

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

放射線照射食品の検知技術に関する研究

平成 19 年度 総括・分担研究年度終了報告書

主任研究者 宮原 誠

平成 20 年（2008 年）4 月

目 次

I 総括研究年度終了報告

- 放射線照射食品の検知技術に関する研究 5
主任研究者 宮 原 誠

II 分担研究報告

- 1 照射食品検知のための TL 法適用の拡大と ESR 法の確立に関する研究 12
分担研究者 棚 瀬 正 和
- 2 放射線照射香辛料の微生物学的検知法の試験に関する研究 65
分担研究者 宮 原 誠
- 3 香辛料の微生物学的検知法に関する研究 99
(照射香辛料から検出された生残菌の同定)
協力研究者 越川 富比古
- 4 TL 法の適用照射食品拡大に関する研究 105
分担研究者 宮 原 誠

総括研究年度終了報告書

放射線照射食品の検知技術に関する研究

主任研究者 宮 原 誠

国立医薬品食品衛生研究所 食品部室長

研究要旨

2007年に本研究班の成果をもとに、TL法の通知が出されるなど一定の結果が得られた。さらに、TL法の適用範囲を更に広げる必要があり、その検討を続けた。基礎的な検討と実際の試料を使う検討を同時に行った。

TL法の基礎的検討としては1) 鈳物の回収率を高めるための検討、2) 標準線量照射の精度と再現性の向上、3) TL測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索、4) 新規香辛料についての添加回収実験、5) 鈳物分離用比重液の検討、6) TL法の簡略化についての各項目について実施し、いずれも予備的に所期の結果をえた。

乾燥果実5試料、健康食品5試料を用いて、ESR法の検討を行った。測定条件の検討並び1ヶ月の経時変化を調べたところ、検知の可能性が示唆された。

微生物学的検知法は昨年度の結果にもとづき、9機関を対象に吸収線量3水準(0, 5, 7kGy)、一機関あたり75試料をセットとしてコラボを実施し、本試験法が十分に再現性があることを確認した。同時に、確認のための放射性耐性菌の同定を行うことで結果が確実なものとする事が出来た。市販の96試料を用いて、それらにTL法が適用の可否を調べた。市販の試料そのままを分析したもの(96試料)並びに試料を実験的に照射した試料(25試料)と2通り準備し、これらを比較検討した。前者のうち、82種の試料については十分な鈳物が収集できたが14試料については鈳物量が少なく試験が不能であった。照射25試料についても、同様の結果が得られ、本試験法が良好な結果を出す事が確認された。同時に、分析可能な試料を用いて、2機種 of TL測定機の比較を行ったが、一方の測定結果に問題があり、同等性を確認できなかった。

分担研究者	棚瀬正和	財団法人	放射線利用振興協会
	研究協力者	須永博美	財団法人 放射線利用振興協会
	協力研究者	武川哲也	原子燃料工業株式会社
	協力研究者	越川富比古	日本アイソトープ協会
	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	川上宏之	日本冷凍食品検査協会

A 目的

平成 17 年および平成 18 年度の「放射線照射食品の検知技術に関する研究」において、照射香辛料に対する TL 法の実用性は確認され、2007 年 7 月には本試験法が公定法として通知された。このことにより、本研究班に寄せられた期待の一部に応えることが出来た。その後、本研究班の成果をもとに、この通知法は改定されて、より完成度が高まった。さらに、この試験法は検疫所のモニタリングでも使用され、照射輸入香辛料をチェックしている。実際に、照射輸入香辛料に関する事案に関して、当該輸出業者は本試験法そのもの並びにその結果に納得するなど、本試験法の国際性が認められている。このような観点からも、本研究により我が国における放射線照射検知技術は長歩の進歩を遂げたと言える。最終年度として次のような研究・検討を行ったので報告する。

TL 法の基礎的検討としては 1) 鉍物の回収率を高めるための検討、2) 標準線量照射の精度と再現性の向上、3) TL 測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索、4) 新規香辛料についての添加回収実験、5) 鉍物分離用比重液の検討、6) TL 法の簡略化についての各項目について検討した。

一方、微生物学的検知法は、特殊な技術、設備等が必要ではなく、スクリーニングとして用いることが出来ることから、重要な検知法として国際的に取り上げられている。細菌が放射線により損傷を受けた場合には熱処理についても感度が高くなるとの知見に基づく実験を行い、ある処理条件において照射の有無を検知できる可能性が高いことを見出した。この方法について、複数の分析機関に対し、同一の試料を用いて本方法の有効性についての検証を行った。市販の 96 試料を世田谷、台東区のスーパーマーケットや製造業者から直接買い付けて、簡易コラボを実施した。市販の試料そのままを分析したもの (96 試料) 並びに試料を実験的に照射した試料 (25 試料) と 2 通り準備し、これらを比較検討した。

B 方法

B-1 照射食品検知のための TL 法適用の拡大と ESR 法の確立に関する研究

B-1-1 TL 試料からの鉍物量の抽出量の向上

砂を粒状試料の場合は試料 100 g に砂 20mg を、粉末試料の場合には試料 5 g に砂 5 mg を添加した。抽出用比重液としてポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いて抽出を行った。

試料は、昨年実施したフェヌグreek、ブラックペッパー、パプリカ、ターメリックの他に、ホワイトペッパー、カエンペッパー、ローレル、黒ゴマ、シナモン、オレガノである。

B-1-2 TL 測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索

TLD100 素子に代わる試料の条件として、発光量が 1000 ~ 1500 n C / m g 程度でピークが 1 つであるものを基本として検討を行った。標準岩石試料として市販されている JG-1 (花崗閃緑岩 (1967) 群馬県沢入)、JF-1 (長石 (1985) 長野県南木曾町) 及びカオリナイトや白陶土として知られるカオリンの試薬、RSI 社の SiO₂ を用いた検討を行った。

