

図 1 5 パプリカの試料率

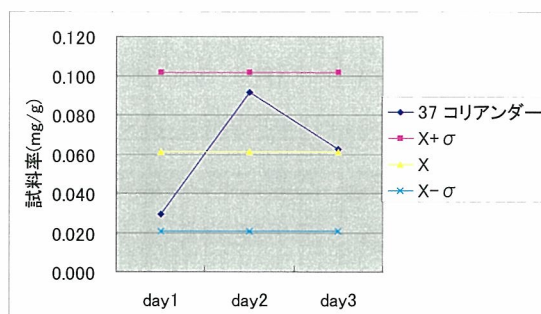


図 1 6 コリアンダーの試料率

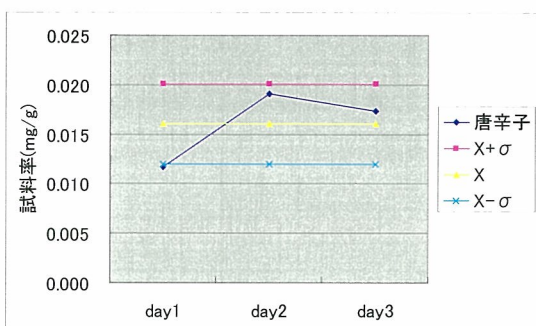


図 1 7 赤唐辛子の試料率

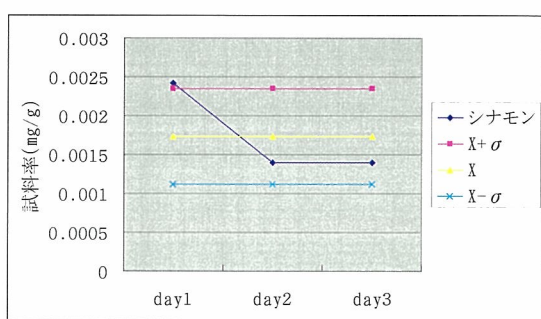


図 1 8 シナモンの試料率

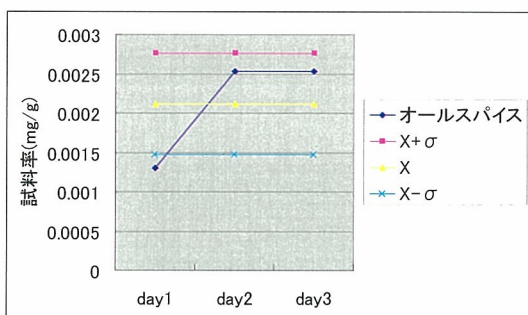


図 1 9 オールスパイスの試料率

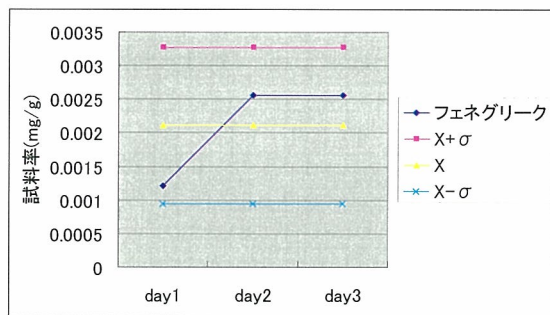


図 2 0 フェネグreekの試料率

量と TL 比とした。10MeV の電子線を用いて、室温、常圧の大気中で 5 k Gy 照射した。

この試料を 100g づつとりこれから鉍物を抽出した。これの重量を精密に測定した。1つの試料について3回くりかえした。この試行を独立して3日繰り返した。この結果を図7から図20に示した。

セロリ、ターメリック (粉末並びにホール) 生姜からは多くの鉍物質が分離され、 1σ の下限でも、十分な鉍物が抽出可能で、100g の検体をはじめに用いる必要がないと考えられた。

図11の黒ごまはばらつきが大きく測定日差が大きい、マイナス 1σ でも必要量が確保できた。しかし、変動が大きいため、最小の検体量として100g は必

要だろう。

図 2 1 のクミン、図 1 3 のオレガノ、図 1 5 パプリカは比較的再現良く安定して抽出が可能で、初期試料量を 100 g から少なくすることが可能であろう。

図 1 6 のコリアンダーはばらつきが大きく測定日差が大きいが、マイナス 1σ でも必要量が確保できた。しかし、変動が大きいので、最小の検体量として 100g は必要だろう。

図 1 7 の赤唐辛子、図 1 8 のシナモン、図 1 9 のオールスパイス、図 2 0 のフェネグリークは初期試料量 100g を減らすことは出来ず、むしろ 150g とか 200g と

かの増量を考える必要があるだろう。

得られた鉱物を TL 測定後、放射線利用振興協会高崎事業所にまとめて送り、標準線量 1kGy を照射し、16 時間 50℃ のアニーリングの後、試験実施機関に送り戻された。

これの TL 測定を行った後、TL 比を測定した。このため、厳密な意味では独立した TL 比の実験でない。しかし、吸収線量については目標線量の 5% になるように管理されており、いつでも同じ線量が正確に照射されていると考えて差し支えない。

