

に遠心した状態の写真を示す。これらはそれぞれ、研究方法2の図1-aのa-②および、図1-bのb-②のステップに相当する。

この試料の場合aの方法では、上層に低比重の試料が層状に分かれたが、下層は明確な沈殿物が沈降せず、デンプンが分散していた。本実験では、下層部分5mlを2回にわけて分取して先の操作に進んだ。一方、飽和タングステン酸ナトリウムを用いた場合には、黒っぽい沈殿がみられた。この部分には、鉍物の他、デンプンが混在していた。他の2つの試料では、ポリタングステン酸による分離でも、明確に沈殿物が観測出来た。

(1)-2. 酵素反応によるデンプンの消化  
飽和タングステン酸ナトリウム溶液に沈

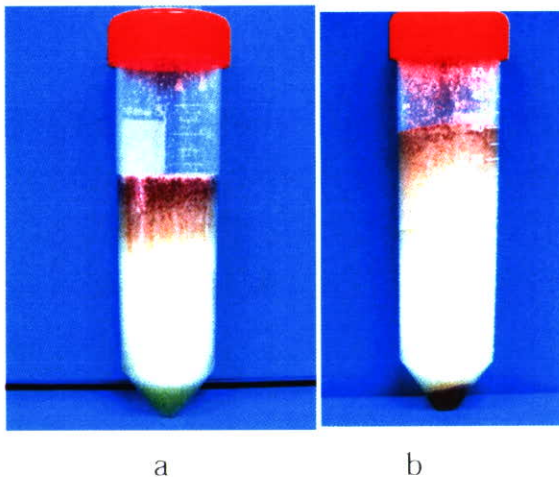


図1 粉末コショウ試料の比重溶液への懸濁、遠心後の写真

ポリタングステン酸ナトリウム ( $d=2.0$ ) (a),  
飽和タングステン酸ナトリウム ( $d=1.7$ ) (b)

降する鉍物とデンプンの混在部分から、デンプンを効率的に除去する試みとして、酵素処理を導入した。ここで用いた酵素処理の条件には、予備検討により、70°C 30分間の反応時間で、5mlの蒸留水に懸濁した白コショウ由来の粗デンプン200mgが消化出来る添加量(500 $\mu$ l)を選択した。使用酵素には、1 k Gy照射した際TL発光を与えるような鉍物が混入していないことを予め確認して用いた。

図2にS社の白コショウ粉末について、酵素処理の前後とポリタングステン酸ナトリウムに懸濁、水洗後に得られた沈殿物の写真を示す。

酵素反応により③のステップでみられた白色デンプンの層は消失する。さらにポリタングステン酸ナトリウム溶液に沈殿を懸濁させて、遠心すると消化出来なかったデンプン(白色粒子)が液の上層に浮き上がり⑤のステップで鉍物質が沈殿として残った。

酵素法(b)に従い、炭酸塩除去、中和、脱水の過程を経てTL測定用の試料皿にのせた測定試料の例を図3に示す。また、図4には、従来法(a)(ポリタングステン酸ナトリウムによって分離、酵素処理無し)にしたがって分離した試料も参考として示した。

図4に示すように、方法aの場合、意識的にピペット等を用いてデンプンを除去しないと最終測定試料に多量のデンプンが混入してしまう。これをTL測定の昇温条件で加熱すると焦げを生じた。

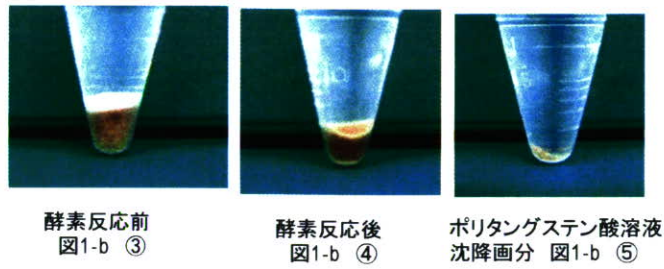


図2. 酵素処理及びポリタンゲステン酸による精製過程（方法b：研究方法2の図1-bの各ステップに相当）

(2) 従来法 (a) と酵素法 (b) で調製した試料の TL 測定結果の比較

予備的な検討の結果、鉍物含量が少なく試料調製が難しいと予想された試料 G を用い、コントロールと 1kGy 照射試料について 2 つの方法で試料調製し、TL 測定を行った。

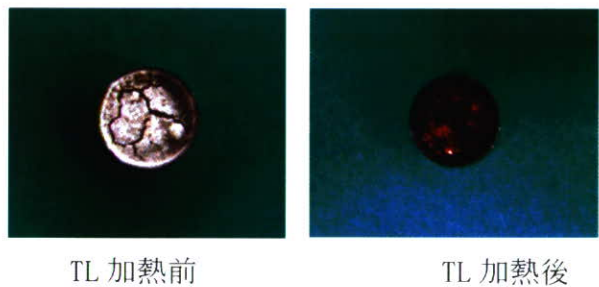


図4. デンプンが多量に混入した測定試料の例（方法 a で試料調製し、鉍物と共に沈降してくるデンプンを機械的にピペットで除去することはしていない。）



図3. (酵素法 (b) によって調製した TL 測定サンプルの例

(2)-1. 検出限界

従来法 (a) と酵素法 (b) の操作をコシヨウ粉末試料を使わずに実施した空試験 (6 回) の結果からそれぞれの方法における発光量の下限值を求めた。

表 1-a 空試験からの判定の限界：従来法 (a) (単位 :nC)

	平均	標準偏差	下限値
Glow1	0.026	0.055	1.9
Glow2	0.47	0.47	18.8

n = 6

表 1-b 空試験からの判定の限界：酵素法 (b) (単位 :nC)

	平均	標準偏差	下限値
--	----	------	-----

表 2, 従来法 (a)、酵素法 (b) で試料調製した際の TL 測定結果の比較

方法 (a)

コントロール

	Glow1 1 (nC)	Glow2 (nC)	試料 量 (mg)	TL比	Glow1/ 重量 (nC/ mg)
1	1.54	14.9	0.6	0.103	2.57
2	1.07	11.0	0.4	0.097	2.68
3	1.84	6.0	0.5	0.307	3.69
4	4.15	51.5	0.7	0.088	5.94
平均	2.15	20.9	0.55	0.15	3.72
S.D.	1.37	20.7	0.13	0.11	1.56