B-1-3 新規香辛料の添加回収

対象とした香辛料は、ミント、タラゴン、タイム、マジヨラム、スターアニス、アニスシード、クミンシード、クローブス、ベイリース、フェネルシードである。各試料 100 g に砂 20 mg を添加し、回収を行った。

試料はいずれも粒状試料として抽出処理した。

B-1-4 代替え鉍物分離用比重液の検討

検討では、ポリタングステン酸ナトリウム溶液及び飽和タングステン酸ナトリウム溶液で回収率の比較検討を行った。

B-1-5 標準線量照射の精度と再現性向上

高崎量子応用研究所から支給される線量率表を補間する実験式を作成し、照射精度を向上させる。

精密照射を行い始めた H17 年 12 月からの実測にもとに補間式を作成した。

B-1-6 ESR 法による検知技術の検討

照射した乾燥果実、健康食品、糖類の試料について ESR 信号の線量との相関を調べた。使用した試料は通常市販されている乾燥果実マンゴー、イチジク、ブルーベリー、パイン、アズノの 5 種類及びフルクトース、グルコース、スクロースの 3 種の糖類、並びに健康食品マカ、ウコン、キトサン、スピリルナ、アロエの 5 種である。

各試料の照射水準は 0, 1, 2, 5, 10kGy でコバルト 60 のガンマ線線照射した。

乾燥条件はシリカゲルを用いて、真空デシケーターに 6 ヶ月保存し乾燥した。

ESR の条件：日本電子製 JM-FE3 を使用。

Center field = 335.500 mT

Sweep width = 5 × 1.0mT

Sweep time = 1min

Mod field = 100kHz

Time const=0.03sec

経時変化の測定：照射後の時間経過による ESR 信号の減衰については上記試料について、照射後 6 日以内及び 1 ヶ月に測定した。

B-2 放射線照射香辛料の微生物学的検知法の試験に関する研究

本試験法は、参加研究機関が通常の業務で行っている微生物操作を用いる試験法であるので、著しい技量の違いはないものと推定するが、天然物の菌数は大きなばらつきが考えられるので、一般的に用いられるコ克蘭の検定とグラブスの検定を用い、外れ値を検討した。また、これらの検定方法以外に、元々大きなばらつきが予想されるデータであることから、これら検定法の適用性を確認するため、個々の菌数を同条件で測定した菌

数の平均値で除した値による方法を使用した。

B-2-1 コラボの内容

AOAC の方法に準拠し、香辛料 5 種類（黒胡椒、オレガノ、オールスパイス、パプリカ、セージ）に 2 水準の線量（5kGy, 7kGy）の電子線を照射し、非照射試料と併せて 3 水準各 75 検体の試料（約 60g）を 10 試験研究機関に配布し、そのうち 9 機関で判定し、再現性よく判定できるかどうか調べた。

B-2-2 外れ値の検討

本試験法は、参加研究機関が通常の業務で行っている微生物操作を用いる一般生菌数試験法であるので、著しい技量の違いはないものと推定するが、天然物の菌数は大きなばらつきが考えられるので、一般的に用いられるコ克蘭の検定とグラブスの検定を用い、外れ値を検討した。また、これらの検定方法以外に、元々大きなばらつきが予想されるデータであることから、これら検定法の適用性を確認するため、個々の菌数を同条件で測定した菌数の平均値で除した値（対平均値比（0.1～5）に入らない場合を外れ値とした。

B-2-3 照射・非照射の判定基準

初発菌数 < 10^3 → 照射

初発菌数 > 10^3 のとき

(初発菌数) - (加熱処理菌数) < 0.1

→ 非照射

0.1 < (初発菌数) - (加熱処理菌数) < 0.3

→ 判定不能

0.3 < (初発菌数) - (加熱処理菌数)

→ 照射

経験的にこのような基準を定めた。実用線量は 7kGy 以上とされているので十分な判定基準と考えられる。

B-3 香辛料の微生物学的検知法に関する研究（照射香辛料から検出された生残菌の同定）

放射線耐性の菌種を同定することにより、菌数検査による照射食品判定の曖昧さを補うことが出来る。

香辛料 5 種類（黒胡椒、オレガノ、オールスパイス、パプリカ、セージ）に 2 水準の線量（5kGy, 7kGy）の電子線を照射した。その照射香辛料から検出された生残菌（94 株）の菌種の同定を行った。

B-4 TL 法の適用照射食品拡大の検討

TL 法は既に完成した方法なので、精密なコラボを実施する必要はなく、市販の 96 試料を用いて、簡易コラボを実施した。市販の試料そのままを分析したもの（96 試料）並びに試料を実験的に照射した試料（25 試料）と 2 通り準備し、これらを比較検討した。

検討対象は既に通知に含まれる物あるいはそれ以外のものを合わせて、96 試料とした。入手法は世田谷及び台東地域のスーパーマーケット並びに主な香辛料メーカーから直接購入した。

用いた試料数はそれぞれ中粒香辛料 13、唐辛子系香辛料 9、樹皮系香辛料 7、根菜系香辛料 9、薬物系香辛料 11、ごま系香辛料 6、微少香辛料 10、その他 5、健康食品 26 であった。

C 結果

C-1 照射食品検知のための TL 法適用の拡大と ESR 法の確立に向けて

C-1-1 TL 試料からの鉍物量の抽出量の向上

鉍物の回収率を高めるための検討では、作業の最初に行う香辛料の入っていた袋の洗い出しが、極めて重要であることが改めて確認された。その他、多くの実験を試みているが、さらに検討を要する。

