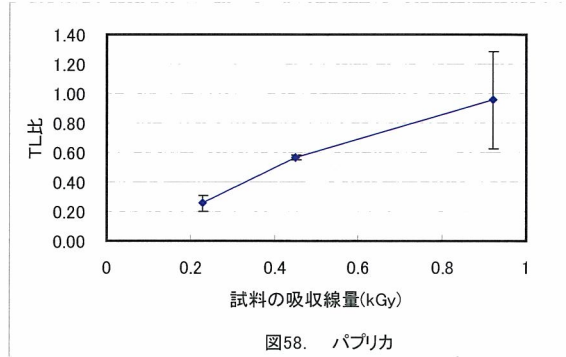
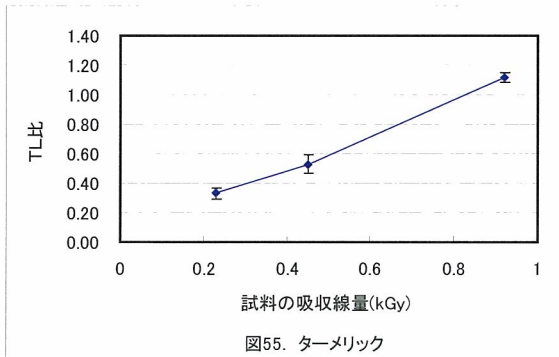
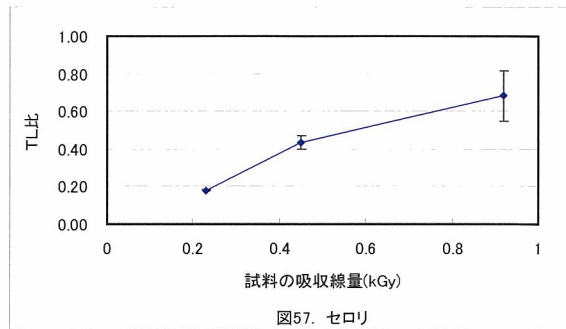
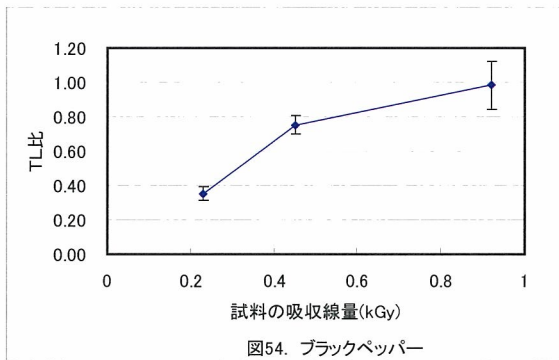


図53 ブラックペッパーから回収した砂のグローカーブ (Glow2)

となったが、これは元々付着していた鉍物が、一緒に抽出されたことも考えられるが、それ以上に抽出過程で最後まで分離できない有機物が残ってしまったことが主な原因と考えられる。図47には今回行った全部の香辛料について回収率をまとめて示した。

次に各香辛料試料(ブラックペッパー、ターメリック、フェヌグreek、セロリ、パプリカ)から抽出回収した鉍物についてグローカーブ (Glow1) を測定した結

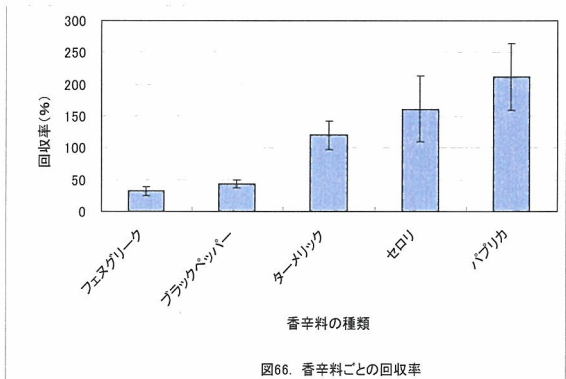
果を図48～52に示す。また、図53はブラックペッパーから抽出した鉍物の再照射試料のグローカーブ (Glow2) の測定結果を示す。各グローカーブ (Glow1) の比較ではブラックペッパー、ターメリック、セロリからの抽出鉍物においては100チャンネルから150チャンネル付近に肩が生じているが、フェヌグreekとパプリカではこの部分が小さい。またブラックペッパーの抽出試料におけるGlow1とGlow2の比較ではGlow2ではこ



の肩の部分が小さくなっている。以上の結果より、この肩の部分の成分は何に由来するのか今のところ不明であるが、回収率が1以上になってしまうことや、次に述べる TL 比が 1 k Gy 照射試料に対しては 1 以下になるべきところこれを上回る値が得られることがある等、の課題と関係があるかもしれない。

9. 食品の照射検知における線量下限

図 54 ~ 58 は各香辛料試料から抽出した鉱物についての試料に照射した線量



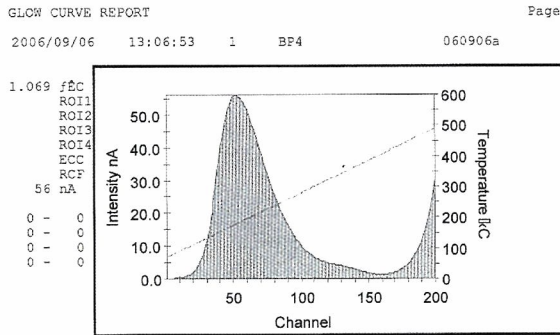


図60 O. 5kGy照射し回収したブラックペッパーのグローカーブ (Glow1)

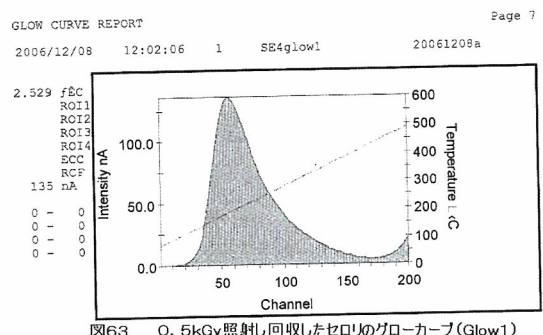


図63 O. 5kGy照射し回収したセロリのグローカーブ (Glow1)

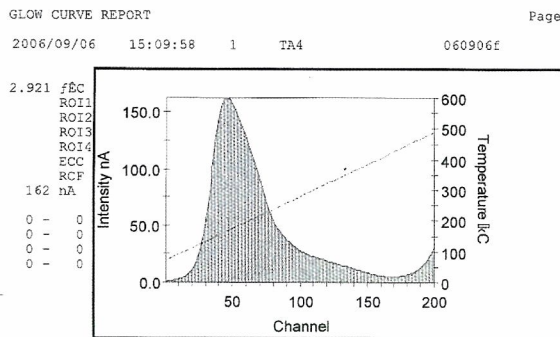


図61 O. 5kGy照射し回収したターメリックのグローカーブ (Glow1)