はじめの目的照射線量を 5 k Gy と想

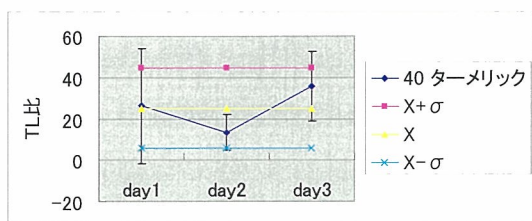


図 2 1 ターメリック (粉末) の TL 比

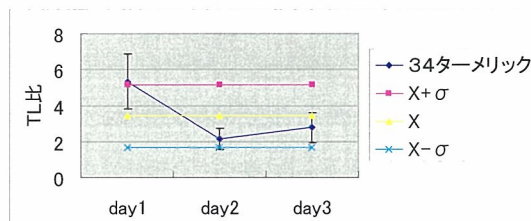


図 2 2 ターメリック (ホール) の TL 比

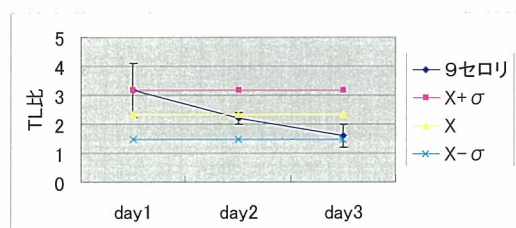


図 2 3 セロリ種の TL 比

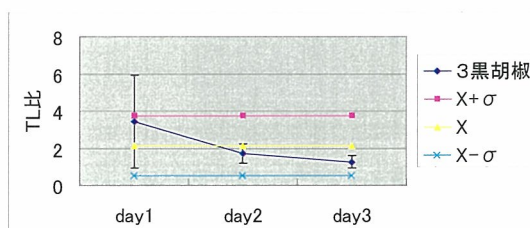


図 2 4 黒胡椒の TL 比

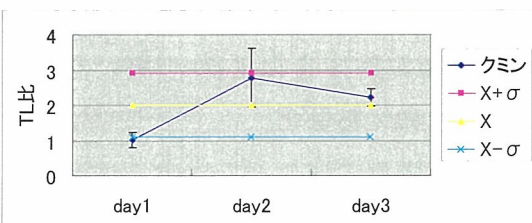


図 2 5 クミンの TL 比

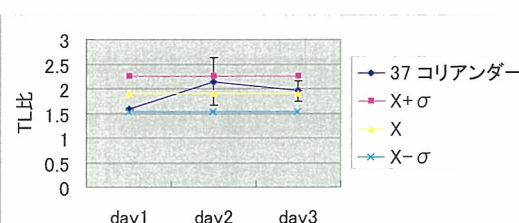


図 2 6 コリアンダーの TL 比

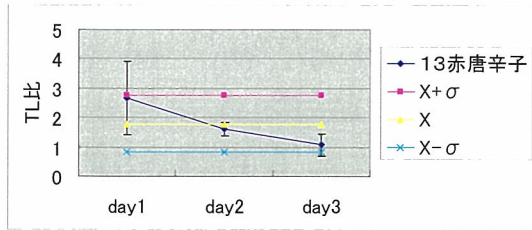


図 2 7 赤唐辛子の TL 比

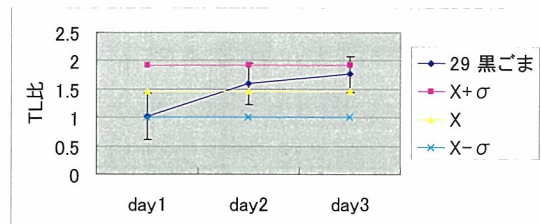


図 2 8 黒ごまの TL 比

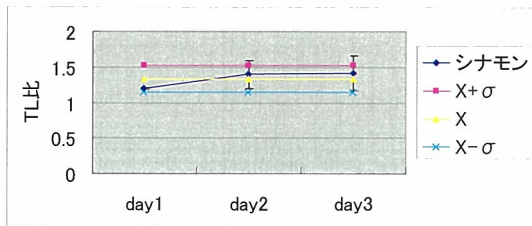


図 2 9 シナモンの TL 比

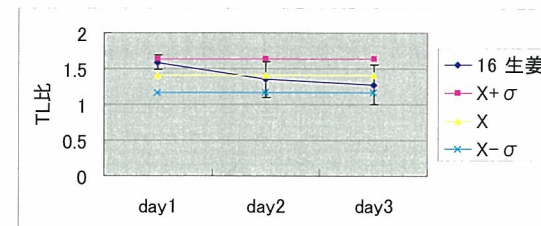


図 3 0 生姜の TL 比

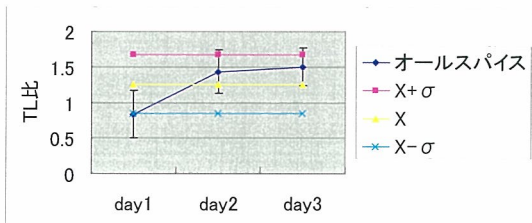


図 3 1 オールスパイスの TL 比

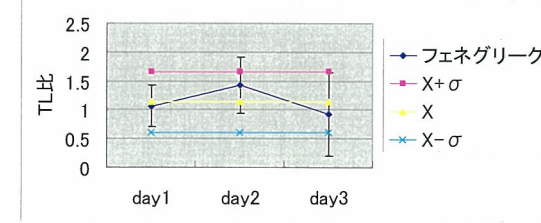


図 3 2 フェネグリークの TL 比

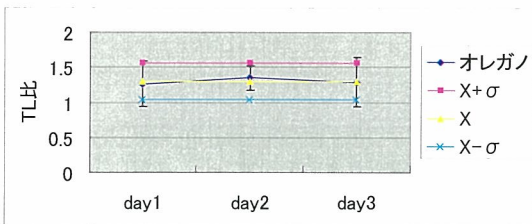


図 3 3 オレガノの TL 比

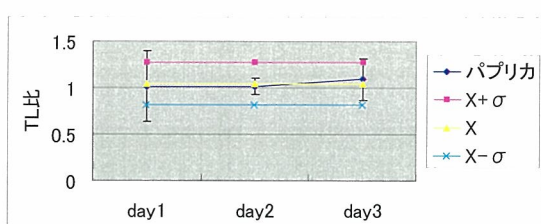


図 3 4 パプリカの TL 比

定し、その量を電子線照射し、標準線量を 1 k Gy とした。したがって、時間とともに起きる減衰やアニールによる減少を考慮しても TL 比は理論的には最大 5 となり、これを越えることは原理的に考えにくい。しかし、現実的に図 2 1 に示すような結果が得られるときもあった。粉末のターメリックの平均 TL 比は 25 であり、 σ 19.4 でバラツキが大きいこと