1 k Gy\*

	Glow1 1 (nC)	Glow2 (nC)	試料 量 (mg)	TL比	Glow1/ 重量 (nC/ mg)
1	125.2	26.7	5.7	4.68	21.9
2	21.9	13.6	0.7	1.61	31.3
3	57.8	33.4	0.8	1.73	72.3
平均	68.3	24.6	2.4	2.67	41.9
S.D.	52.4	10.1	2.9	1.74	26.8

\* 1kGy 照射 1 週間後に試料調製測定した

Glow1	-0.009	0.033	0.9
Glow2	0.54	0.26	13.2

n = 6

判定の限界 : MDL = 平均 + 3 × 標準偏差

発光量の下限值 : MDL × 10

(2)-2. TL 測定結果

表 2 に従来法 (a) と酵素法 (b) のそれぞれの方法で 1 k Gy (照射後 1 週間) および非照射の試料について発光量、TL 比を求めた結果を示す。その際、予備検討で鉍物分離量が少ないと見なされた G 社の試料を用いて検討した。なお、方法 (a) の操作の際、あまり多量のデンプンを測定に持ち込むと、焦げやすが多くなるので、遠心分離後に明確にデンプ

方法 (b)

コントロール

	Glow1 1 (nC)	Glow2 (nC)	試料 量 (mg)	TL比	Glow1/ 重量 (nC/ mg)
1	2.59	60.1	0.2	0.04	12.9
2	4.38	99.9	0.6	0.04	7.30
3	7.37	82.7	0.5	0.09	14.7
4	4.68	174.6	0.3	0.03	15.6
平均	4.75	104.3	0.4	0.05	12.6
S.D.	1.97	49.6	0.18	0.03	3.73

1 k Gy\*

	Glow1 1 (nC)	Glow2 (nC)	試料 量 (mg)	TL比	Glow1/ 重量 (nC/ mg)
1	99.93	85.8	0.9	1.16	111.0
2	106.7	135.9	0.5	0.79	213.4
3	76.7	99.2	0.4	0.77	191.7
平均	94.4	106.9	0.6	0.91	172.0
S.D.	15.7	25.9	0.3	0.22	53.9

ンの白色の層が鉍物層の上に観察できた場合はピペットで吸い上げて、除去してある。

従来法 (a) では、コントロール、1 k Gy 照射でも分離試料量は酵素法 (b) に比べると多い場合があったが、見た目でもデンプンの混入があった。従来法 (a) での Glow2 の値は、方法 (b) に比べて小さく、発光量の下限值に満たない場合もみられた。従って分離試料の中で、発光に寄与する鉍物の純度は低かったと見なすことができる。この場合 TL 比を求めることは無意味であるが、得られた Glow2 の値で TL 比を計算するとコントロールの試料では、0.1 を大きく上回る



場合がみられ、1 k Gy 照射の試料では、理論的に考え得る TL 比の最大値である 1.0 を大きく上回る値が算出された。ただし、1kGy 照射の試料ではいずれの場合も、175°C 付近に明確な発光のピークが観察された。一方、酵素法 (b) を用いた場合の Glow2 はすべて下限値よりも大きな値を示し、コントロール試料の TL 比は 0.1 を下回った。また、1 k Gy 照射試料では、すべて 0.1 を超えていた。単位試料重量あたりの発光量は、従来法の 1 k Gy 照射試料のものよりはるかに大きかった。この場合、170°C 付近に明瞭な発光ピークが観測された。

(3) 各試料での酵素法 (b) による試料測定

酵素法 (b) による試料調製の有効性を確認するため、由来の異なる各種粉末白コショウ試料 (G、M、S) を用い、非照射試料と 1 k Gy 照射試料 (室温 1 週間) の判別を試みた。

各試料について 6 回の分析を行った時の各試料の Glow 1 および Glow2 の関係を図 5 にまとめてプロットした。

酵素を用いた試料調製法では分析したすべて試料の Glow2 が下限値を超えており、TL 比を求めることができると判断された。また、試料 M の非照射コントロールで TL 比が 0.1 をわずかに超える試料が存在したものの、ほとんどの非照射試料は TL 比が 0.1 より小さかった。一方 1kGy 照射試料では、TL 比が全て 0.1 を

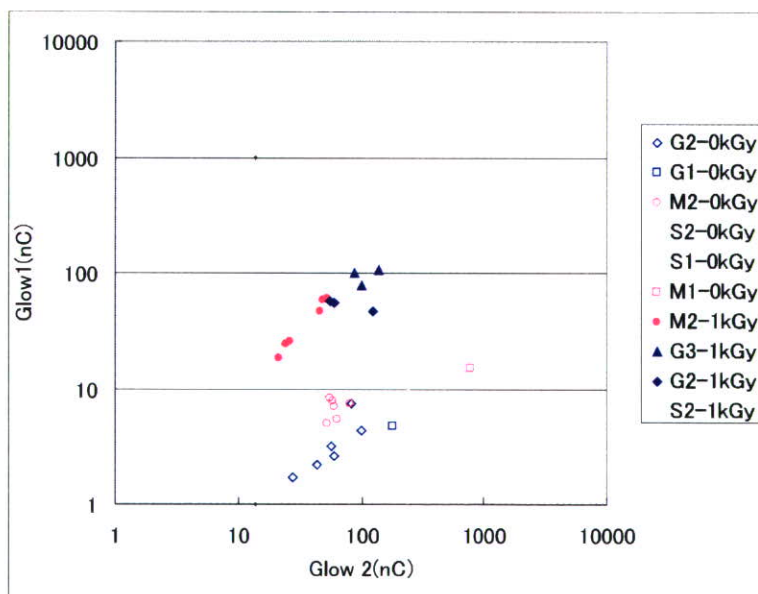


図 5. 酵素法 (b) を用いて前処理した粉末白コショウの TL 測定 Glow1 (nC) および Glow 2 (nC) のプロット

図中の斜線は TL 比 = 0.1 の境界

図中の縦線は Glow2=13.2 (下限値) の境界を示す

図中の各シンボルの説明：試料の種類 (記号) - 線量、同色のシンボルは同じ種類の製品、記号の違いは包装単位が異なる

大きく越えた。表3に試料ごとのTL比の平均値をまとめた。

表3 粉末白コショウ3試料のTL比

試料		G	M	S
コント ロール	平均値	0.05	0.10	0.03
	S. D.	0.02	0.04	0.01
1 k Gy	平均値	0.84	1.04	0.98
	S. D.	0.27	0.12	0.12

n = 7 (コントロール)

n = 6 (1 k Gy)