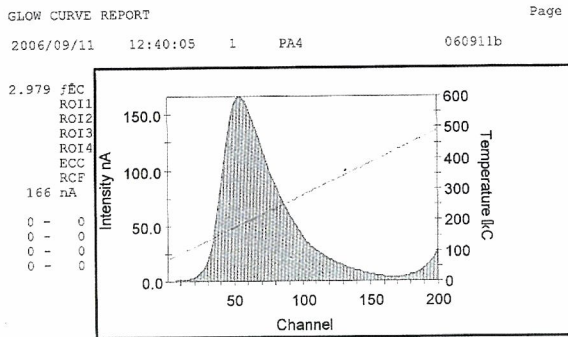


図64 O. 5kGy照射し回収したパプリカのグローカーブ (Glow1)

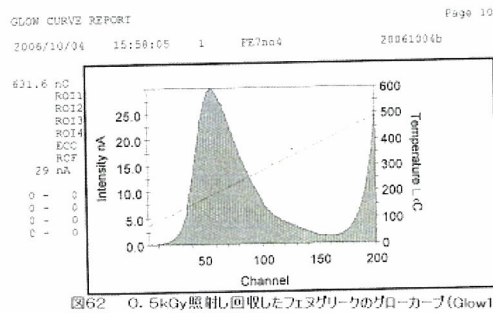


図62 O. 5kGy照射し回収したフェンネルのグローカーブ (Glow1)

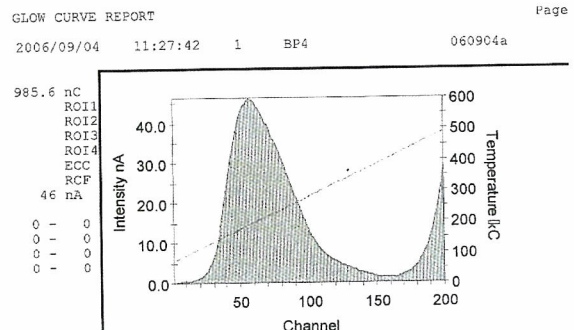


図65 O. 5kGy照射し回収したブラックペッパーのグローカーブ (Glow2)

(Glow1を生じる線量)とTL比との関係を示す。原理的にはこのグラフよりTLが0.1となる線量を外挿または内挿して求め、その値が検知のための最小の線量ということになる。しかし、実験により求めたTL比では点数が3で少なく外挿または内挿で求めるには十分ではなく、またばらつきも大きく、さらに実験を重ねる必要があると思われる。

図66は8の添加回収と同様に添加回収を行った結果を示す。8の添加回収と同様、ターメリック、セロリ、パプリカの

3種類の試料の平均が100%を超えている。

D. 考察

1. 標準線量の照射精度と再現性

TL法により食品の放射線照射を検知するためにはいくつかの重要な技術が必要であるが、その中でもGlow2を求めるための標準線量を照射する(再照射)技術は照射・非照射を判断するための物差しといえる基本技術と位置づけられる。

本研究で用いたコバルト 60 ガンマ線照射施設は国内において線量の標準供給を行うことも視野に置いて整備が続けられている施設であり、本研究を行うための照射施設として最適な施設といえる。さらに、施設のみならず、線量を求めるための線量計に関する研究も活発に進められており、信頼できる照射が行える条件を備えているといえる。今回の研究における実験で標準線量照射のための精度、再現性を調べたところ、満足する結果が得られた。今後も照射施設として優れた性能を維持していくためには的確な施設維持管理が要求されるとともに、照射及び線量測定を行う技術の維持向上に努める必要がある。

2, 鉱物の結晶化度と TL 量

TL 測定の対象となる鉱物の結晶化度の違いによって発光量に大きな差が生じる事がわかった。検知を行う食品の産地や土壌の種類により回収できる鉱物は異なるため、それぞれに対応できるように検討を行う必要があるが、鉱物の TL 発生に関する基礎知識として重要である。

3, 鉱物の粒度と TL 量

鉱物の粒度が小さければ比表面積が大きくなり試料としての発光量は大きくなると思われるが、試料皿での重なりによる光の吸収が起こり装置で観測できる量が減少することは考えられる。今回の実験では、粒度が大きい (250 μm) 方が小さいもの (125 μm) に比べ、観測できた発光量が多かった。しかし、試料皿

の大きさや試料の置き方等が関わることは明らかであり、経験を積み重ねることにより工夫、改善していく必要がある。

4, 照射後の経時変化と TL 量

試料の保管期間が長期間にわたっても検知ができたという報告はあるが、今回は特に短期間の内での TL の経時変化について着目して検討した。しかし、調べた範囲では急激な減衰等特異的な現象は見あたらなかった。

5, アニール温度と TL 量

アニールによる発光量の減衰は、今回の実験の範囲内では発光量が多い鉱物でも少ない鉱物でも割合としてはほぼ一定の値であった。アニールすることにより測定される発光量が少なくなるのは検知という観点からはマイナスであるが、データのばらつきが小さくなるという点は検知の信頼性という面からは大きなメリットである。鉱物中にトラップされた電子は温度上昇とともに放出される結果、発光量が減少するものと思われるが、アニールにより不安定な成分が取り除かれ、安定な測定結果が得られるようになるといえる。TL 法におけるアニールは極めて照射の検知という信頼性を確保するために有用な手法といえる。

6, 検出下限線量 (鉱物試料について)

TL 法により放射線照射が検知できる最小の線量について、いくつかの鉱物試料について調べたが、当然鉱物の種類によって異なる。低線量照射の場合では

S/Nが下がり、検出はできたとしても信頼性には欠ける。食品の照射検知という観点からは信頼性、客観性のあるデータが求められるということは当然である。グローカーブの形において相対的にノイズの少ない安定な状態が得られるような状態になって客観性、信頼性のあるデータと成りうると考えられる。この状態を呈するだけ照射された時の線量が検出下限線量というべきであろう。今回の研究では結論を出すまでには至っていないと考えられる。

7, 標準線量の最適化 (TL比への影響)

標準線量の照射は検知の物差しの役割りを果たす重要な過程であり、この場合Glow2がS/Nの大きい値となる必要があり、これは当然鉍物の種類に依存する。これも経験を積み重ねることにより、対象に適した最適な線量が容易に決められるようになると考えられる。

8, 添加回収

添加回収実験を繰り返し試みたことにより、食品試料から測定に必要な鉍物を回収する技術の向上を図ることができた。しかし、抽出回収した鉍物試料にはまだ有機物が分離しきれずに残ってしまう場合も生じる。このような試料では測定に支障を来すことになるので、方法の改善により有機物の入り込まない抽出法の開発が必要となる。さらに検討の必要がある課題である。

9, 食品の照射検知における線量下限

今回の検討では線量下限を求めるためのデータ数が十分とはいえず、さらに多くのデータの積み重ねが必要である。今後は香辛料の種類を特定するなどじっくりと取り組み、線量下限のデータ取得などを行いたい。