から実験に問題があったことも考えられる。図 2 2 のターメリックも平均値 3.4 と大きな TL 比を示した。図 2 3 セロリ、図 2 4 黒胡椒、図 2 5 クミン、図 2 6 コリアンダー、図 2 7 赤唐辛子の TL 比の平均が 2.3 から 1.5 の範囲にあった。これら試料の σ 値 (標準偏差) は日によって安定せずバラツキの大きさが変化した。しかし、コリアンダーだけは小さな

σ値を与え、安定したTL比を示した。
 図27赤唐辛子、図28黒ごま、図29シナモン、図30生姜、図31オールスパイス、図32フェネグリーク、図33オレガノ、図34パプリカはTL比の値は平均で1.5以下であった。しかし、赤唐辛子とフェネグリークは大きな変動幅を与える日が散見された。
 全体としてみると日を追って

安定した値を与える様に見えるもの(図23、24、27、30)、はじめからほぼ一定のTL比を与えているもの(図26、29、33、34)、一定の傾向が見られず安定した結果が得られないもの(図21、22、25、28、29、31、32)があった。

表3 抽出量に及ぼす変動推定因子

香辛料の種類	根もの、葉物、実物等の利用部分の違で鉦物量が異なる。
香辛料の産地とグレード	原産国国家基準、業界基準等がある場合ない場合
香辛料の乾燥方法等	HACCPなどの衛生管理がなされているか否か
香辛料の異物除去方法	異物除去等の選別方法の良否
香辛料の加工	加工された香辛料である場合
試験者の技術・熟達度	試験技術者の技量の良否

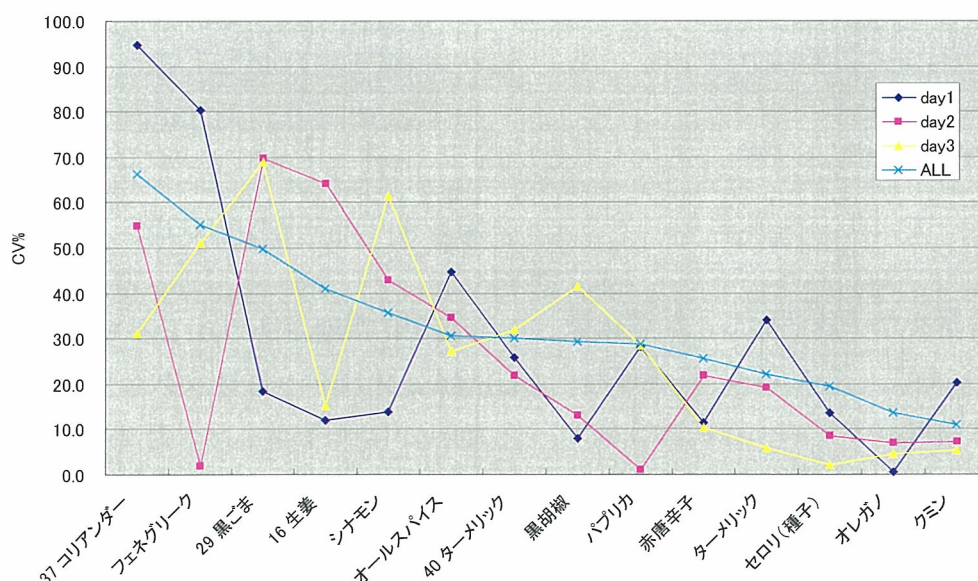


図35 試料率のCV%

D. 考察

1. 試料から分離できる鉍物の再現性

抽出される鉍物量は種々の要素によって大きく変化することが、考えられる。表3にその考えられる要素を列挙した。

本研究を通じて、試験法や試験者の因子よりも、試料の不均一性や香辛料の精製度の相違などの試料固有の要素が本試験法の適用に大きく影響することが懸念された。しかし、実際には多くの試料については試験が可能であることが分かった。

図35に試料率の再現性をCV%として示した。コリアンダー、フェネグreek、黒ごまのように変動が大きく安定しないものもあったが、おおむねCV%は50%を切るものが多かった。

これは香辛料の種類によりその形態が異なる上、付着している鉍物の大きさ等が異なるため試料の均一性が異なり安定した結果が得られない場合が多くあると考えられた。すなわち、CV値が1日目より2日目、3日目に小さくならない試料が多く見られ、試験者の不慣れがないとすれば、試料の不均一と考えざるを得ない。

このような結果は前年の後藤らの報告にもあり、100 gの粒状香辛料から1mg以上の鉍物を分離することができたので、試験のための採取量を100 gとできるだろう。一方、セロリシード、クミンなどからは大量の鉍物が分離された。これら検体についてはラボ試料が少なく、処理量は少ないほうが精製が容易な

ので、採取する検体量を10 g以下に減らすことを検討するべきだろう。

粉末の場合、ホールの試料と粉末の試料では付着している鉍物量は経験的に異なっており、粉末のものの方が多い場合が多い。試料の量が多くなると多量のポリタングステン酸ナトリウム溶液を必要とするので、試料は10 g位から検討するべきであろう。

しかし、白胡椒の場合、ほとんど鉍物質を抽出できないこともあり、本研究でも検討したが満足できる結果が得られなかった。

今後、試験実施に当たり、各機関に置いては検体量を決める予試験が必要であろう。そのために予備知識として本研究の数値が役立つだろう。また、それに必要な余分な試料量を確保できるように依頼者に働きかけることが必要だろう。

2 TL比の再現性

EU諸国で利用されているTL試験法では、照射・非照射の判別はこの数値で行うことになっている。本試験法は定性試験法とされており、TL比そのものの再現性を精査しても意味がない。従って、ある基準にこのTL値を当てはめて、照射・非照射の判別確率を調べて、その再現性を検討することとした。