さらに、発光曲線 (Glow 1) については、非照射試料には明確な発光極大は認められず、照射試料 (1 k Gy) のすべてについて、明確な発光極大が認められた。これらの発光極大温度を、表4にまとめた。

表4. 照射試料のGlow1の発光極大温度 (°C)

試料	G	M	S
平均値	178.6	190.8	167.3
標準偏差	10.4	6.1	1.4
最低値	168.3	186.0	166.2
最高値	195.7	201.3	169.2

n = 7 (コントロール)

n = 6 (1 k Gy)

TL法における判別基準として、前項の分担研究の結果から、フッ化リチウム製TL素子 (TLD-100) を照射した際に得られる発光曲線の最大ピーク温度を基準として、Glow 1の発光曲線のピーク温度を検討することが提案されている。本研究の測定条件で、TLD-100、10個を照射後、試料皿にのせ、同一の昇温プログラムでTL測定したさいに得られた最大発光ピークの温度は、表5に示す通りで

あった。

表5. TLD100の発光ピーク温度の測定結果 (°C)

平均値	234.9
標準偏差	4.6
最低値	229.3
最高値	243.2

n = 10

この最高温度 243.2°Cと比較すると、照射試料の発光ピークはすべてこの温度より低温側であった。このように、1kGy照射した3種類の粉末白コショウについては、前項の分担研究の中で後藤らが提案している判定基準の2つの項目、(① TLD-100素子の最大発光極大の最高温度よりも低温側に発光極大がある、② TL比が0.1以上であるの)の両方の条件をみたしていた。

### 3. 18年度、棚瀬らによる研究(研究結果)

#### (1) 標準線量の照射の精度と再現性

ガンマ線照射を伴う実験は平成18年6月12日から12月20日までの間にわたり行われ、このうち目標線量1kGyの場合の合計26回の照射実験について線量の精度、再現性を確認するための測定も行った。この場合の実験で得られたアミノグレイ線量計による吸収線量測定結果を表1に示す。各照射では2個のアミノグレイをセットして測定を行い、1kGyの目標線量に対し、平均0.99kGy、標準偏差0.06kGyという値が得られた。

この結果、線量の精度、再現性について満足できる値が得られたといえる。

表 1 照射線量測定結果

	アラニン線量計測定結果 (kGy)	
1回目	1.05	1.08
2回目	1.08	1.08
3回目	1.09	1.07
4回目	1.07	1.07
5回目	1.11	1.08
6回目	1.07	1.07
7回目	1.06	1.06
8回目	1.05	1.05
9回目	0.90	0.94
10回目	0.89	0.92
11回目	0.92	0.95
12回目	0.92	0.91
13回目	0.93	0.94
14回目	0.92	0.92
15回目	0.95	0.97
16回目	0.99	1.01
17回目	0.98	1.00
18回目	1.01	1.03
19回目	1.00	1.00
20回目	0.97	0.98
21回目	0.98	0.99
22回目	0.98	0.96
23回目	0.96	0.96
24回目	0.97	0.98
25回目	0.98	0.97
26回目	0.97	0.96
平均	0.99	
標準偏差	0.06	
変動係数%	5.84	

(2) 結晶化度とTL

未結晶の二酸化珪素と結晶化している二酸化珪素を1kGy照射し、TL装置で測定した発光量測定結果を図1に示す。

この結果、結晶化している二酸化珪素では未結晶の二酸化珪素のおよそ30倍の発光量があり、また良い再現性を示した。

結晶化している二酸化珪素、結晶化していない二酸化珪素についての1回目の測

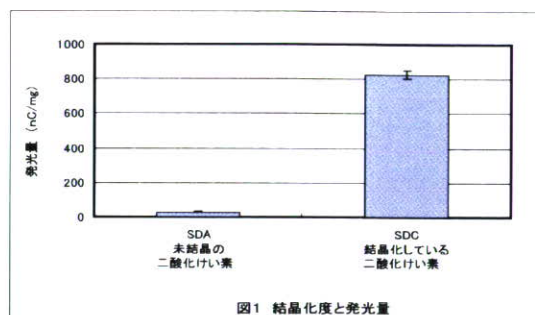


図 1 結晶化度と発光量

定及び測定後そのまま冷却した状態での2回目の測定のグローカーブをそれぞれ図2～図3に示す。そして結晶化していない二酸化珪素についてグローカーブを図4に示す。図2の結晶化している二酸化珪素のグローカーブでは65チャンネル付近にピークがあり、30～50チャンネル付近にわたり肩のあるカーブが観測されている。図に示されているように横軸のチャンネル番号はTL測定温度を示しており、50チャンネルはおよそ165℃に、65チャンネルは200℃に対応する。また、200チャンネル付近で急峻な上昇を示す成分については、測定して加熱した試料の2回目の測定結果である図3にも観測される。これは装置固有の信号で、この温度領域に