C-1-2 TL 測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索

今回実験を行った試料の中で、発光量が 1000 ~ 1500 n C / m g 程度でピークが 1 つであるとい

う条件に最も近かった JG-1 (B) などは、標準品となる可能性も期待できる。特に、標準岩石試料である JF-1 や JG-1 は、照射などの前処理なく十分な発光が得られる。

C-1-3 新規香辛料の添加回収

本実験では、技量の点で問題があり、さらに検討する。しかし、今回実施した香辛料のほぼ全てにおいて TL 法の適用が可能であるとの示唆が得られた。

C-1-4 代替え鉍物分離用比重液の検討

回収率に若干の差はあるものの、鉍物抽出に支障はなかった。したがって、安価な飽和タングステン酸ナトリウム溶液の利用も十分可能と言える。

C-1-5 標準線量照射の精度と再現性向上

$$y = -0.0225x + 944.04 \quad (\text{式 2-2})$$

なる実験式を採用して照射したところ、標準線量照射の目標とする照射線量 1kGy に対して、すべて定められた 1kGy \pm 5% の値になる結果が得られた。今年度はそれぞれ (σ) 0.02、(CV%) 1.76 となり、改善された。しかし、精度については 1.02 が最頻値であり、2% 程度のオーバーシュートである。この原因は線量測定素子アミノグレイの限界であり、さらに精度を向上するには線量の検証方法をさらに検討する必要がある。今後もこの精度を持続し、1kGy \pm 5% の範囲の標準線量照射を行う必要がある。

C-1-6 ESR 法による検知技術の検討

照射後 6 日以内及び 1 ヶ月に測定した。両者に大きな差が認められなかった。これらの商品の流通期間から、本来六ヶ月程度の保存期間において ESR シグナルの変化を見る必要がある。今回諸般の事情により一ヶ月の短期保存の実験となったので、さらに検討を要する。

また、グルコース、フルクトース、シュクロースの試料について、粒度を変化させ、粒度による ESR 信号の変化及び 1 ヶ月の時間経過による変化を調べた。その結果、前者については粒度が小さ

くなるに従って信号強度が小さくなることが観測され、また後者については粒度が経過時間による変化には影響しないことが明らかになった。

C-2 放射線照射香辛料の微生物学的検知法の試験に関する研究

7kGy 照射を検出限界として、熱処理前の菌数が 10^3 以上の時、判定不能を含めた正答率は黒胡椒は 97.5% で残りオールスパイス、オレガノ、セージ、パプリカは 100% であった。

判定出来ないケースもあったので、さらに検討した。

C-3 香辛料の微生物学的検知法に関する研究（照射香辛料から検出された生残菌の同定）

放射線を照射した各試料に生残する菌の殆んどは芽胞を形成する *Bacillus* 属の菌であった。さらに、グラム陽性球菌、グラム陰性菌、酵母菌及び真菌も検出された。

メインな菌そうでなくても、放射線抵抗性の強い菌種である *B. megaterium*、*B. cereus* 及び *B. pumilus* が検出されれば、照射された可能性が強いと推察される。

グラム陰性菌が検出される香辛料では、紅色のコロニーである *Methylobacterium* 属の菌や黄色のコロニーである *Enterobacter* 属の *E. sakazaki*、*E. cloacae* 及び *P. agglomerans* も判定の指標となる菌種と考えられる。

C-4 TL 法の適用照射食品拡大の検討

市販試料 96 試料のうち、82 種の試料については十分な鉱物が収集できたが 14 試料については鉱物量が少なく試験が不能であった。82 試料の発光極大等を調べたところ、200℃ 付近に観測されかつ TL 比も 0.1 を超える試料が 8 試料あった。照射 25 試料についても、同様の結果が得られ、本試験法が良好な結果を出すことが確認された。

一方、鉱物が十分に採取出来ないために分析が

困難であったのは、ごま類の 4 試料、微少香辛料等の 1 試料、その他の 2 試料、健康食品の 7 試料であった。

なお、この試験の結果に基づき、2007 年末に通知法に品目が追加された。

分析可能な試料の中に同時に 2 機種 of TL 測定機の比較を行ったが、TL2000 で測定した、T2 の温度が不安定であり、同等性を確認できなかった。

D 考察

TL 法の対象拡大のための基礎研究においては、目的にあったデータが得られているが、その実験に問題があり、明確な結果が得られたとは言えない。同様な検討を行っている機関の結果と一致しない点も多く、さらに今後の健闘を期待したい。

TLD の校正標準の検索は十分実用の域に達したが、TLD100 に規定の線量を照射した素子が市販されるようになっており、自家校正などに手軽に使えるかも知れない。

試験法の基礎である添加回収のデータは標準的な公定法には具備すべきものであるが、この機関の技量の問題から、この基礎データは現在の所、得られていない。今後これらのデータをそろえて行くべきだろう。

現実的には TL 法はこの機関を除く、すべての機関で問題なく用いられている。

ESR 法の検討では、試料の取り扱いと測定条件の設定が行われた点は本研究の成果である。ただアナログの古い器械での検討なので、最新の機器によるデータもこれから集める必要がある。

また、今回の ESR 保存実験では保存実験の期間が短すぎるので、この点はさらに検討する必要がある。また、対象食品を広げて、広範な試料についての検討が今後必要である。

放射線照射香辛料の微生物学的検知法の試験に関する研究におけるコラボの結果はほぼ予想通りであった。この試験だけでは曖昧さが残るが、次項の菌同定法の持つ弱点を補うので、併せて試験