TL比に影響する因子は表4に示す。多くの因子が絡んでおり、試験実施者が留意すべき点も多いが、サンプルの均一性に関わる点が多い。このため、試料の吸収線量を推定できないとする定性試

表4 TL比に影響を及ぼす因子と管理方法

目的照射線量の均一性	照射むらがあると TL 比は一定にならない。通常公比は 1.5 位と推定される。
鉍物質の結晶状態等	単位重量あたりの発光量の異なる鉍物の混合物である場合、その混合割合が試料の部位によって不均一であることがある。ブレンドされた場合など。
分離された鉍物質の純度	分離された鉍物に多くの有機物や水分が含まれていると単位重量あたりの発光量に変化し、TL 比が変動する。正確な試験分離操作が必要。
アニーリングの精度	アニーリングの温度、時間等がばらつくと発光量に変化する。厳密な管理が必要。
標準照射線量の精度	5%以内の均一照射が必要である。
TL 測定装置の精度・安定性	管理方法はメーカーの推奨方法による。
天秤の精度安定性	管理方法はメーカーの推奨方法による。

験法として使用されているのだろう。本試験法の原型は被爆線量の測定にあるのだから、本来なら定量性があり、その再現性は 20%程度保証されている。

TL 比は目的線量を 5 k Gy とし、標準付加線量を 1 k Gy とした。目的照射から 2 ヶ月以内の分析となるため、TL 比が不安定にならないように第一発光を測定するまえに、アニールすることにした。これによって、高発光などの不安定要因を緩和することが出来た。

標準照射は放射線利用振興協会で行うこととし、5%以内の誤差で照射を行った。

TL 測定機器は我が国ではほとんど普及していないので、使用に関する説明会とうの開催を輸入業者に依頼するなどの万全を期した。

天秤については普及された機器なのでメーカーの講習会テキストに基づき、研

究方法の部に記述したようなマニュアルを作成した。

これらの機器の管理状況は後から分かるように記録を付けることにした。

このような様々な対策を施して試験室内の再現性を CV% として求めた。

図 3 6 に CV% の結果を示した。粉末のターメリックは極めて変動が大きく、いずれの日も TL 比の CV% は 40% を大きく上回った。これは粉末の試料なので試料の均一性については大きな問題はないと考えられるが、原因は分からなかった。

黒胡椒は 1 日目だけ大きな CV 値を与えたが、残りの日は安定していたので、これは抽出技術上の問題と考えられた。本試験法で十分対応が可能であることが示唆された。

赤唐辛子は 1 日目は 40% を越えるなど変動が大きく 2 日目 3 日目になっても

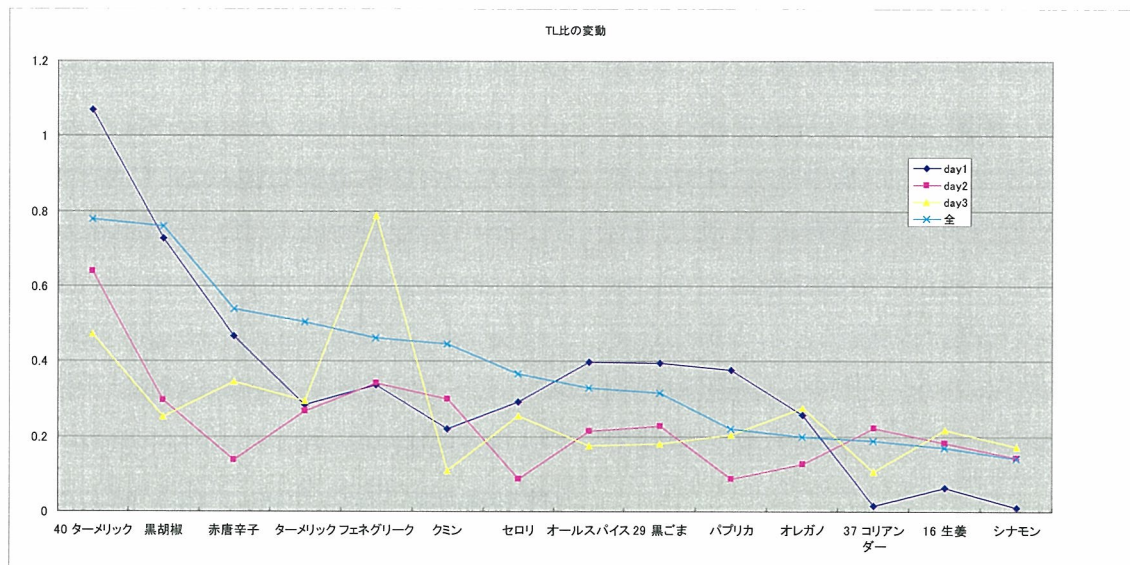


図36 TL比のCV%

一定の傾向が見られなかったことから、安定した結果が得にくい試料なのだろう。

ターメリック（フィンガー）、クミン、セロリは安定した結果を与えた。しかし、全体のCV%は3日間のCV%より大きいことから、TL比値の日間格差が大きいことを示している。これは測定系に問題があることを示唆するように考えられるが、原因を特定出来なかった。

フェネグリークは3日目に大きなCV%を与えたことから、試料の不均一性が考えられた。

オールスパイス、黒ごま、パプリカ、は1日目のCV%が最も大きく、慣熟すると安定した結果が得られることがわかる。

オレガノ、コリアンダー、生姜、シナモンははじめから安定したCV%を与える試料であった。比較的扱い易い試料のように考えられた。

TLの値は被爆線量測定の場合厳密に

諸般の条件を整えても、20%位の不確実性を含んでいると言われている。この検知法の場合、TL比の再現性はCV値40%以下なら、安定していると考えても良いのだろう。

E. 結論

昨年の研究成果や本年の予試験をもとに、鉍物抽出量とTL比を用いてTL法の室内再現性を検討した。

鉍物抽出量は100gの試料を用いればここに示したターメリック（粉末）、黒胡椒、赤唐辛子、ターメリック（フィンガー）、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、シナモンについては必要な鉍物量を確保できることが示された。試料の状態によっては、試料量を10g以下にすることも可能である。