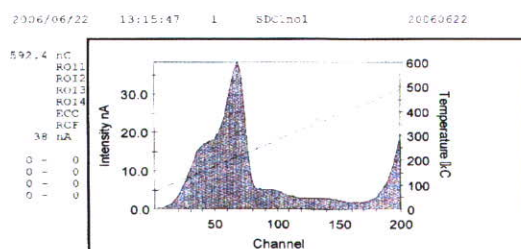


図2 結晶化している二酸化珪素の発光量の一例

図 2 結晶化している二酸化珪素の発光量の一例

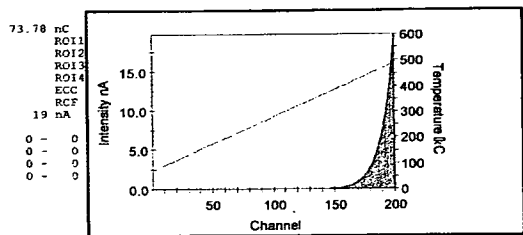


図3 結晶化している二酸化珪素のバックノイズの一例

図3 結晶化している二酸化珪素のバックノイズの一例

なると常に光が発生するか、あるいは光検出系から電気出力信号が発生してしまうバックグラウンドノイズとして扱うことにする。

また結晶化していない(未結晶)二酸化珪素の測定結果である図4では上記のバックグラウンドノイズは現れるが、照射されている試料であるにも拘らず照射によるグローは観測されていない。このように同じ酸化ケイ素でも結晶化しているものとしていないものとはTL量において大きな違いがあることがわかる。

ここで、TL量または発光量とは、試料測定をしたグローカーブの積分値から同試料の2回目の測定のグローカーブの積分値(バックグラウンドノイズ)を差し引いた値として示している。単位は発光量に対応させnC、または試料の量で規格化する場合にはnC/mg等で表す。

### (3) 鉱物の粒度とTL量

粒度が125  $\mu\text{m}$ と250  $\mu\text{m}$ の種子島の土壌を1 k Gy照射しTL装置で測定したTL量の比較結果を図に示す。また図6は250  $\mu\text{m}$ の照射試料を測定したグローカーブを、図7は125  $\mu\text{m}$ の照射試料のグローカーブを示す。グローカーブ

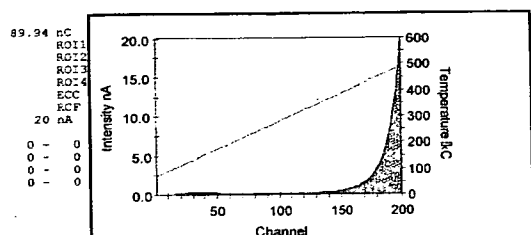


図4 未結晶の二酸化珪素の発光量の一例

図4 未結晶の二酸化珪素の発光量の一例

においては両者とも200チャンネル付近に急峻な立ち上がりを示すバックグラウンドノイズが観測され、特に125  $\mu\text{m}$ 試料の場合では放射線照射による発光成分に対する割合が大きくなっている。

図6に示された発光量はバックグラウンドノイズの分を差し引いた値となっている。この結果では粒度が大きい方は小さいものに比べ約1.5倍の発光量となった。また、このグローカーブの形についてはどちらも40チャンネル付近にピークのある単純なカーブが照射に対応した成分であることがわかる。

### (4) 照射後の経時変化とTL量

JF-1についての照射後1日から15日経過までの試料についての発光量の測定結果を図8に、そして種子島土壌についての1日から18日経過までの試料についての結果を図9に示す。両者は発光量において大きく異なるが、時間経過による減衰は15日間の値では10%程度で大きな値ではない状態を示すことがわかる。しかし、発光量の少ない試料ではデータのばらつきが大きくなる。

また、JF-1試料についての照射後1日



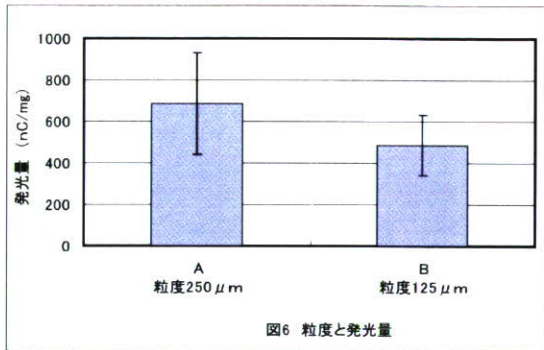


図5 粒度と発光量

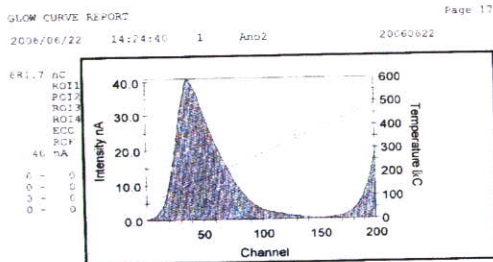


図7 粒度250 μmのグローカーブの一例

図6 粒度250 μmのグローカーブの一例

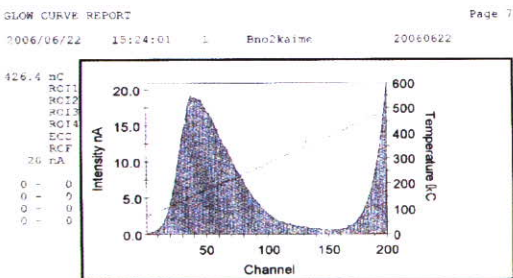


図8 粒度125 μmのグローカーブの一例

図7 粒度125 μmのグローカーブの一例

経過、3日経過、10日経過、15日経過のグローカーブではTL強度にわずかな変化があるが、カーブの形について経時変化は認められない。

種子島土壌についての照射後1日経過、3日経過、10日経過、15日経過のグローカーブについてもTL強度にわずかな差異があるが、カーブの形についての経時変化は認められない。

### (5) アニール温度とTL量

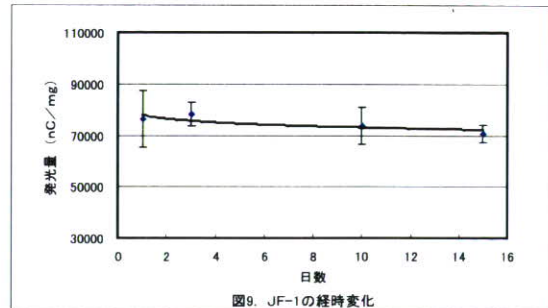


図9. JF-1の経時変化

図8 JF-1の経時変化

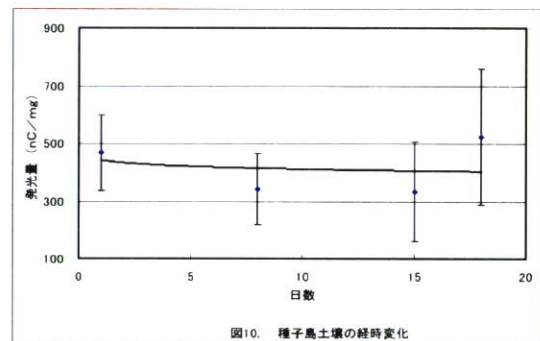


図10. 種子島土壌の経時変化

図9. JF-1の経時変化

JF-1及び種子島土壌について30℃、40℃、50℃でアニールした場合の発光量の変化をそれぞれ図10及び図11に示す。この結果、アニール温度30℃から50℃へ上昇するとともに発光量が減少していくことがわかる。しかし、両試料の場合においてアニール温度が50℃の場合には30℃や40℃の場合に比べ各3回の測定における発光量のばらつきが減少していることが分かる。