E 結論

食品の放射線照射をTL発生に基づき検知するための種々の因子について検討を行った。食品に付着している鉍物にはTLが多いもの、少ないもの、また鉍物を抽出しやすいもの、しにくいものがあり、それぞれに対し適切な対応が必要である。この検知手法において決定的な方法はなく、経験を積むことにより得られるノウハウを蓄積することにより多くの場面に適応できると考えられる。今回の検討ではもって鉍物は結果に基づき、グローカーブの形、考察を基にして検知を行う。標準照射の線量の決定、線量の照射、皿へ載せる量、最適な条件で測定しなければならない、最適な条件を見つけるには経験が必要であり、今回の研究はそのために役立った。

謝辞

貴重な種子島の土壌を採取・供与てくださった独立行政法人 医薬基盤研究所 種子島研究所 香月先生に深謝する。

参考文献

1) 伊藤均:JAERI-Review 2001-029「食品照射の基礎と安全性 —食品衛生・貯蔵にはたす放射線処理の可能性—」、日本原子力研究所 (2001)

- 2) 宮原 誠：食品の安心・安全確保推進研究事業 放射線照射食品の検知に関する研究 平成17年度 総括研究年度終了報告書 後藤典子：「照射食品検知のためのTL法の確立」 51-89(2006)
- 3) 田辺寛子：「市販香辛料の熱ルミネッセンス特性」 東京都立産業技術研究所研究報告 第4号 2001年
- 4) D. C. W. Sanderson, C. Slater and K. J. Cairns, : Detection of irradiated food. *Nature* 340, 23-24 (1989)
- 5) D. C. W. Sanderson, C. Slater and K. J. Cairns, : Thermoluminescence of food: origins and implications for detecting irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 34, 915-924 (1989)
- 6) S. Pinnioja: Suitability of the thermoluminescence method for detection of irradiated foods. *Radiat. Phys. Chem.* 42, 397-400 (1993)
- 7) G. Lesgards, A. Fakirian and J. Raffi: Thermoluminescence identification of irradiated foodstuffs: LARQUA research. *Detection methods for irradiated foods -current status.* Edited by C.H. McMurray, E.M Stewart, R. Gray and J. Pearce, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996 158-167
- 8) 小嶋 拓治、田中 隆一：Radioisotopes, Vol.41, 320-330. 電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いた大線量測定 (1992)
- 9) Standards on Dosimetry for Radiation Processing, (2002) ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO BOX C700, West Conshohocken, PA 19428-2959
- 10) 小嶋、橘、羽田、金子、春山、田中：「放射線加工レベル 60Co γ 線高線量率校正用電離箱システム」、RADIOISOTOPES, Vol. 50, No.7, p81 (2001)
- 11) 橘、小嶋、羽田、金子、四本、田中：「放射線加工レベル大線量校正用 60Co γ 線照射施設の特性評価」、RADIOISOTOPES, Vol. 48, No.4, p69 (1999)
- その他参考にした文献
- 1) 田辺寛子：「照射食品検知のための熱ルミネッセンス法におけるTLピークの分離」 東京都立産業技術研究所研究報告 第1号 1998
- 2) 「照射粉末食品のTL測定における試料調整」後藤典子、山崎正夫 食品照射 第39巻 第1,2号 (2004) 8-12
- 3) 澁谷智晃、香取佳子、瀧野清彦、柳哲郎「放射線照射食品の検知調査」食品衛生研究 vol.55, No.11(2005) 57-62
- 4) 須永博美：放射線照射施設と照射技術 - 食品照射の実際 食品照射 第40巻 第1, 2号 25-47 (2005)

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）
分担研究年度終了報告書

照射食品検知 TL 法の実験室内再現性に関する研究

分担研究者	宮原 誠	国立医薬品食品衛生研究所
協力研究者	小木曾基樹	日本食品分析センター
協力研究者	武川哲也	原子燃料工業株式会社
協力研究者	田形 肇	日本冷凍食品検査協会
実験協力者	加藤毅	日本食品分析センター
実験協力者	尾作浩司	日本食品分析センター
実験協力者	永田理恵	日本食品分析センター
実験協力者	柿平僚	日本食品分析センター
実験協力者	高橋なつき	日本食品分析センター
実験協力者	山田 瑠美子	日本食品分析センター
実験協力者	吉田哲生	原子燃料工業株式会社
実験協力者	川上宏之	日本冷凍食品検査協会

研究要旨 照射食品の検知法のうち香辛料など多くの食品に適用でき、判別精度の高い熱ルミネッセンス（TL）法による検査方法を本年も引き続き検討した。昨年の研究成果をもとに、鉍物抽出量と TL 比について TL 法の室内再現性を調べた。定性試験法なので、照射・未照射の判定が可能であればよく、その確率が高いほど優れた試験法である。昨年の検討をもとに予試験を行い、鉍物抽出量は 100 g の試料を用いて、ここに示した分析方法に従って処理するとターメリック（粉末・ホール）、黒胡椒、赤唐辛子、フェネグリーク、クミン、セロリ、オールスパイス、黒ごま、パプリカ、オレガノ、コリアンダー、生姜、シナモンなどについては必要な鉍物量を確保できた。タマネギ、ニンニクなどからは鉍物質は抽出できなかった。

本試験では、単位重量あたりの抽出を各試料 1 日 3 回試行し、これを 3 日繰り返して、その再現性を精査したところ、平均試料率はセロリシードが最高で 3.4mg/g、最低がフェネグリークで 0.002mg/g であった。再現性のもっと悪かったのはコリアンダーで 3 日間の CV% は 66% で、もっと良かったのはクミンで 10% であった。

TL 比は日による変動が大きく、安定しないが、照射・非照射の判定はある程度可能である。TL 比 0.1 を照射の基準とすれば、今回検討したすべての試料の TL 比は 0.1 以上であり、正しく判定できたことになり、極めて正確な試験法として採用が可能なものであろう。非照射試料に付いての検討は今後の課題とした。

A. 研究目的

海外では30数か国で殺菌、芽止め、保存期間の延長などを目的として食品への放射線照射が行われている。現在わが国において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、そのほかの食品への放射線照射は禁止されている。しかし、平成15年度に東京都が実施した「放射線照射食品探知調査」では熱ルミネッセンス法（以下、TL法と記す）によって「放射線の照射が推定された食品」が検出されている¹⁾。市販香辛料のTL法による研究においても「照射の可能性が大なもの」が報告されている²⁾。

一方、旧厚生省に対する要望として、平成12年12月に香辛料協会から、香辛料への放射線照射許可についての要請が出されている。また、平成17年10月に閣議決定された原子力政策大綱において

食品照射に対する基本的な考え方が示され、原子力委員会は食品照射専門部会を設置した³⁾。

放射線を照射した香辛料などの食品を一般消費者が判別するのは困難である。国際的に見ても照射食品には放射線を照射した旨の表示をし、消費者の選択の自由を保障することが求められている。