しかし、予試験の段階で、タマネギ、ニンニク等は鉍物質が抽出されずTL法

では検知できなことが分かった。

TL比は日による変動が大きく、安定しないが、照射の判定は可能である。

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。しかし、非照射の判別が的確に可能かどうかは今後の課題であらう。

謝辞

各種香辛料から忍耐を要する鉱物の分離作業を丁寧におこない、多数のTL測定を慎重におこなっていただきました各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 澁谷智晃、香取佳子、淵野清彦、柳哲郎；放射線照射食品の探知調査、食品衛生研究、55、57-62 (2005)
- 2) 田邊寛子；市販香辛料の熱ルミネセンス特性、東京都立産業技術研究所研究報告、4、149-150 (2001)
- 3) <http://aec.jst.go.jp/jicst/NC/senmon/syokuhin/index.htm>
- 4) EN 1784, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing fat. Gas chromatographic analysis of hydrocarbons (2003)
- 5) EN 1785, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing fat. Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of

2-alkylcyclobutanones (2003)

- 6) EN 1786, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing bones. Method by ESR spectroscopy (1997)
- 7) EN 1787, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy (2000)
- 8) EN 1788, Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated (2001)
- 9) EN 13708, Foodstuffs - Detection of irradiated food containing crystalline sugar by ESR spectroscopy (2002)
- 10) EN 13751, Foodstuffs - Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002)
- 11) EN 13783, Foodstuffs - Detection of irradiated food using Direct Epifluorescent Filter Technique/Aerobic Plate Count (DEFT/APC). Screening method (2001)
- 12) EN 13784, Foodstuffs - DNA comet assay for the detection of irradiated foodstuffs. Screening method (2001)
- 13) EN 14569, Foodstuffs - Microbiological screening for irradiated food using LAL/GNB procedures (2004)

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 法の室間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
実験協力者	広門雅子	東京都立健康安全研究所
実験協力者	藤沼賢司	東京都立健康安全研究所
実験協力者	染川憲一	日本アイソトープ協会
実験協力者	廣庭隆行	日本アイソトープ協会
実験協力者	等々力節子	食品総合研究所
実験協力者	斉藤希巳江	食品総合研究所
実験協力者	小林一夫	食品衛生研究所
実験協力者	小木曾基樹	日本食品分析センター
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	酒井 耶須子	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	川上宏之	日本冷凍食品検査協会
実験協力者	田形 肇	日本冷凍食品検査協会
実験協力者	武田 寿	横浜検疫所
実験協力者	八木俊幸	神戸検疫所
実験協力者	武川哲也	原子燃料工業株式会社
実験協力者	吉田哲生	原子燃料工業株式会社
実験協力者	杉 恵理子	放射線利用振興協会
実験協力者	清水隆志	放射線利用振興協会

研究要旨 行政目的の照射食品検査方法が求められており、その構築が現在急務とされている。行政目的の試験法に求められている最も重要なことは試験法の信頼性でこれを担保する科学的な証左は主に再現性である。本研究は昨年度作成した TL 法の原案の改良とその再現性について調べたものである。香辛料 5 種類（黒胡椒 (BP)、オレガノ (OR)、赤唐辛子 (RP)、パプリカ (PA)、ウコン (TA) (ターメリック)) に電子線照射して放射線の線量が 3 水準の未知試料（合計 3 5 0 個予備試料を含む）を作成し、これを 1 0 試験研究機関に送付し、試験を実施した。分析された試料は 2 6 9 個で正答率は 9 8 %であった。極めて正確な結果が得られる試験法であることを示した。

目的

照射食品¹⁾は我が国に置いては原則的に禁止されており、照射ジャガイモ以外は流通が禁止されている。諸外国における規制緩和の影響で我が国に照射食品の輸入されるリスクが高まっていると考えられている。昨年度から照射食品に関する試験法の検討²⁾を行い、18年度はその改良と再現性に関する検討を行うこととした。

TL法については東京都産業技術研究所が中心になって、我が国で研究されてきた。^{3~6)}しかし基礎的な研究の域をでなかった。そのような研究の成果として、市場に出回る食品の中に照射を疑うような食品があったことが報告された。⁷⁾そのほか諸外国ではTL法の応用を広げる研究や試験法としての再現性を確かめる試験などが報告され、データは充実してきた^{8~12)}。しかし、本法の持っている潜在的な再現性のない点に関する報告はなかった。

本試験法はもとの照射線量を正確に測定できないことから、定性分析法に位置づけられている。

しかし、本来TL法は被曝線量を定量するための試験として現在でも利用されている方法である。従って、放射線量とそれを与えられた鉱物のTL発光量は厳密に比例関係にあるので、決められた同一検体については定量性・再現性が高い分析手段である。このような優れた測定技術を照射食品の検知として適用するとなぜ定性的な扱いになるのか原因・理由を列挙した。

定性試験 TLの再現性に影響する因子

1. 照射後 TL測定までの期間
2. 照射された鉱物の結晶度・粒度
3. 照射された後の熱履歴
4. 照射された後の光の量
5. TL測定時の鉱物の形・粒径
6. TL測定時の発光量
7. TL測定時の昇温条件