### (6) 発光観測のための線量下限(鉱物単体)

JF-1についてのTL測定器により与えられた線量と発光量との関係を図12に、種子島土壌についての結果を図13に示



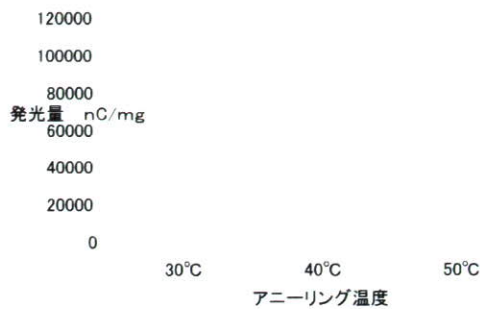


図 10 アニーリング温度と発光量 (JF-1)

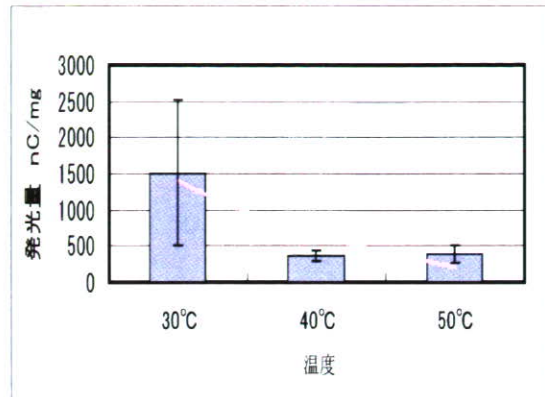


図 11 アニーリング温度と発光量 (種子島)

す。これらの関係は一応直線的にプロットされるが、この結果より線量下限を求めることはできない。次に JF-1 についての 10Gy、100Gy 及び 1000Gy の吸収線量の場合のグローカーブをそれぞれ図 14、15、16 に示す。さらに種子島土壌について測定結果をそれぞれ図 17、18、19 に示す。これらの結果より、TL 測定器に示される発光量とグローカーブとの対応を調べることができる。吸収線量 10Gy の JF-1 では 90 チャンネル (250°C) 付近に最大のピークがあり、130 チャンネル及び 40 チャンネル付近に肩のあるカーブとなっている。これが、吸収線量 100Gy の場合には 50 チャンネル付近に最大のピークが現れ、90 チャンネル付近は肩となり、さらに 130 チャンネルの肩はほぼ消失したカーブとなる。この結果、JF-1 の放射線照射によるピークはこの 50 チャンネル付近に生じるものであることが推察される。さらに、1000Gy のグローカーブではこの 50 チャンネルのピークのみとなり、これが放射線照射に対応する発光であることが分かる。本 TL 測定器による測定は発光のピークが自動的に画

面のフルスケールになるように設定してあるので、このようにグローカーブの形を観察するためには都合が良い。一方、種子島土壌の場合には 10Gy 照射試料ではバックグラウンドノイズが現れているのみで、100Gy の試料で 50 チャンネル付近にピークのある発光がわずかに現れ、これが放射線照射に対応するものであることが推定される。そして 1000Gy 照射試料ではこの 50 チャンネル付近のピークが大きくなり、バックグラウンドノイズとそのピークの高さにおいて同程度となることが分かる。上記の結果、JF-1 では 100Gy 程度が、そして種子島土壌では 1000Gy 程度が放射線照射に対応した発光を観測するための最小線量といえる。

#### (7) 標準線量の最適化

2 k Gy となるガンマ線照射を行い、Glow1 を求めた JF-1 及び種子島土壌について、0.25 k Gy、0.5 k Gy 及び 1 k Gy の再照射を行い Glow2 を求め、それぞれの試料について TL 比を求めた結果を図 20 に示す。この図で上の曲線は JF-1 を下の曲線が種子島土壌の結果を

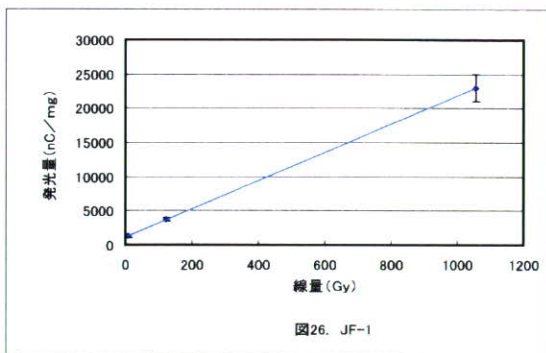


図12 JF-1

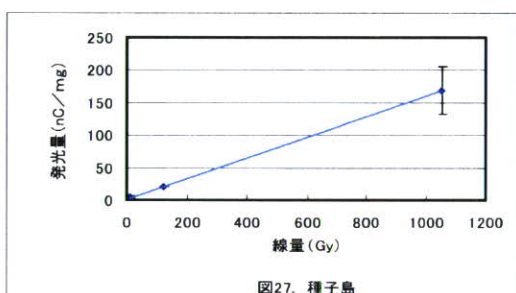


図13 種子島

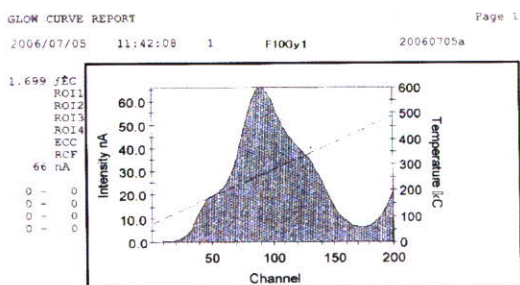


図14 10G y照射した JF-1 のグローカーブ

示す。上記のように、Glow1 を与えた線量は 2 k Gy であるので、0.25 ~ 1 k Gy 照射した試料の発光量が線量に比例すれば、TL比はそれぞれ 8、4、2 となるは