照射した旨の表示を確認する方法として、照射食品の判別方法（検知法）が必要である。

EUでは照射食品の検知法として10種類の方法をヨーロッパ標準法^{4~13)}に制定している。このうち、TL法⁸⁾は香辛料をはじめとする多くの食品に適用でき、判別精度は高い。まず照射食品の検査法として、TL法の確立が望まれるため、TL法の検査手順を決めるのに必要な基礎的データを集め、検査方法を検討した。昨年度の研究で100gの香辛料からとれ

表1 各種香辛料から分離できた鉍物量

品名	産地	形状	試料採取量 (g)	鉍物量 (mg)
オールスパイス	ジャマイカ	ホール	100	2.4
黒コショウ	インド	ホール	100	1
黒コショウ	マレーシア	ホール	100	4 ~ 6.5
黒コショウ	マレーシア	ホール (選別)	100	5.7 ~ 8.7
黒コショウ	ブラジル	ホール	100	1.2
黒コショウ	ベトナム	ホール	100	3.2
黒コショウ	(イエロー)	ホール	100	2.3
セロリ	インド	ホール (種子)	100	630
ローレル	トルコ	ホール	50	0.95
パプリカ	スペイン	粉末	5	2.7 ~ 11
パプリカ	チリ	粉末	5	9.8 ~ 13
ショウガ	中国	ホール	100	0.87
ターメリック	中国	フィンガー	100	4.9
ターメリック	マドラス	フィンガー	100	22
ガーリック	米国	チョップ	100	2.3

る鉍物の量を後藤らは報告している（表 1）。

一般に流通している香辛料から抽出可能な鉍物量は、TL 測定に十分であると考えられている。今年度これをさらに種類を多くして調べ、いくつかの香辛料については、抽出量についての再現性を検討し、これを予試験とした。同時に検体の TL を調べ、バックグラウンドの様子を観察した。

さらに、照射試料を作成し、抽出量と TL 比の再現性を調べ、再現性の本試験とした。

B. 研究方法

今回の検討対象は放射線照射許可の要請も出されている香辛料とした。

1 予試験

1-1 目的

香辛料への放射能照射の有無を判別する方法として、香辛料に付着している鉍物を用いた熱ルミネッセンス法 (TL 法) が知られている。本検討においては、測定に必要な香辛料の量を調べ、得られた鉍物の発光曲線を測定することを目的とする。

a, 検討試料 (香辛料) : 海外で収穫後殺菌の行われていないと推定されるものを輸入者から購入した。(表 2 参照)

b. 予試験であるので一カ所の試験研究機関に試験を依頼して実施した。依頼先を日本食品分析センターとした

C) 試料の調製

① 鉍物の分離

検体 2) 及び 3) は約 2 g, 検体 7) は約 50 g, それ以外の検体については約

100 g を 1 L のポリビーカー (以下「ビーカー A」という。) にとり、検体が十分に浸る程度の水を加え、必要に応じて攪拌しながら超音波浴に 15 分間入れた。別の 1 L のポリビーカー (以下「ビーカー B」という。) の口に目開き 125 μ m のナイロンメッシュを取り付け、ビーカー A 内の検体及びビーカー A に残っている沈殿物を含む水を通した。さらにメッシュ上の検体を水で洗った後、ビーカー B を 15 分間静置し、上澄みをデカンテーションした。残った沈殿物を水とともに 50 mL の遠沈管に移し、遠心分離した。

上澄みを捨て、ポリタングステン酸ナトリウム溶液 (ポリタングステン酸ナトリウム 250 g を水 150 ml に溶解する。) を 15 mL 加え、超音波浴に 5 分間入れ、遠心分離し、再び上澄みを捨てた。

この沈殿物を 10 mL 試験管に移し、遠心分離後、上澄みを捨て、5 mL のポリタングステン酸ナトリウム溶液を加え、攪拌させたのち遠心分離した。

② 鉍物の精製

10 mL の水を遠沈管の器壁を洗うように加え、スポイトで界面に浮いた有機物を吸い取り、水を吸い取った後、ポリタングステン酸ナトリウム溶液も取り除き、沈殿物を残した。

次に、10 mL の水を加え沈殿物を攪拌して、これを遠心分離した後、水を捨て、沈殿物を残した。再度、水を加え、この

操作を1回繰り返した。

③ 水分除去

アセトン3 mLを加え、攪拌して、遠心分離後、鉍物を残し、アセトンをパスツールピペットで吸い取り、捨てた。

④ 重量測定

あらかじめ重量を測定したバイアル瓶に残留物を移し、窒素気流下で残留物を乾固した。さらに、このバイアル瓶の重量を測定し、この重量から、あらかじめ測定したバイアル瓶重量を差し引いたものを、残留物の重量とした。結果を表-1に示した。

なお、検体1)～3)及び検体24)については試行数1回で、その他ものについては試行数2回で試験を行った。

2) 熱ルミネッセンス測定

3-1)-④で1 mg以上の残留物が得られたものについて、熱ルミネッセンス測定を行った。

なお、検体16)及び25)に関しては、2回分の残留物を合わせて測定した。

<熱ルミネッセンス測定装置操作条件>

熱ルミネッセンス測定装置：TL-3500(Thermo社)

試料室雰囲気：窒素ガス

昇温条件：開始温度 70℃

終了温度 490℃

昇温スピード 6℃/秒

2 本試験の実験概要

2-1 試料

市販の香辛料をスーパーマーケットで購入した。

2-2 分析実施機関

一機関ですべてを実行するのが理想であるが、負担が大きすぎるとの指摘から、3つの機関に分担した。日本食品分析センター永山研究所、原子燃料工業株式会社 熊取事業所、日本冷凍食品検査協会 横浜事業所

2-3 電子線照射

原子燃料工業(株)のロードトロン型電子加速器8)を用い、各試料100gに対して10MeV電子線で下記目標線量まで照射した。

2-4 実験手順

i. 装置

熱ルミネッセンス測定装置

試料室雰囲気：窒素ガス(G3)

昇温：開始温度70℃、終了温度490℃

昇温スピード：6℃/秒

照射施設 γ線(コバルト60)

超音波浴

恒温槽(50±5℃)

遠心分離器

運転条件：1000 G、2分間

遠沈管攪拌器

セミ・マイクロ天秤(0.01mg程度まで測定可能なこと)

台秤(200gから0.5gまで秤量可能なこと)

除電気

ii. 試薬・試液など

ポリタングステン酸ナトリウム溶液(比重2.0)

ポリタングステン酸ナトリウム(Na₆[HW₁₂O₄₀] x H₂O) 250 gを水150mlに溶かす。

1mol/l 塩酸

調製する場合は、塩酸(35～37%) 8.8ml を水に加え 100ml にする。

1mol/l アンモニア水

調製する場合は、アンモニア水(28%) 6.8ml を水に加え 100ml にする。

アセトン：試薬特級

蒸留水、またはイオン交換水

鉍物分離用ナイロンメッシュ

目開き 125 μ m

試料皿 (ステンレス製)