これらの因子のうち、発光量に大きな影響を及ぼすのが目的照射の不均一性と照射後の期間で、ふつうはその吸収線量と共に不明である。鉱物質の結晶度や粒度は畑や乾燥場・保存場所ごとに同じと考えられるので、ロットで決まるが、他のロットについては異なった性質のものとなる。照射後の滅菌などで加熱されるとアニールされたとの同じ結果となり、その条件次第ではTL発光量が減少するので、この時点で吸収線量と発光量との直接的な関係は崩れ、元の放射線量は不明となる。天日などの当たるところに保存展示されるとここでも減光することが知られており、元の線量と発光量の間には無くなる。さらに、TL測定時にも定量性が無くなる要素があり、試料から抽出された鉱物質は粉体あるいは粒状で、試料皿上での厚さや平面的な広がりや一定にできないので、受光部が平面である測定器に対する受光効率が常に変化する。これでは定量性を確保できない。広く使用されている発光の読み取り器は微量の発光を測定するために、フォトンカ

ウンティングの手法を用いている。これは大量の発光があるとすぐに飽和してしまい、正確な測定ができない。さらにこの方法ではフッ化リチウムを用いて、一定波長、一定の形をした塊の発光回数を調べて、発光量と関連づけており、任意の物質の発光量を正確に示すものではない。昇温条件により、発光量が変わることが知られており、ヒーター温度の校正、試料量(多いと温度が上がりにくい)、単位時間あたりの発光量などの因子により定量性が変化する。

これらの多くの原因から定性試験とされているが、注意深く試験をすることにより、再現性を高めた試験法案が策定されており、これの再現性がどれくらい在るのか調べる必要がある。

ここでは香辛料 5 種類 香辛料 5 種類 (黒胡椒 (BP)、オレガノ (OR)、赤唐辛子 (RP)、パプリカ (PA)、ウコン (TA) (ターメリック)) に電子線照射して放射線の線量が 3 水準の未知試料 (合計 350 個 予備試料を含む) を作成し、これを 10 試験研究機関に送付し、いくつかのパラメーターについての再現性を調べ、分析が再現性よく実行できるか調べた。

B 研究方法

1 試料

市販の香辛料をカネカサンスパイスイで購入し、100 g ずつに小分けした。

2 分析実施方法

一機関で通常の 1 セット 75 検体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、1 種類の検体

を線量 (5 検体) ごとに 3 つの機関が分担した。

3 参加機関

以下の 10 機関。東京都立健康安全研究所、日本アイソトープ協会、食品総合研究所、日本食品衛生協会、日本食品分析センター、日本冷凍食品検査協会、横浜検疫所、神戸検疫所、原子燃料工業株式会社、放射線利用振興協会、各機関の作業の進行状況は表 2 に示した。実験計画を立てる参考とした。

記号の意味：TL1TL2 は TL 測定した日

SI は標準線量を照射した日

RP は報告書を用賀が受領した日

4 電子線照射装置と実施機関

原子燃料工業(株)のロードトロン型電子加速器を用い、各試料 100g に対して 10MeV 電子線で初期放射線照射として、目標線量 5kGy まで照射した。

線量測定は FWT ラジアクロミック線量素子を用い、NPL の標準線量校正をおこなった。

5 標準線量照射装置と実施機関

(独)日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所(原子力機構高崎研)食品照射棟第 2 照射室のコバルト 60 を線源とする照射装置を用いた。

第 2 照射室で用いているコバルト 60 線源は 2,657TBq (2006.6.1 現在) で長さ 45cm、直径 11mm の棒状線源 90 本を板状にセットしたものである。

照射は線源より 62cm 離れた 1kGy/h の線量率になる位置で、室温、1 時間の静止照射で行った。

線量測定に用いた「アミノグレイ線量計」は日立電線社製、ESR 装置は日本電

表 1 各機関の作業過程の記録

月	日	事項	月	日	TL1	SI	TL2	RP
8	25	検体の購入		8	YQO		NFRI	
		小分け		9		YQO		NFI
9	5	照射作業		10			JFFIC	JFRL
	15	試料引渡し		11				
		TL1	SI	TL2				
	28	NFRI					RADA	
	29	JFRL					YQO	
	30						YQO	
10	1						RADA	
	2		JFRL					
	3	NFRI						JRIA
	4							
	5			JFRL				
	6	JRIA						TMIPH
	7				JFHA			YQO
	8							
	9							NFRI
	10		JRIA					
	11	RADA						
	12	NFI		JFRL		JFHA		
	13			JRIA				
	14							
	15							
	16							
	17		NFI					
	18	TMIPH						
	19	RADA						
	20			NFI				RADA
	21						KQO	
	22							
	23	JFFIC						
	24	RADA						
	25	JFFIC						
	26		RADA・JRIA					
	27							
	28							
	29							KQO
	30			RADA・JRIA				
	31		TMIPH					
11	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6		NFRI	TMIPH				JFHA
	7	YQO	JFFIC					

子社製 JER-RE2X である。

アミノグレイ線量計による測定は、高崎研が（独）産業技術総合研究所の標準放射線場で校正した電離箱式線量率計 10) により校正した高崎研のガンマ線の場 11) で照射して作成した「標準アミノグレイ」(0.1、0.2、0.5、0.7、1.0、2.0、5.0、7.0、10、20、50、70、100 k Gy) による検量線を用いて行った。

6 研究に用いた試験法

i. 装置

a. 熱ルミネセンス測定装置

サーモ製 HashowTLD3500 など

操作条件：

試料室雰囲気：窒素ガス (G3)