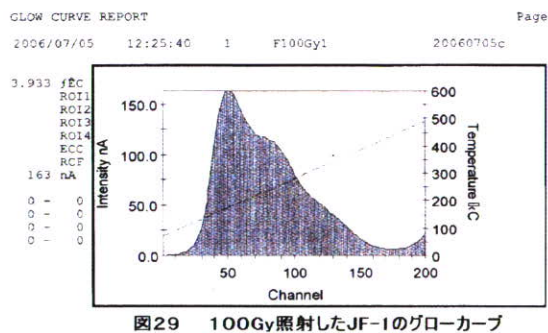


図15 100Gy照射したJF-1のグローカーブ

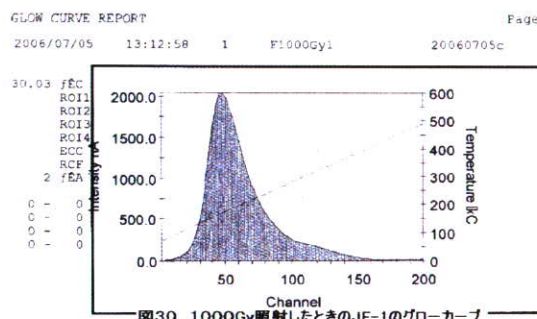


図16 1000Gy照射したときのJF-1のグローカーブ

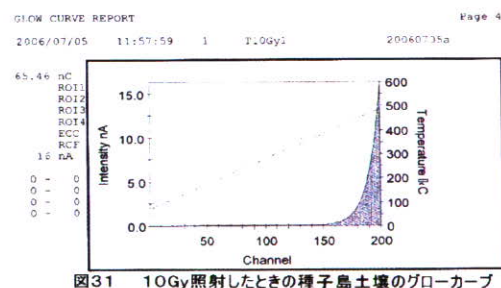


図17 10Gy照射したときの種子島土壌のグローカーブ

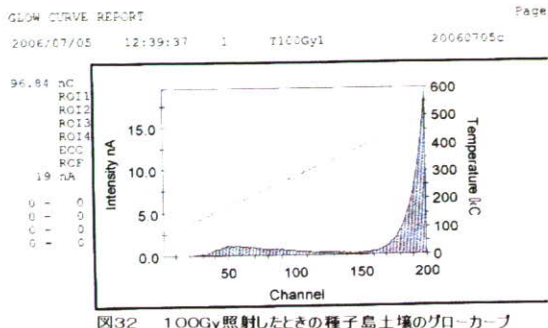


図32 100Gy照射したときの種子島土壤のグローカーブ

図 18 100Gy 照射したときの種子島土壤のグローカーブ

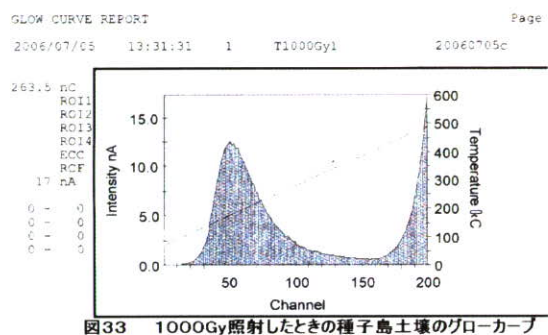


図33 1000Gy照射したときの種子島土壤のグローカーブ

図 19 1000Gy 照射したときの種子島土壤のグローカーブ

ずであるが、両者ともそれよりも小さい値を示した。特に種子島土壤の場合の方が低い値を示している。

各試料についての Glow2 の測定結果を図 21 ~ 26 に示す。これらの測定結果より、JF-1 の場合は、0.25 k Gy、0.5 k Gy、1.0 k Gy の各測定試料において 50 チャネル付近にピークのある単純なグローカーブが得られ、これは照射による発光であり、ノイズレベルは無視できるほど小さい。この結果、JF-1 においてはいずれも添加照射のための線量として適切と思われる。また、種子島土壤の場合は 0.25 k Gy ~ 1 k Gy 試料の各測定においてはバックグラウンドノイズが無

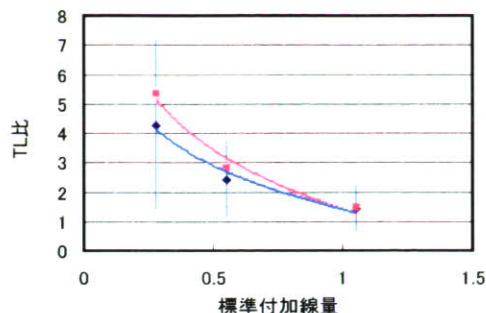


図 20 標準付加線量と TL 比

視できない程度に大きいことがわかる。これについてはこれを測定した後に再度測定を行うことにより得られるバックグラウンドノイズを差し引くことにより正味の発光を決定することができるので、原理的には Glow2 として用いることができる。

しかし、真のノイズの値については最初の測定における値が不明である要素もあり、検知を行うための基盤である Glow2 としては十分な性能とはいえない。実際に、この線量領域の試料の TL 量の測定においては個体間のばら付きが大きい。

#### (8) 添加回収

予備的な実験として実施したブラックペッパーに放振協 1 号砂 (赤玉土 : 川砂 = 1 : 1) を添加し、上記で示した抽出回収を行った結果を図 27 に示す。ここ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、フェヌグリーク、セロリには 20 mg の砂を添加し、