底面が TL 測定装置の加熱板に密着する大きさ (6mm id、2mm 高)。アセトンに浸漬して超音波浴で洗浄し、密閉容器に保存する。

iii. 試料の調製

(1-1) 鉍物の分離 (粒状検体の場合) (水抽出) 試料約 100 g (SLW、g) を 300～1000 ml のビーカー (試料の容積の 2 倍程度) に入れ、水 200～500 ml (試料が十分浸る程度) を加え超音波浴に 15 分入れる。

(濾過) 新しい目開 125 のナイロンメッシュを篩の枠に取り付ける。ナイロンメッシュは試料ごとに毎回取り替える。

超音波処理の終わった懸濁液をそのメッシュで濾過し、別の 500～1000ml ビーカーで濾液を受ける。ナイロンメッシュ上の残渣を蒸留水で洗う。メッシュ上の残渣を廃棄する。

(洗い込み) 試料を入れたビーカーに残っている濾液はナイロンメッシュでろ過し、ビーカーの器壁の付着物は蒸留水で流しながら、メッシュで濾過し、これらの濾液を合わせる。さらにナイロンメ

ッシュ上の有機物も蒸留水でよく洗い、濾液に合わせる。

(デカンテーション) 合わせた濾液を 15 分間静置し、上澄みをデカンテーションで捨て、沈殿物を残す。デカンテーションするときはビーカーをゆっくりと傾け、序々に水を捨てる。沈殿物が舞い上がるので、途中で止めずに上清を捨てる。(遠沈管への洗い込み) デカンテーションの終わったビーカー中の残留物を 50 ml の遠沈管に移す。このとき、ビーカーに鉍物が残るので、遠沈管の上でビーカーを傾けて蒸留水で洗い流す。一度で集めきれないときは、遠心分離時、上澄みを捨て、残りの沈殿物を集める。

(遠心分離) これを遠心分離後、上澄みを捨て、15 ml の遠沈管に沈殿物を移す。これを遠心分離後、上澄みを可能な限り捨てる。

(比重液による遠心分離) ポリタングステン酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、懸濁させた後、遠心し、鉍物質を沈殿させ、上清を捨てる。

以下、(2) 鉍物の精製 の操作を行う。

(1-2) 鉍物の分離 (粉末検体の場合 1) (鉍物質の抽出) 試料は約 2～5 g (SLW) とする。50 ml の遠沈管に採り、ポリタングステン酸ナトリウム溶液 15～30 ml 加えて軽く攪拌し、溶液中に試料を均一に懸濁させる。

(超音波処理) 遠心分離するためにポリタングステン酸ナトリウム溶液を加えてバランスを取った後、超音波浴に 5 分入れる。

(遠心分離) 遠心分離した後、遠沈管の底からスポイトで一気にポリタングステン酸ナトリウム溶液約 5ml とともに沈殿物を吸い取り、15ml の遠沈管に移す。これを合計 2 回繰り返す。

(残渣からの鉍物質抽出) 最初に試料を入れた遠沈管 (50 ml) の残渣にポリタングステン酸ナトリウム溶液 5 ~ 10 ml 加えて、浮上物を均一に懸濁させる。ポリタングステン酸ナトリウム溶液を加えてバランスを取った後、超音波浴に 5 分入れる。

前の操作と同様に、遠心分離の終わった遠沈管の底からスポイトで一気に沈殿物を吸い取り、先の 15ml の遠沈管の懸濁液にあわせる。(抽出液の再遠心) すべての懸濁液を 15ml の遠沈管合わせた後、バランスをとり、沈殿物を遠心分離をする。

(上清の除去) 遠心後、上層をスポイトで取り除く。

上清を取り除いた遠沈管の器壁を洗うように水 2ml を静かに加え、界面に浮いた有機物をスポイトで除去した後、上層の水を吸い取ってのぞく。ついで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液もスポイトで取り除き、沈殿物を残す。遠沈管の器壁についた有機物は、小さく切って湿らせたティッシュで拭き取る。この時点で、沈殿物の大部分は鉍物になる。

総量およそ 2 mg の沈殿物が抽出できるまで、(1-2) の操作を繰り返すこと。この場合同じ袋から、サンプリングすること。また、10g 以上の試料が必

要と予想されるときは (1-1) の実行を考慮する。

以下、(2) 鉍物の精製の操作を行う。

(2) 鉍物の精製

(遠心分離) 再度、ポリタングステン酸ナトリウム溶液 2 ~ 5 ml をこの沈殿に加え、攪拌し、懸濁後、これを遠心し、沈殿を分離する。

(上清の除去) 上層のポリタングステン酸ナトリウム溶液をスポイトで吸い取り除去し、鉍物を残す。器壁についた有機物は湿らせたティッシュで拭き取る。

(水洗) 次に、蒸留水数 ml を加え、攪拌した後、さらに蒸留水を加え 10ml にする。これを遠心分離した後、デカンテーションまたはピペットで水を捨て、鉍物を残す。

再度、蒸留水を加え、この水洗操作を 1 回繰り返し、合計 2 回水洗浄する。

(3) 炭酸塩の除去と蒸留水による洗浄 (塩酸処理) 1mol/l 塩酸 2 ml を加え鉍物を攪拌する。15 ~ 20 分間放置する。

(中和) 1mol/l アンモニア水約 2 ml を加え、攪拌し、蒸留水を加えて、液量を 10ml にする。

(水洗) 遠心分離後、上清を捨て、鉍物を残す。数 ml の蒸留水に鉍物を懸濁し、さらに蒸留水を加え 10ml にする。遠心分離後、上層を捨て、鉍物を残す。再度、蒸留水を加え、この操作をさらに 1 回繰り返し、合計 2 回水洗浄する。

(中和の確認) pH試験紙で中性であることを確認する。

(4) 水分除去

(アセトン洗浄) アセトン3~5mlに懸濁し、遠心分離後、鉍物を残し、アセトンをパスツールピペットで吸い取り、捨てる。(このとき、アセトン懸濁液が白濁した場合はポリタングステン酸ナトリウムが除去されていないので、水洗を数回おこなってからアセトンを加え、上清を捨てる。)

再度、アセトンを加え、この洗浄操作をさらに1回繰り返す、合計2回行う。

(色素除去、必要に応じて行う) ターメリック、パプリカは色素が鉍物に付着しているため、アセトン溶液が着色する。この場合は着色がなくなるまで、アセトンで洗う。

(乾燥) アセトン洗浄が終了した沈殿はデシケータなど埃が入らない容器に入れ、アセトン臭が無くなるまで、風乾燥する。

(5) アニール

(アニール) この残渣を50℃に保った恒温槽に入れ16時間アニールする。

(重量測定) 残渣の重量(EW, mg)を測定する。

(保存条件) これを保存するとき、遮光した容器に入れて、15℃以下で冷蔵保存する。

(6) 測定試料皿に鉍物搭載

(5)の残渣に0.2~0.5mlのアセトンを加え、沈殿を懸濁する。

1試料につき、1個の試料皿の重量DW(mg)を測定し、蓋つきの容器(ペトリ皿等)に入れておく。パスツールピペット(または25~50μl分取できるマイクロピペット)で、遠沈管の底のわずから鉍物を吸い上げ、鉍物が落下して、ピペットの先端に集まるのを待って試料皿に1~2滴落とす。