することにより、かなり精度の高い判定が可能になると言える。

照射香辛料から検出された生残菌の同定を行うと、菌数検査だけでは、照射の有無の判定に迷った場合や照射された判定の確認に一般性菌数の同定は有用な手段であると思われる。これらの検出手順等試験法としての体裁を整えれば、確定的な方法として成立する可能性が高いので、さらに研究を進める必要がある。

TL法の対象拡大検討を実用的な観点から行ったところ、TL法は広範な試料に適用できることが判明した。さらに適用が可能と考えられる試料が多数あり、これらを対象に取り込むことにより、照射食品の検知技術がさらに充実するものと考えられる。TL2000について、サーモ社製TLD3500との同等性を検討したが、明確な結論が得られず、さらに検討を要する。

E 結論

TL法の基礎的な研究は若干の遅れはあるが、実用的な面での開発が進み、多くの香辛料並びに乾燥野菜について、本法が適用できる事が分かった。これらの試料は公的な試験法に取り込みが可能であった。

ESR法はその基礎的な検討が始まったところで乾燥果実だけの検討が行われた。今後、魚介類、肉類などにその範囲を広げる必要がある。

微生物学的な試験法は菌数試験と放射線耐性菌の同定試験を組み合わせると実用的な試験法になる事が分かった。

F 健康危害情報

特になし。

G 学会発表

G-1 論文

1) 宮原 誠 誘導放射能の確認とその安全性

食品照射 41 32-48 2006

2) 宮原 誠、米谷民雄 電子線照射生鮮食品等の検知法に関する研究(4) TL法 平成17年度国立機関原子力試験研究成果報告 46 66-1~2 2007

3) 武川哲也、宮原 誠、米谷民雄 微生物による香辛料の放射線照射検知スクリーニング法の検討 防菌防黴 35 251-257 2007

4) 後藤典子、山崎正夫、関口正之、等々力節子、宮原 誠 非照射香辛料に混合した照射香辛料の熱ルミネッセンス法による検知 Radioisotopes 56 103-113 2007

5) 宮原 誠 食品照射検知法の現状 2007 食品衛生研究 57 33-48 2007

6) 宮原 誠 X線並びにγ線を照射した食品に生じる誘導放射能 *Bulletin of National Institute of Health Sciences* 125 107-119 2007

7) 宮原 美知子 宮原 誠 塩漬け野菜の保存と電子線照射における腸管性出血性大腸菌、大腸菌群と生菌数も菌数消長について 防菌防黴 35, 779-783, 2007

G-2 口頭発表

1) 宮原誠、神保勝彦、小林芳生、横田悦子、佐々木睦美、米谷民雄、微生物学的方法による照射香辛料の検知に関する基礎的検討 1 日本薬学会第125年会 富山 2007

2) 杉恵理子、清水隆志、須永博美、棚瀬正和、宮原誠、米谷民雄 照射食品のTL法による検知のための基礎的検討-4-発光量に及ぼす種々の要素と条件- 日本食品衛生学会第93回学術講演会 東京 2007

3) 武川哲也、宮原誠、米谷民雄 微生物による香辛料への放射線照射スクリーニング法(熱処

理法)の検討 日本食品衛生学会第93回学術講演会 東京 2007

4) 宮原誠, 米谷民雄、杉 恵理子、清水隆志、須永博美、棚瀬正和 照射食品検知のための TL 法の再現性について 日本食品衛生学会第93回学術講演会 東京 2007

5) 越川富比古、松島昌子、廣庭隆行、宮原誠 微生物学的放射線照射検知の LAL/GNB 法の検討 日本防菌防黴学会第34回年次大会 吹田 2007

6) 宮原美知子、露木英理子、宮原 誠 食品中のサルモネラと腸炎ビブリオの検査法と殺菌法の検討 日本防菌防黴学会第34回年次大会 吹田 2007

7) Miyahara, M. Sugi, E., Sunaga, H., Tanase, K., Maitani, T. Interlaboratory trial of new detection procedure for irradiated spices using thermal luminescence 234th American Chemical Society National Meeting & Exposition Boston 2007

8) 川上宏之、竹歳史紀、関 龍雄、宮原 誠、米谷民雄 TL 法による香辛料および健康食品の照射判別 日本食品衛生学会第94回学術講演会 東京 2007

9) 宮原 誠、棚瀬正和、米谷民雄 照射食品検知のための TL 法の再現性 第44回全国衛生化学技術協議会 津 2007

10) 杉恵理子・川島郁男・須永博美・棚瀬正和・宮原誠 照射食品の TL 法による検知技術の検討 第12回 放射線プロセスシンポジウム (ポスター) -2007

11) 川島郁男・杉恵理子・須永博美・棚瀬正和・宮原誠 放振協における照射食7品の TL 法による検知サービスへの取り組み 第12回 放射線プロセスシンポジウム-2007

12) 宮原 誠・杉恵理子・須永博美・棚瀬正和 TL 法における再現性について 第12回 放射線プロセスシンポジウム -2007

13) 渡辺章夫、近藤桂子、森光昭、宮原 誠

照射アラニン線量計の測定法の検討 第12回放射線プロセスシンポジウム -2007

14) 宮原 誠 照射食品の検知の現状 第12回 放射線プロセスシンポジウム -2007

H. 知的財産権の出願・登録状況

杉恵理子、木村崇弘、清水隆志、須永博美、棚瀬正和、宮原誠；照射食品検知用熱発光試料の輸送及び照射容器 (特許出願中)