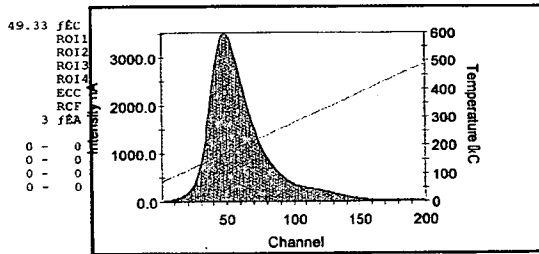


図35 0.25kGy照射したときのJF-1のグローカーブ

図21 0.25kGy 照射したときの JF-1 のグローカーブ

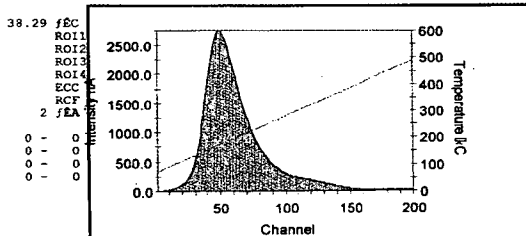


図36 0.5kGy照射したときのJF-1のグローカーブ

図22 0.5k G y 照射したときの JF-1 のグローカーブ

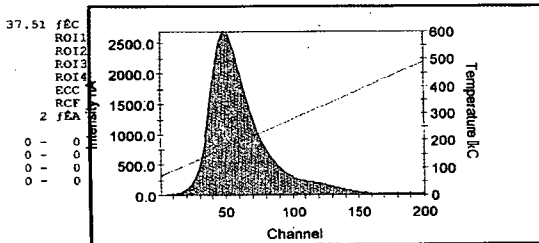


図37 1kGy照射したときのJF-1のグローカーブ

図23 1 k G y 照射したときの JF-1 のグローカーブ

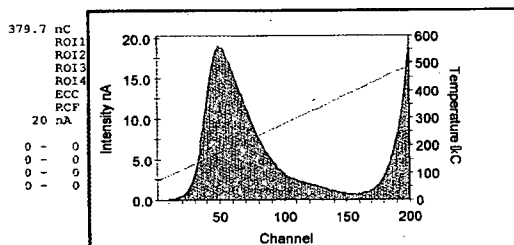


図38 0.25kGy照射した種子島土壤のグローカーブ

図24 0.25k G y 照射したときの種子島土壤のグローカーブ

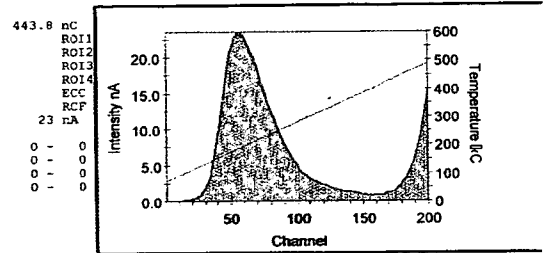


図39 0.5kGy照射した種子島土壤のグローカーブ

図25 0.5k G y 照射した種子島土壤のグローカーブ

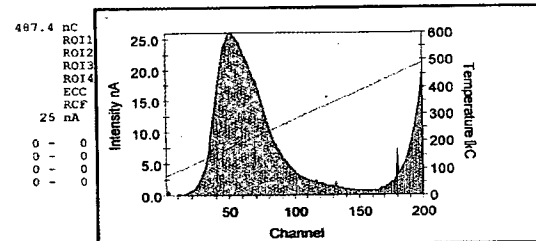


図40 1kGy照射した種子島土壤のグローカーブ

図26 1 k G y 照射した種子島土壤のグローカーブ

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28に示す。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%、フェヌグリーク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。

(9) 食品の照射検知における線量下限



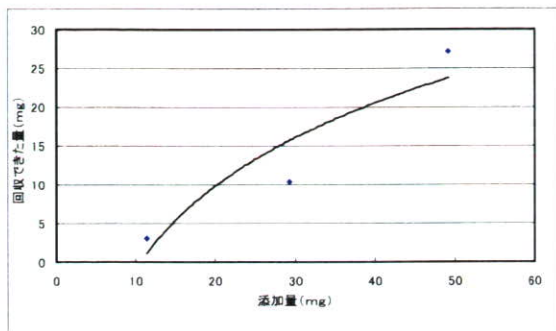


図 27 添加量と回収量

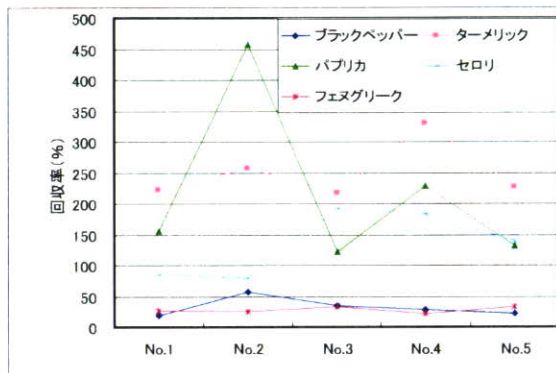


図 28 香辛料と回収率

図 29 は各香辛料試料から抽出した鉍物についての試料に照射した線量 (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。

#### 4. 19 年度、棚瀬らによる研究(研究結果)

##### (1) 添加回収実験

平成 19 年度に実施した添加回収実験で得られた回収率結果を図 1 に示す。

この図から、オレガノの回収率が突出していることがわかる。

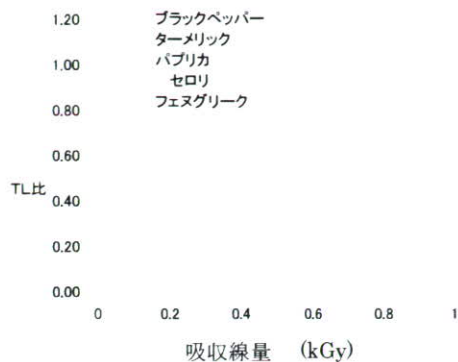


図 29 試料の吸収線量と TL 比との関係

これらの結果については、試料を入れた袋の洗浄を注意深く行ったことによる回収率の向上、混在している有機物の目視に基づきこの部分を効果的に除くことができるようになったことが実質的な鉍物回収率の向上に作用したためと思われる。

また、表 1 及び 2 はそれぞれ平成 18 年度と 19 年度に得られた各香辛料の平均回収率等の結果である。これによると、19 年度はフェヌグリークでは 8%、ブラックペッパーに至っては 26% も回収率が上昇した。パプリカについては、ほぼ横ばいである。一方、ターメリックにおいては、150% も数値が減少していることが分かる。