試料皿には1~1.5mg位鉍物を載せる。少ないようであれば、再度、鉍物を吸い上げ、鉍物を滴下し、皿に載せる。

鉍物を載せた試料皿の重量(試料+皿)(G'1W, mg)を測定する。

iv. TL測定

(第一発光の測定) 熱ルミネセンス測定装置の加熱板に鉍物を載せた試料皿を置き、発光を測定する。この発光量をGlow 1'(G'1, nC)とする。

(第一発光曲線の発光極大温度の記録) この発光曲線から発光極大の温度(T1, °C)を記録する。

(バックグラウンドの量測定) 加熱板の温度が50℃以下になってから、直ちに発光を再度測定し、この発光量B1(nC)をバックグラウンドとする。

(重量測定) 一回目のTL測定後、試料+皿の重量を測定する(B1W, mg)。

$$G1 = (G'1 - B1) / (B1W - DW) \quad (\text{nC} / \text{mg})$$

(容器への収納) 試料を皿ごとに所定の容器に梱包して、放振協に送る。

(標準線量照射とアニール) 鉍物を試料

皿に載せたまま照射（1 k Gy）し、遮光して、50℃に保った恒温槽に入れ16時間アニールする。

（照射と加熱は放振協が行う。）

（輸送方法）クール宅急便でTL測定器のある場所まで輸送される。）

（重量測定）標準照射された試料を受領したのち、その試料の重さ（皿＋試料）（G2 'W, mg）を測定する。

（第二発光の測定）熱ルミネセンス測定装置の加熱板に標準線量を照射した試料を皿ごと置き、発光を測定する。この発光量をGlow 2'（G' 2, nC）とする。

（第二発光曲線の発光極大温度の記録）この発光曲線から発光極大の温度（T2, °C）を記録する。

（バックグラウンドの量測定）加熱板の温度が50℃以下になってから、直ちに発光を再度測定し、この発光量Glow 2' B（B2, nC）をバックグラウンドとする。

（重量測定）二回目のTL測定後、試料＋皿の重量を測定する（B2W, mg）。

$$G2 = (G' 2 - B2) / (B2W - DW)$$

(nC/ mg)

（TL比の計算）次の式により、鉍物量とTL発光比を計算する。

$$TL \text{ 発光比} = G1/G2$$

2-5（判定）

ラボとしての判断をする。

2-6 試行回数

試料から鉍物を分離し、鉍物の一部

（約1 mg）を試料皿に載せTL測定する。これを1日3回試行し、日を変えて、合計3日間測定した。

参考事項

1) 検体量は鉍物の付着量が多いことがわかっている場合は、鉍物を1mg程度分離できる量に減らすことができる。例えば、セロリシードでは10 gで測定が可能であった。

2) 器具類はプラスチック製が望ましい。ただし、ポリスチレン製の遠沈管にアセトンを加えると溶けるので、他の素材ものものを使用すること。

ガラス器具には鉍物が付着しやすい。ガラス製のビーカーや遠沈管を再使用する場合は、十分洗浄し、使用前に鉍物が付着していないことをルーペなどで確認する必要がある。

ガラス製のピペットを使用する場合も、器壁に鉍物が付着してアセトンや水で洗い流しても取れなくなることがある。鉍物を試料皿に移す場合などは吸い上げる液を少量にし、付着する量を抑える。

3) ポリタングステン酸ナトリウムは有害であるので、廃液は回収することが望ましい。扱うときは風通しの良いところで扱うか、防塵マスク等の防具を着装することが望ましい。

4) TL測定装置からの排気は局所排気することが望ましい。（有機物が焦げるにの他に、甘ったるいにおいがすることがある。）

5) 分離した鉍物を試料皿に載せるのにマイクロピペットを使用する場合は、分

取量は 25 ~ 50 μ l が適当であるが、25 ~ 50 μ l 用のチップでは鉍物を吸い上げにくく、滴下しにくい。チップは容量の大きいもの(250 μ l 用)を使用する。試験におけるその他の注意点

a) アニール条件

本研究では、加熱条件を 50°C 16 時間とした。鉍物を抽出後のアニールは各実験室で行うので、この条件を遵守すること。過剰なアニールは発光強度を極端に弱め、不十分なアニールは TL 比が一定になりにくい。

b) TL の測定条件

電源投入後三〇分以上、暖気運転をすること。

発光量の積分範囲は 70-490°C とし、昇温速度は 6°C / 秒。

次の測定は加熱板が 50°C 以下になってから実行すること。

二回目の TL 測定は GW' 2 の量が 0.7 mg 以上残っていることが望ましい。

c) 試行回数 5 回

e) TL 機器の点検

TL メーカーの点検項目に従い、常に正常な運転状態を保つこと。

項目は以下で始業時、およびおよそ 10 回測定ごとに記録すること。() 内は通常値。

項目

- PMT ノイズ (200pA 程度)
- リファレンス・光の強さ (20nC 位)
- PMT 印加電圧 (約 800V)
- PMT 冷却温度 (15°C)
- バックグラウンド・ノイズ

(十分に小さいこと)

f) 天秤の日常点検

TL メーカーの点検項目に従い、常に正常な運転状態を保ち、正しく扱うこと。

百分の 1 mg まで秤量するので、天秤の安定性、再現性に充分注意を払うこと。始業時点検は以下のとおり。

項目

- 暖機運転の実施 (暖気運転、120 分以上通電)
- 水平の確認 (水平の状態)
- 秤量皿やその周辺の汚れ、異物の点検 (皿の状態)
- ゼロ設定後、測定物を載せおろしして、ゼロの戻りを点検する。(再現性)
- 標準分銅を (1mg) を載せ、指示値を確認する。(指示値)
- 点検結果の記録。
- 温度の記録 (温度 17 ~ 27°C) (温度)

C 研究結果

1、香辛料から分離できる鉍物量 (予試験)

香辛料には多くの種類があるが、本研究ではわが国への輸入量の多いものを検査対象とした。

検体の採取量を決定するため、香辛料から分離できる量を確認した。鉍物量は試料の不均一のため、個々の試料によって単位重量あたりの鉍物付着量は大きく異なっていると予想された。 TL 測定