照射食品検知のための TL 法適用の拡大と

ESR 法の確立に関する研究

分担研究者 棚瀬 正和（財）放射線利用振興協会 高崎事業所長

研究協力者 須永 博美（財）放射線利用振興協会

実験協力者 杉 恵理子（財）放射線利用振興協会

実験協力者 川島 郁男（財）放射線利用振興協会

研究要旨

照射食品の検知法として、熱発光法（TL 法）と ESR 法についての技術的検討を進めた。

TL 法は技術的に確立され、国内でも通知法として実用化されたが、試料中鉍物の回収技術の向上やこれまでに実施されていない香辛料への対応など、まだ多くの課題が残っており、検討を続けた。取り組んだ課題は、1) 鉍物の回収率を高めるための検討、2) 標準線量照射の精度と再現性の向上、3) TL 測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索、4) 新規香辛料についての添加回収実験、5) 鉍物分離用比重液の検討、6) TL 法の簡略化についての各項目である。1) については各種香辛料に対する回収実験を繰り返し行い、技術的向上が確認できたもの、回収物中に混入する有機物を分離することの困難さの再確認等があったが、回収率向上のためのいくつかのノウハウを得ることができた。2) については試料照射台の作製、照射位置の決定方法の再検討等を行い、さらに精度、再現性の良い標準線量照射が可能となった。3) については TL 測定器を検知に用いる場合に適応する鉍物の候補を見つけることができた。4) についてはマジョラム、タイム、ミントなどの新規試料について回収実験を行い、回収物中に含まれる炭酸塩など考慮する必要があるが、これまでの回収方法により TL 法が適用できる見通しを得られた。5) については高価なポリタングステン酸ナトリウムに代わる比重液として飽和タングステン酸ナトリウムを選定し回収実験を行い、十分に利用可能といえる結果を得た。6) については香辛料を直接 TL 測定することについての予備的検討を行ったが、現実的には問題があることが明らかになった。

ESR 法については予備的検討として、乾燥果実、健康食品、糖類についての放射線照射、ESR 測定を行い、吸収スペクトルの確認、スペクトルの高さとの線量の関係、1 ヶ月保存後のスペクトルの高さ変化等を調べた。その結果、本法が照射食品検知法として適用できる可能性を明らかにすることができた。

A. 研究目的

照射食品の検知法として、熱発光法（以下、TL法）の技術が確立され、黒胡椒など13種類（現在は17種類）の香辛料に限定されているが通知法として実施されるに至った（2007年7月）。検知法は信頼性が高いことが基本的に必要であり、そのための技術向上を目指した取り組みを進める。検討内容として、このTL法に関する基本技術である鉱物の回収技術、標準線量照射技術、通知されていない香辛料試料についてもTL法の適用拡大を目指した検討等を行う。さらに、TL法を適用することが難しい試料に対し、ESR法導入を用いて検討することとし、今回はその予備的実験を進める。以下本研究の各項目についての目的を述べる。

1. 鉱物の回収率を高めるための検討（添加回収実験）

昨年度実施した、フェヌグreek、ブラックペッパー、パプリカ、ターメリックについて添加回収実験では、フェヌグreek 28%、ブラックペッパー 32%と回収率は低い。一方、パプリカ 219%、ターメリック 250%と高い回収率を示した。このうちのターメリックやパプリカについては、有機物の除去が不十分なため、見かけの回収率が高い値を示していると考えられる。そこで、今回は、昨年度実施した香辛料において、真の鉱物の回収率を向上させる為にはどうすれば良いかについて検討する。

2. 標準線量照射の精度と再現性の向上

TL法において標準照射の線量は、Glow2の発光量を決め、検知における定規の役割を果たす値である。そのため、通知でも目標線量1.0kGyに対し±5%以内という高精度であることが規定されている。そこで、±5%以内の精度で照射が可能であることを証明し、かつ、より精度を向上させる為にはどうすれば良いか、また、その精度を再現性良く維持させる為にはどうすれば良いかを検討する。

3. TL測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索

TL装置の性能確認と校正を行うにはTLD-100やTLD-100HなどのTLD素子（熱発光式線量計素子）を標準試料として使用するのが一般的である。しかし、一般のTLD素子は重さや形状などが決まっており、線量範囲が検知の場合と異なり、また高価である場合が多い。そこで、検知に用いるTL測定器の性能確認や校正に用いる標準試料としてTLD素子に代わる試料を開発する検討を行う。そのため、数種の砂や岩石、試薬などの発光スペクトル（编者注：発光曲線？）の形状や発光量を調べる。また、ここで得られた試料を用いてTL測定のための標準試料（温度や感度のモニター）として適しているか判断を行う。

4. 新規香辛料についての添加回収実験

通知で対象とされる試料は、黒胡椒やウコンなど身近な香辛料である。これらは、香辛料の極一部に過ぎない。そこで、現状の通知では対象外とされている香辛料でかつ、これまでに我々が抽出実験を行っていない香辛料について、砂の添加回収実験を行う。その結果から、TL法で適用できる対象試料の拡大を検討する。

5. 鉍物分離用比重液の検討

通知では、有機物と鉍物の分離のために比重 = 2.0 のポリタングステン酸ナトリウム水溶液を使用することと規定しているが、ポリタングステン酸ナトリウムは高価であるので、もっと安価な他の試薬で代用できないか検討する。

6. TL 法の簡略化についての検討

TL 法における抽出作業には、労力と長時間を要するため、もっと簡略化する方法がないのかの検討を行う。簡略化試験法として香辛料をそのまま TL 測定器で測る直接法について考え、今回はその基礎的検討として測定器内での加熱により試料重量がどのように変化するかの検討を行う。

7. ESR 法の検討

国内では照射食品の検知法として TL 法が実用化されたが、この方法で全ての食品に適用できるわけではないので、他の方法についての検討も行うこととし、まず電子スピン共鳴法 (ESR 法) について予備的検討を行う。