昇温：開始温度 70°C、

終了温度 490°C

昇温スピード：6°C / 秒

b. 超音波浴 SD-ULTRA 製 FU-21H

100W、40kHz など

c. 恒温槽 (50 ± 5°C)

d. 遠心分離器

日立製 05P-21 など

運転条件：1000 G、2 分間

e. 遠沈管攪拌器

f. セミ・マイクロ天秤

メトラー XS205 など

(0.01mg 程度まで測定可能なこと)

g. 除電気

春日製 KD110

ii. 試薬・試液の調整など

a. ポリタングステン酸ナトリウム
 $\text{Na}_6[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}] \times \text{H}_2\text{O}$:SOMETU-Europa 製
ベルリン ドイツ

b. 1mol/L 塩酸：シグマ アルドリッチ
ジャパン製 13-1700-5

c. 28% アンモニア水：和光製

d. アセトン：和光製、試薬特級

e. 蒸留水：関東化学製 高速液体クロマト用、またはイオン交換水

f. 鉍物分離用ナイロンメッシュ

目開き 125 μm

g. 試料皿

武蔵野銘板製：ステンレス製 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。)

h. 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 ($\text{Na}_6[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}] \times \text{H}_2\text{O}$) 250 g を水 150ml に溶かす。

i. 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。

j. 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。

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 分入れた。

(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た。ナイロンメッシュは試料ごとに毎回取り替えた。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た。ナイロンメッシュ上の残渣を蒸留水で洗った。メッシュ上の残渣を廃棄した。

(洗い込み) 試料を入れたビーカーに残っている濾液をナイロンメッシュでろ過し、ビーカーの器壁の付着物を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た。さらにナイロンメッシュ上の有機物を蒸留水でよく洗い、濾液に上記濾液に合わせた。

(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、沈殿物を残した。沈殿物が舞い上がるので、途中で止めずに上清を捨てた。

(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の遠沈管に移した。このとき、ビーカーに鉍物質が残るので、遠沈管の上でビーカーを傾けて蒸留水で洗い流した。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た。

(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した。これを遠心分離後、上澄みを可能な限り捨てた。

(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、上清を捨てた。

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)

(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を加えて軽く攪拌し、試料を溶液中に均一に懸濁させる。

(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分入れた。

(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の遠沈管に移した。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を加えて、攪拌し、浮上物を均一に懸濁させた。

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分入れた。

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た。(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おこなった。

(上清の除去) 遠心後、上層をスポイトで取り除いた。

上清を取り除いた後、その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取り除いた。

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

残した。遠沈管の器壁についての有機物は、小さく切って湿らせたティッシュで拭き取った。この時点で、沈殿物の大部分は鉍物になった。

総量およそ2 mgの沈殿物が抽出できるまで、(1-2)の操作を繰り返す必要はなかった。以下、(2)鉍物の精製の操作を行った。

(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2~5mlをこの沈殿に加え、攪拌し、懸濁後、これを遠心し、沈殿を分離した。

(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、鉍物を残した。器壁についての有機物は湿らせたティッシュで拭き取った。

(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にした。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、鉍物を残した。

再度、蒸留水を加え、この水洗操作をさらに1回繰り返し、合計2回水洗浄した。

(3) 炭酸塩の除去と蒸留水による洗浄

(塩酸処理) 1mol/l塩酸2mlを加え鉍物を攪拌し、15~20分間静置した。

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

(水洗) 遠心分離後、上清を捨て、鉍物

を残した。数mlの蒸留水に鉍物を懸濁し、さらに蒸留水を加え10mlにした。

遠心分離後、上層を捨て、鉍物を残した。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回水洗した。(中和の確認) pH試験紙で中性であることを確認した。

(3) 水分除去

(アセトン洗浄) アセトン3~5mlに鉍物を懸濁し、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、捨てた。(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回繰り返し、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した。この場合は着色がなくなるまで、アセトンで洗った。

(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、恒量になるまで風乾燥した。

(アニーリング) この残渣を50℃に保った恒温槽に入れ16時間アニールした。

(重量測定) 残渣の重量(EW, mg)を測定した。

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

(5) 測定試料皿に鉍物搭載

(4) の残渣に 0.2 ~ 0.5ml のアセトンを加え、沈殿を懸濁した。

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) に入れて保管した。パスツールピペット (または 25 ~ 50 μ l 分取できるマイクロピペット) で、遠沈管の底のわずか上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 滴落とした。

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

鉍物を載せた試料皿の重量 (試料 + 皿) (G'1 W, mg) を測定した。

このとき 1mg 以上 1.5mg 以下であることを確認した。

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、発光を測定した。この発光量を Glow 1' (G'1, nC) とした。

(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 (T 1, °C) を記録した。

(バックグラウンドの量測定) 加熱板の温度が 50°C 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した。

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

$G1 = (G'1 - B1) / (B1W - DW)$ (nC / mg)

(容器への収納) 試料を皿ごとに所定の容器に梱包して、放振協に送り、標準線量の付加を行った。

(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°C に保った恒温槽に入れ 16 時間アニールする。

照射とこの実験操作は放射線利用振興協会で実施した。

(輸送方法) クール宅急便で TL 測定器のある場所まで輸送した。

(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) を測定した。輸送による減量を確認した。

(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、発光を測定した。この発光量を Glow 2' (G'2, nC) とした。

(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 (T 2, °C) を記録した。

(バックグラウンドの量測定) 加熱板の温度が 50°C 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した。

(重量測定) 二回目の TL 測定後、試料 + 皿の重量を量った。 (B 2 W, 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 発光比を計算した。

TL 発光比 = G1/G2

(判定)

ラボとしての判断をする。

昨年の研究経験を生かすために次のような参考事項を参加機関に連絡した。

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 で測定が可能である。

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。(有機物が焦げるにおいの他に、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。

さらに各機関が独立して試験を実行するが、機器の使用方法を統一するために次のような留意点を書き添えると同時に使用記録簿の提出を求めた。

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 の重量が 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℃)
- バックグラウンド・ノイズ (充分に小さいこと)

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1mg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℃) (温度)