表2 各香辛料から得られた鉍物量

検体番号	品名	結果 (mg)		採取量 (g)
		1 回目	2 回目	
1)	黒胡椒	1.77	—	100
2)	パプリカ	1.1	—	2
3)	セロリ (種)	1.17	—	2
4)	トウガラシ	1.01	1.27	100
5)	トウガラシ	1.61	1.6	100
6)	トウガラシ	22.55	34.78	100
7)	パセリ	0.17	0.07	50
8)	ショウガ	5.55	10.67	100
9)	オレガノ	5.45	3.89	100
10)	オレガノ	1.24	2.09	100
11)	オールスパイス	1.05	0.88	100
12)	オールスパイス	2.17	2.13	100
13)	ガーリック	0.01	0.01	100
14)	シナモン (Zeylanicum)	0.47	1.16	100
15)	シナモン (Cassia)	1.25	1.44	100
16)	シナモン (Cassia)	0.78	0.68	100
17)	マスターシード	0.01	0.01	100
18)	マスターシード	0.42	0.21	100
19)	白ごま	0.23	0.37	100
20)	黒ごま	2.83	1.11	100
21)	たまねぎ	0.03	0.01	100
22)	たまねぎ	0.04	0	100
23)	たまねぎ	0	0.02	100
24)	ターメリック	14.06	—	100
25)	フェヌグリーク	0.93	0.37	100
26)	コリアンダー	2.12	1.73	100
27)	クミン	39.05	44.37	100
28)	桂皮	0.06	0.09	100

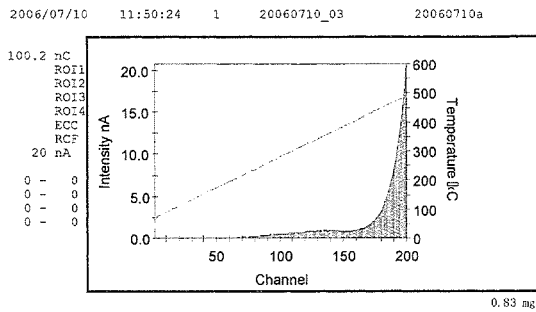


図-1 検体 1) の TL

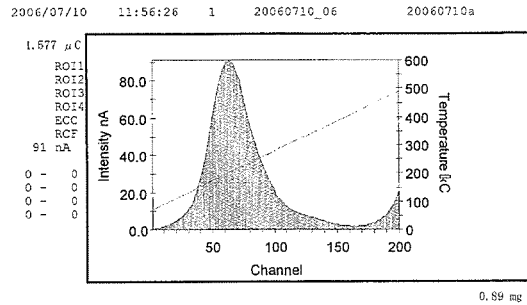


図-2 検体 2) の TL

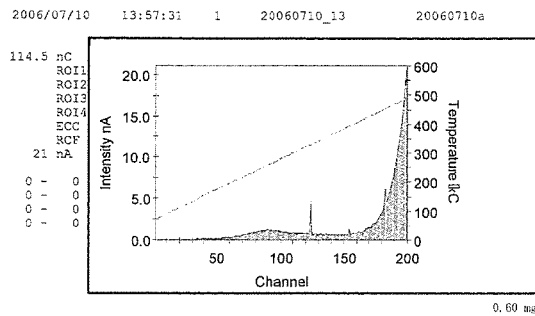


図-3 検体 5) の TL

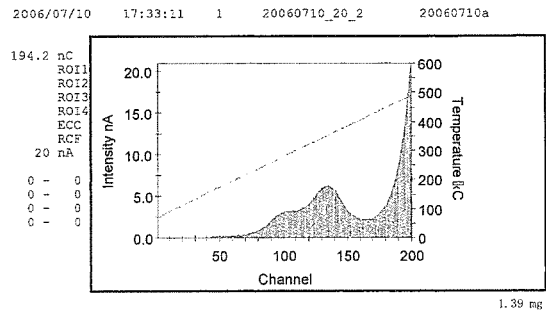


図-4 検体 12) の TL

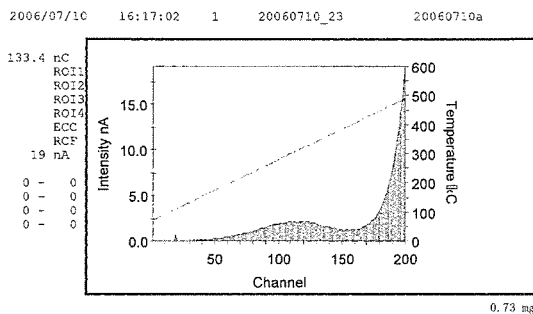


図-5 検体 14) の TL

には、1mg 程度の鉍物を分離する必要があり、これを満たすにははじめにどれくらいの試料を用いればよいかを知る必要がある。市販の試料について抽出試験を行い、参考となる試料量を示すことを目標とした。

昨年度の研究結果である所定の TL 測定手順に従い、香辛料から鉍物を分離し、その重量を測定した。

ついで、香辛料から分離した鉍物の TL

測定をし、発光曲線を得た。

表 2 に示すようにこの予試験において 28 種類の香辛料のうち 18 種類について、100 g から熱ルミネッセンス測定に最低限必要とされる 1 mg 程度の鉍物を得ることができた。

最大の量を与えたのはクミンで 44mg であった。また、ガーリック、タマネギなどは途中の加工のために、付着鉍物量は 0 に近かった。

したがって、多くの試料については試料量 100 g 程度を目安として試験を行うことにより、熱ルミネッセンス測定に必要な鉍物を捕集できるか否かを判断できるものと考えられた。

抽出された鉍物について、TL 発光曲線を調べた。図に示すように様々な発光曲線が得られた。

多くの試料から得られた鉍物の TL は

図1のような極大温度を示すことなく450°Cを越えると一方的に発光が増えていった。これは、ヒーターの加熱により、試料や試料皿等が発光をするためと考えられている。

図2は照射香辛料によく見られるTL曲線で照射試料であったことを強く示唆するが、標準照射を行って第2TLを測定していないので断定できない。

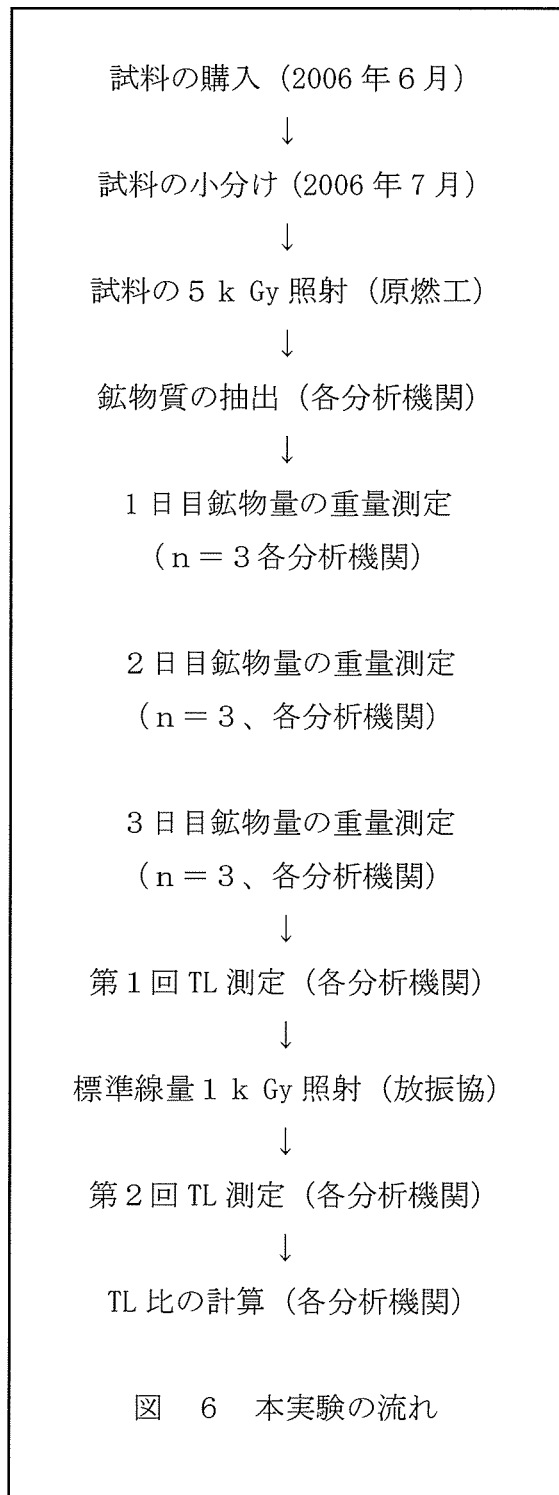
図3と250°Cくらいに低い山が一つ見られるので、天然のTLと考えられるが、ピークの位置が低温であることから、断定できない。