ESR 法は EU では既に公定法として導入されており、照射により生じた試料中の不対電子が磁場中でマイクロ波を共鳴吸収する原理を利用して、検出する方法である。

この ESR 法は TL のように長時間を要する抽出作業がなく、短時間の操作で測定が可能であるが、測定においては十分に乾燥させることや粒状にすること等が必要とされている。今回はこの ESR 法により、乾燥果実や健康食品を測定し、照射後の経過時間における信号の変化、g 値、そして同一試料における粒度の違いに信号がどのように変わるか等の試験を実施する。さらに、乾燥状態で保管された試料に対する ESR 信号の時間減衰についての

データを求める

B. 研究方法

1. 鉍物の回収率を高めるための検討 (添加回収実験)

抽出の手順の中でどのような点に留意することにより鉍物の回収率を高めることができるかの検討を行う。昨年度とデータを比較するため、同一条件で実験することを基本とするが、昨年度の経験に基づき次の 2 点について試みた。まず、香辛料が入っていた袋に対するサンプリングである。袋には試料由来および添加した場合であっても、鉍物状のものが付着していることが目視でも確認できる。2 点目は抽出段階における有機物混在の目視ができる場合に、効率的な有機物除去を行うことである。これまでの経験で有機物の存在が明らかにわかる場合がある。

添加回収実験は各試料に 65 ~ 125 μm の篩にかけた砂 (河砂 : 赤玉土 = 1 : 1) を一定量添加した。この砂は、有色の鉍物が多く、初めてでも目視で確認しながら抽出作業が可能である。

この砂を前回同様、粒状試料の場合は試料 100 g に砂 20mg を、粉末試料の場合には試料 5 g に砂 5 mg を添加した。抽出用比重液としてポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いて抽出を行った。

試料は、昨年も実施したフェヌグリーク、ブラックペッパー、パプリカ、ターメリックの他に、ホワイトペッパー、カエンペッパー、ローレル、黒ゴマ、シナモン、オレガノである。上記の実験を行い昨年度のデータとの比較検討を行う。

2. 標準線量照射の精度と再現性の向上

2-1 再現性を向上させた照射方法

照射施設は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 食品照射棟第2照射室にて実施した。試料の照射位置に関する再現性を高めるため、試料のセットは次のようにした。幅40cm、高さ10cm、奥行き10cmのダンボール箱、正面の縦と横の辺に対する垂直と水平の2本の中心線を書く、更に水平方向の中心線上に両面テープを張る。そして、照射試料は両面テープに沿って横方向に一列に並び、更に試料両端にアラニン線量計を置く。このとき、試料の鉋物は長さ6cm程度の輸送専用容器の中心部に入っているために、アラニン線量計の中心と輸送専用容器との中心を合わせる。

そして、照射における試料のセットは両面テープで貼られた、試料及び線量計の中心を吸収線量1kGy/hとなるポイント（编者注：線源からの距離）にセットする。更に、コバルト線源は高さ45cmであるため、試料の高さ方向に対する位置が床から線源中心22.5cmになるようにラボジャッキで合わせる。その様子を図2-1に示す。

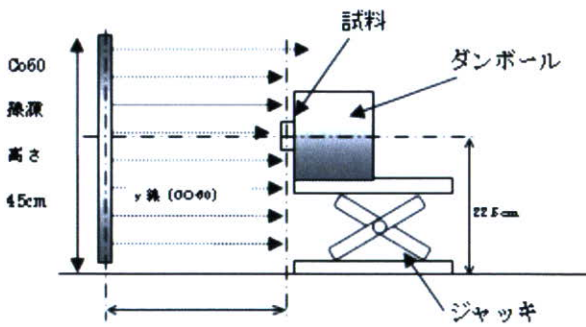


図2-1 照射試料のセット

2-2 放射能の減衰

放射性同位元素は時間経過とともに放射能が減少する。その割合は各放射線同位元素に

より、固有の値を持っている。放射能が1/2になる時間を半減期と呼ぶ。

実験に使用する放射性同位元素はCo-60であり、半減期 ($T_{1/2}$) は5.27年である。つまり5.27年後には現在の放射能が半分になり、従って照射線量率も変化する。以上のことから、照射位置の補正が必要になる。

放射能 A_0 が t 経過した場合の放射能 A を表すと式2-1となり、変化を図示すると、図2-2のようになる。

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \\ = A_0 (1/2)^{t/T} \quad (\text{式 2-1})$$

A：経過時間 t における放射能

A_0 ： $t=0$ の放射能

T：半減期 (Co-60：5.27 y)

t ：経過時間

λ ：壊変定数

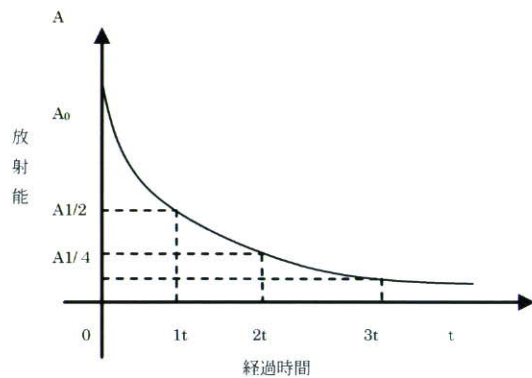


図2-2 経過時間と放射能変化

使用する施設（编者注：日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所）では照射室内の線量率分布表が用意され、この分布表から照射位置を決定する。この分布表は上記に説明したように、線源の減衰に伴う線量率の変化から、月初めに更新される。しかし、照射試験は不定期に実施されるため、月末の試験においては照射位置に誤差が生じる恐れがある。そして、これに対する対策を次項の結果（编者注：C結果の項？）に説明する。