C 研究結果

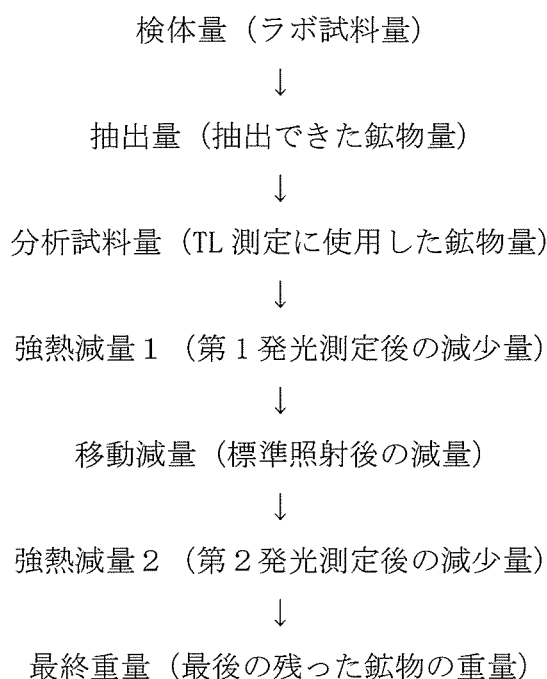


図1 各ステージごとの重量変化

1 各ステージごとの重量変化

試験法の再現性を確認する方法は結果だけで判断すれば良い。本試験法は定性試験法なので、正答率求め、その再現性を比べる必要がある。そのためには膨大な数の試料を分析する必要がある。この研究班に与えられた時間や資源では到底実行不可能である。そこで、試験実施の各段階での重量を測定し、その各段階での再現性を調べることにした。

各段階での再現性を調べると、特別注意を払わなくてはならない段階が明らかとなり、試験実施時にこれに留意すればさらに再現性の高い結果が得られることになる。

1-1 検体量 (ラボ試料量)

昨年の研究から全粒の試料では100g、粉末の試料では10gとの目安が示されていた。今回の共同試験で実際に各機関がどれだけの試料を用いたかをまとめた。ターメリックは5gから10gの範囲で各機関まちまちであった。しかし、100gをとった機関は1件もなく昨年の成果が生きていることがよくわかった。黒胡椒は全機関が100gを使った。赤唐辛子は13gから3gまでの範囲にあった。各機関の判断が分かれた。オレガノは100gから30gまで大きく判断が分かれた。オレガノの形状が黒胡椒と同じホールなのだが、粉末のような細かな形をしていたため判断が分かれたようだ。パプリカも粉末で、10gから5gの範囲にあった。

一応の基準が在ったために実験者はほ

ぼ迷うことなく検体量を決めることができたようだ。

1-2 抽出量

香辛料に付着している鉱物質は均一に分布しているので、抽出量は検体量に比例はしないが依存している。従って平均値を見ても意味がない。しかし、最低限の鉱物量が得られたかを見ることに意味がある。

黒胡椒をのぞいてすべての香辛料は試験に必要な鉱物量を確保できた。黒胡椒は最低0.7mgの確保を推奨しているが、実際は0.62mgとなった。技術的な問題が在ったと考えられる。

検体量の決め、鉱物の必要量を確保できた多くの参加者はほとんどTL試験の経験のない者であったが、本結果をから、TL試験法についての理解が進んでいると考えられた。

表2 検体量 (g)

パラメータ	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	6.7	99.9	6.5	81.0	6.2
σ	2.3	0.2	2.3	28.8	2.1
Max	10.3	100.3	13.0	100.6	10.1
Min	4.8	99.3	3.0	30.0	4.7
R	5.48	0.99	10	70.6	5.42

表3 抽出量 (mg)

パラメータ	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	5.62	3.36	5.73	35.10	12.02
σ	6.93	3.26	5.11	21.42	9.24
Max	25.97	21.70	23.20	81.18	44.20
Min	1.22	0.62	1.95	3.17	2.30
R	24.75	21.08	21.25	78.01	41.90

表4 TL測定に用いた試料量

試料量 (mg)	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	1.25	1.10	1.34	1.46	1.36
σ	0.27	0.27	0.33	0.67	0.32
Max	1.89	1.75	2.56	5.09	2.59
Min	0.71	0.48	0.39	0.97	0.99
R	1.18	1.27	2.17	4.12	1.60

1-3 TL測定に用いた試料量（分析試料量）

試験法案にTL測定に用いる鉍物質の量は1から1.5mgと規定した。実際に各参加者が使用した試料量について、香辛料ごとにまとめた。（表5）この表からわかるように、各香辛料の平均は1.1～1.46mgまでの範囲にあった。従って多くの場合この決まりを守られたと判断できる。黒胡椒に十分に鉍物質がとれない場合もあったようだが、十分な試料量を確保できた香辛料でも試料量が少ない例もあった。

これは、試験基準が守られないケースで、特に赤唐辛子のように、試料量を0.39mgしか取らないなど明らかに手順書から逸脱していたものもあった。

1-4 強熱残量1

一回目のTLを測定する時、その前後で重量がどれくらい変化するかを調べた。490℃まで空気中で抽出鉍物質を加熱すると、それに含まれていた水分や有機質はそれぞれ蒸発したり、あるいは炭化して、残留する物質の重量が変化する可能性がある。鉍物質の”純度”を確かめ、正確に試験が実行されたかを確かめる指標とした。

ターメリックは減量が0.42mgと極めて大きな減少を示した。これは一部の試験室が大きな減少量を報告したためであるが、乾燥や有機物の分離が難しい試料であろう。

黒胡椒、赤唐辛子、オレガノ、パプリカは比較的減量が少なく安定した結果を与えた。しかし、いずれの標準偏差は平均値を上回っており、それぞれの検体ごとに再現性を保ち、安定した結果を得るためにはそれ相当の技術力が必要なこと

表5 強熱残量1

強熱減量1 (mg)	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	0.42	0.10	0.14	0.08	0.10
σ	0.29	0.12	0.27	0.10	0.16
Max	1.16	0.58	1.03	0.40	0.59
Min	0.01	0.00	-0.01	-0.06	-0.07
R	1.15	0.58	1.04	0.46	0.66