図4は280°Cと350°Cに極大が見られるので、天然由来のTLと考えられるが、2つ以上の産地のものがブレンドされたか、あるいは異なった温度で殺菌された原料がブレンドされた可能性を示唆するものと考えられた。

図5は340°Cくらいに極大をもつ大きなピークで天然由来のものと考えられるが、かなり多くの発光量を持つことから、長石等の含量が多いものと推測された。

2 室内再現性 (本試験)

市販の香辛料を用いた。この試料に電子線を用いて5 kG y 照射し、各試料について、1kg 以上を3つの試験検査会社に送付し、鉍物の抽出量の再現性並びに、抽出鉍物のTL量と標準線量1 k Gy 照射後のTL量との比について再現性を調べるように依頼した。このために必要なマニュアルや、天秤やTL測定器などの機器の標準取り扱い法のガイドが必要であった。 試験項目は抽出可能な鉍物



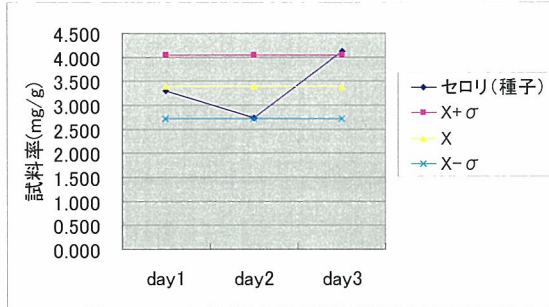


図7 セロリ(種子)の試料率

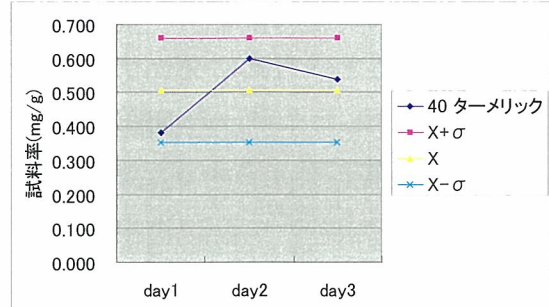


図8 ターメリック(粉末)の試料率

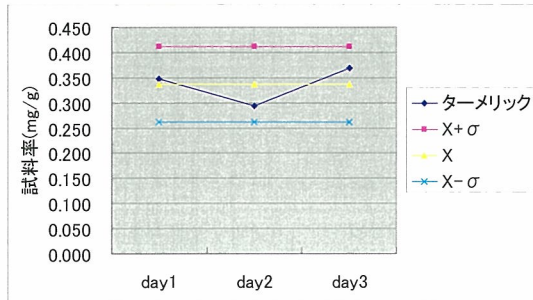


図9 ターメリックの(ホール)試料率

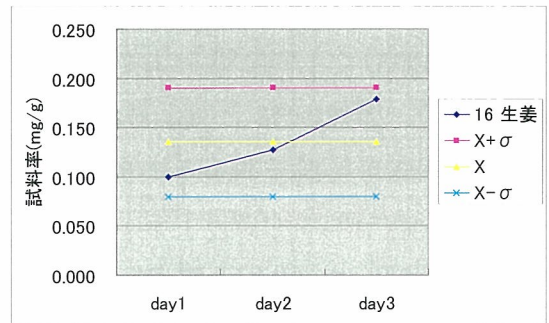


図10 生姜の試料率

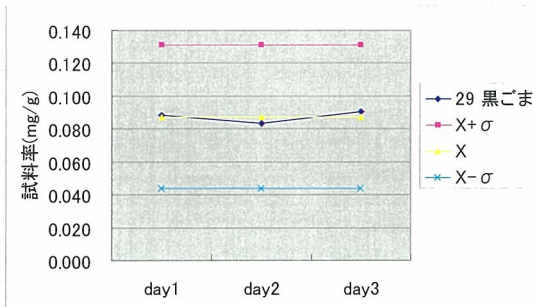


図11 黒ごまの試料率

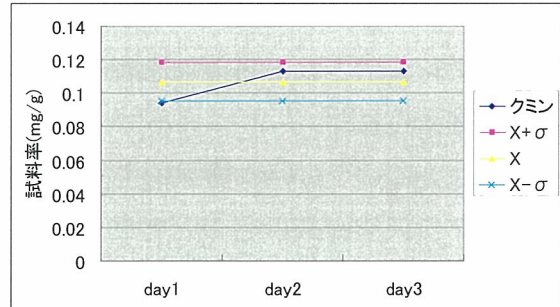


図12 クミンの試料率

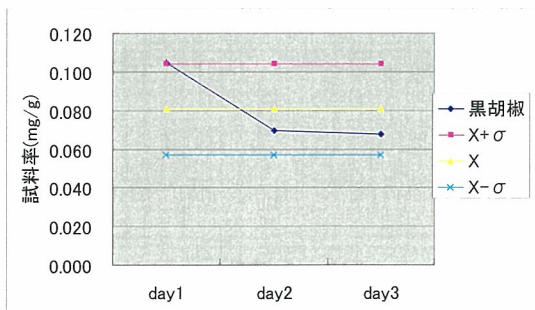


図13 黒胡椒の試料率

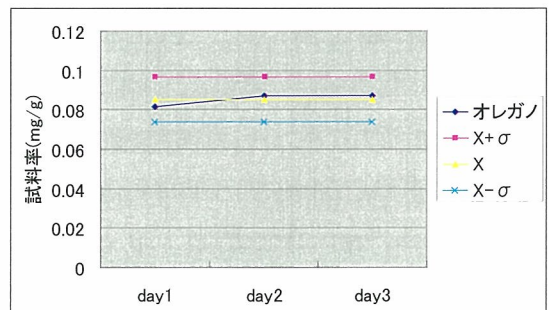


図14 オレガノの試料率