3. TL 測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索

TL 測定器を照射食品の検知に用いる場合の感度モニターに用いる試料を選定するため標準岩石試料として市販されている JG-1（花崗閃緑岩（1967）群馬県沢入）、JF-1（長石（1985）長野県南木曾町）及びカオリナイトや白陶土として知られるカオリンの試薬、RSI 社の SiO₂ を用いた検討を行った。

表 3-1 は実験に用いた試料の一覧を示す。ここでは同じ試料名でも、照射の有無や、アニーリングの有無を変えて測定しているものもあるので、試料番号をアルファベット（A～G）で示した。これらの試料の TL 測定を行い、測定器の感度モニターとしての性能を調べる。

実験に用いた TL 測定器は Harshaw TLD 3500 である。

表 3-1 試料番号と測定条件

試料番号	試料	照射の有無及び アニーリングの有無
A	J F -1	非照射・アニーリングなし
B	J G -1	非照射・アニーリングなし
C	J F -1	照射・アニーリング有り
D	J G -1	照射・アニーリング有り
E	カオリン	照射・アニーリング有り
F	RSI 社の SiO ₂	照射・アニーリング有り
G	TLD -100 H	照射・アニーリングなし

図 3-1 はグローカーブの見方を示し、本 TL 測定器により得られる一般的なグローカーブの解説図である。横軸はチャンネル番号を表し、これは①の直線が横切る X 軸のチャンネル番号が②で示す図中右側の Y 軸の加熱温度に対応すること、図中左側の Y 軸は発光強度に対応した電流の値 (nA) を表示していることを示す。

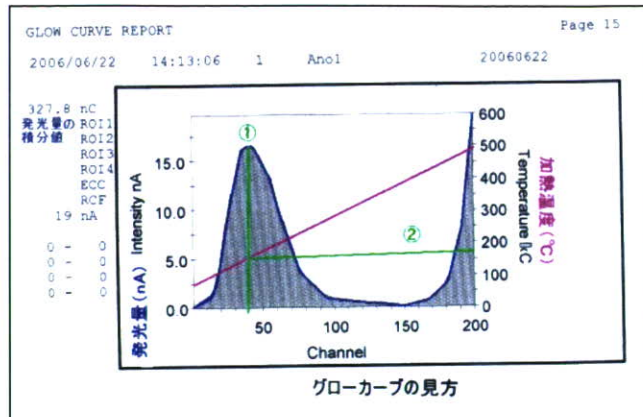


図 3-1 グローカーブの見方

4. 新規香辛料についての添加回収実験

我々が、これまでに抽出実験を行っていない香辛料に対し砂を添加し、それを回収する実験を行った。対象とした香辛料は、ミント、タラゴン、タイム、マジョラム、スターアニス、アニスシード、クミンシード、クローブス、ベイリーブス、フェネルシードである。これらを写真 4-1～4-10 に示す。また、表 4 は各試料の状態を示す。試料はいずれも粒状試料として処理した。各試料 100 g に砂 20 mg を添加し、回収を行った。



写真 4-1 ミント（原産国：エジプト）



写真 4-2 タラゴン (原産国：不明)



写真 4-3 タイム (原産国：モロッコ)



写真 4-4 マジョラム (原産国：エジプト)



写真 4-5 スターアニス (原産国：中国)



写真 4-6 アニスシード (原産国：スペイン)



写真 4-8 クローブス (原産国：スリランカ)



写真 4-9 ベイリーブス (原産国：トルコ)



写真 4-7 クミンシード (原産国：インド)



写真 4-10 フェンネルシード (インド)

表 4-1 香辛料の状態と産地

香辛料名	状態	原産国
ミント	ホール	エジプト
タラゴン	みじん切り	不明
タイム	ホール	モロッコ
マジョラム	みじん切り	エジプト
スターアニス	ホール	中国
アニスシード	ホール	スペイン
クミンシード	ホール	インド
クローブス	ホール	スリランカ
ベイリーブス	ホール	トルコ
フェネルシード	ホール	インド

5. 鉍物分離の比重液の検討

現在、TL 法における鉍物分離のための比重液として用いられているポリタングステン酸ナトリウム溶液 (d=2.0) に代わる比重液として、後藤ら²⁾の提案している飽和タングステン酸ナトリウム (d = 1.5) を用いた分離実験を行い、比重液としての比較を行う。実験はパプリカの粉末を検体とし、1 検体あたり約 5 g を使用した。添加した砂は、1 の添加回収実験で使用したものと同一である。試料 5 g に対し砂を 5 m g 添加した。飽和タングステン酸ナトリウム溶液での分離を 3 検体行い、比較の為、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた分離を 1 検体行った。使用した比重液の量は、1 回目が 25 m l、2 回目が 5 m l で共通である。又、その他薬品の量も共通である。

なお、飽和タングステン酸ナトリウム溶液を用いた抽出手順については、章末に示す。ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた抽出手順は通知を参照した。

6. TL 法の簡略化についての検討

粉末香辛料を直接試料皿に載せ、TL 測定を行う場合を考えると、まず粉末香辛料の量は何 m g にするべきか不明であり、また、粉末香辛料が TL 装置内で燃える事も十分に考えられる。さらにその煙によって TL 装置を壊してしまうことも考えられる。

そこで、まず予備的な試験として、TL 測定器と同じ加熱を電気炉で行い、試料の状態の変化、発煙の程度、温度などを調べる実験を行った。試験は香辛料として市販される粉末状のパプリカを使用した。写真 6-1 は直径約 60 m m の陶器製の試料皿にいたパプリカを示す。



写真 6-1 試料のパプリカ粉末

実験は3試料 (n=3) で実施した。それぞれの試料重量は 50.38mg、50.36mg、50.27mg とした。そして、これらの試料について含まれる水分を取り除くため、予め電気炉内において 100℃、3 時間程度加熱し、後に 490℃において 16 時間程度加熱した。なお、加熱後の重量測定値を正確に測定するため加熱中に電気炉内の断熱材の混入や容器の溶け出しなどが無いように注意した。

加熱に使用した電気炉の仕様は最高加熱温度 1200℃、電圧及び電力は 200V・3 kW である写真 6-2。



写真 6-2 電気炉

7. ESR 法の検討

7-1 試料の照射

ESR 法の検討に用いる試料の照射はコバルト 2 棟照射施設 (2007 年 12 月 1 日現在コバルト 60 1161TBq 保有) 第 7 照射室 (写真 7-1) で行った。試料の吸収線量は 1kGy、2kGy、5kGy、10kGy とし、線量率はそれぞれ 1kGy/h、2kGy/h、5kGy/h、10kGy/h で各 1 時間の照射時間とした。



写真 7-1 コバルト 2 棟第 7 照射室

7-2 試料の調整

今回測定に使用した試料は通常市販されている乾燥果実及び健康食品、及びフルクトース、グルコース、スクロースの 3 種の糖類である。この内、乾燥果実はマンゴー、イチジク、ブルーベリー、パイナップル、アズキの 5 種類、健康食品については、マカ、ウコン、キトサン、スピリルナ、アロエの 5 種、である。これらを写真 7-2 ~ 7-11 に示す。



写真7-2 マンゴー (タイ産)



写真7-5 パイン (タイ産)



写真7-3 イチジク (トルコ産)

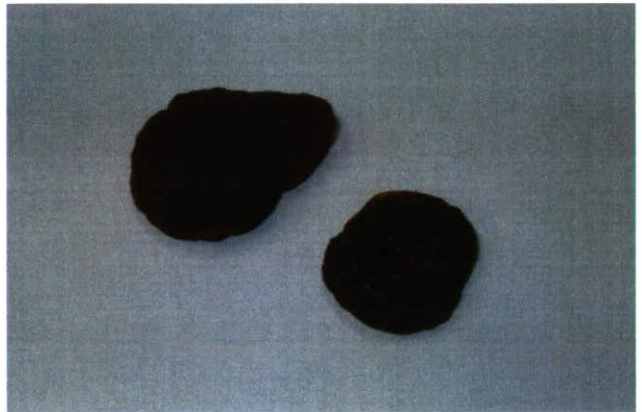


写真7-6 アンズ (アメリカ産)



写真7-4 ブルーベリー (アメリカ産)



写真 7-7 (マカを含む健康食品)



写真 7-11 (アロエを含む健康食品)



写真 7-8 (ウコンを含む健康食品)

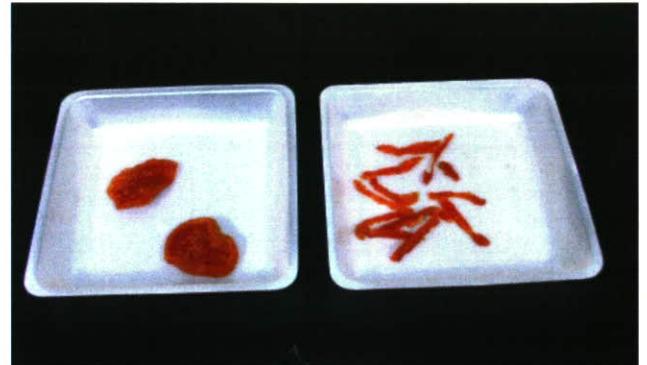


写真 7-12 アンズ試料
(右は短冊切りにしたもの)



写真 7-9 (キトサンを含む健康食品)

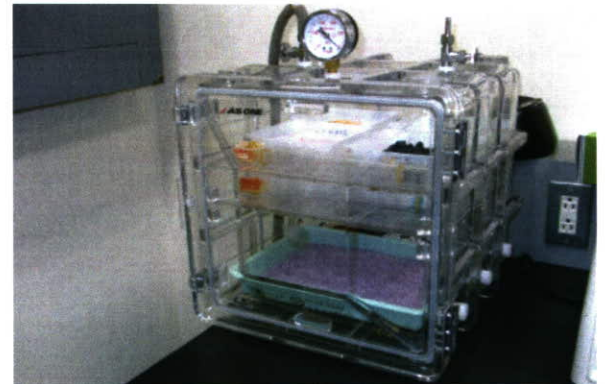


写真 7-13 保管用デシケーター

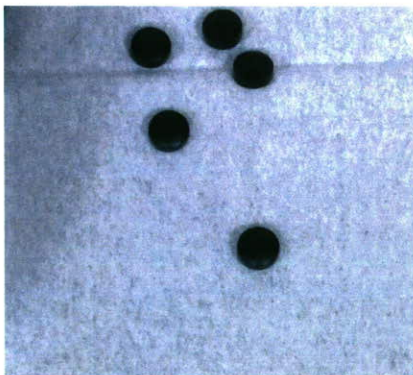


写真 7-10 (スピルリナを含む健康食品)

各試料については照射線量毎に 10ml の遠心管に入れ、乾燥果実については写真 7-12 に示すように細く短冊切りにした。但しイチジクについては硬くて短冊状に切ることができず、破片(大きさ約 1mm)を集め試料管へ入れた。ここに使用した乾燥果実は購入後、約 6 ヶ月間シリカゲルや五酸化ニリンを入れたデシケータ写真 7-13 内に乾燥保存されたものである。

健康食品については写真のように、粒状であるため、メノウの乳鉢を使用し、粉末状に