また、表 1 と表 2 を比較し、18 年度および 19 年度の各香辛料間の回収率のばらつきを調べると、ブラックペッパー及びパプリカは、変動係数が小さくなり、ばらつきが小さくなっていることがわかる。一方、フェヌグリーク、ターメリックは変動係数が大きくなってしまった。

変動係数の増大については、有機物の混入状態が不安定なためと思われる。フェヌグリークは、表面状態が平滑なため、添加した砂が付着しにくいことにより、袋へ付着する割合が多いと考えられ、袋の洗浄の方法、程度によって回収率に大きな差が出てしまうものと思われる。

表2からは、オレガノの平均回収率は異常に多いが、変動係数は他の香辛料と大きな差はないこともわかる。

表1 平均回収率等（平成18年度）

18年度 n=5	平均回収率(%)	回収率の標準偏差	変動係数(CV%)
フェヌグリーク	28.2	4.53	16.1
ブラックペッパー	32.1	13.6	42.2
パプリカ	219.2	124.9	57.0
ターメリック	250.5	41.8	16.7

表2 平均回収率等（平成19年度）

19年度 n=3	平均回収率(%)	回収率の標準偏差	変動係数(CV%)
フェヌグリーク	36.45	6.86	18.83
ブラックペッパー	58.25	9.18	15.76

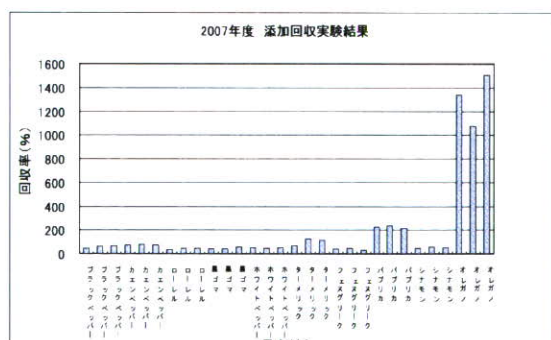


図1 添加回収実験で得られた回収率結果

パプリカ	223.52	10.15	4.5
ターメリック	100.02	25.31	25.3
ホワイトペッパー	48.7	1.78	3.66
カエンペッパー	73.69	3.84	5.21
ローレル	41.13	5.54	13.46
黒ゴマ	45.46	8.12	17.87
シナモン	49.57	3.69	7.44

## (2) 標準線量照射の精度と再現性の向上

これまでに実施した照射食品に関する照射試験は照射施設に備えられた照射線量率分布図から、1kGy/hのポイントを調べ、その位置で実施していた。平成18年度に実施した標準照射の線量測定結果を図2に示す。

平成18年度に実施した標準照射試験は6月12日から12月20日までの合計26回である。各点は各回2点の平均値を示し、同図には全測定の平均値及び、その標準偏差(±σ)を示した。このときの照射方法は、施設に備えられた線量率分布図から標準照射の照射位置を66cmに決定し照射を開始した。その後、この照射位置については経過時間により1回目の補正を第15回目試験のとき64cmにした。更に2回目の補正は第16回試験62cmに変更した。この合計26回の線量測定結果の平均線量は0.995kGyであるが、表から照射線量がσの範囲内である試験は16回目以降の試験となっている。そこで、照射線量の精度を上げるためには試料の照射位置を常に補正する方法が必要であることがわかった。そして次の

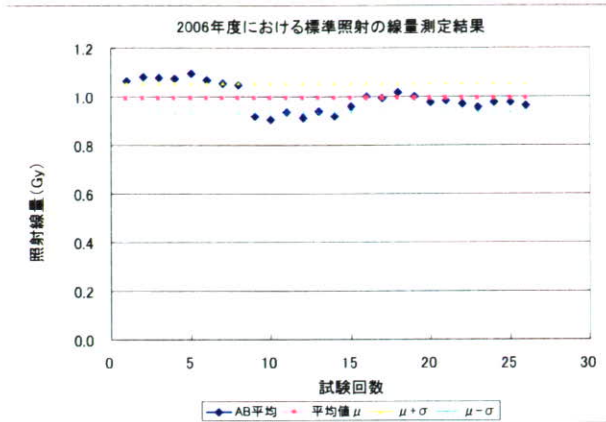


図2 平成18年度に実施した標準照射の線量測定結果

ような補正方法を検討した。

まず、アラニン線量計による測定で決定した一定期間毎の1kGy/hとなる位置を分布図と比較し、放射能の減衰による分布図の変化に対応した標準照射の位置を求めた。次にその求めた点、平成17年12月～20年12月までをプロットしこれを近似直線とした。その結果次の一次式が求められた。

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

ここではyは線源からの距離をxは照射日を示す。図3はこの式で求めた距離を照射日の関係を示す。そこで18年度の標準照射の線量測定結果をプロットしたところ、明らかにこの直線から外れていることがわかる。

式2-2の精度を確認するため、平成19年6月27日に線源からの距離60.1cmに照射位置を設定し、アラニン線量計を照射した。結果は1.00kGy/hの結果が得られた。その後、この方法により平成19

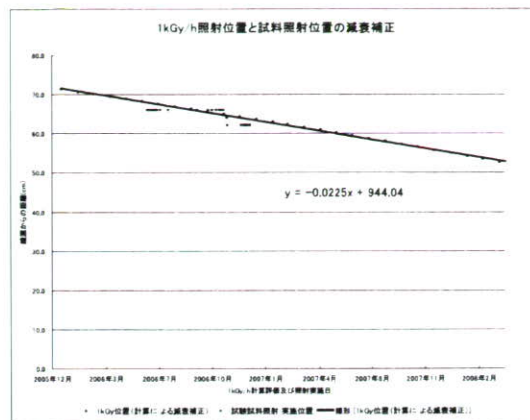


図3 1kGy/hとなる照射位置と照射日の関係

年6月27日から平成20年2月6日の間に41回の標準照射を実施した結果は最小値0.98kGy、最大値1.05kGy、平均値 $\mu$  1.02kGy、標準偏差 $\sigma$  0.02、CV%1.76となり、すべて $\pm 5\%$ 以内の結果となった。この結果を表2-1にまとめた。

(3) TL測定器の性能確認及び校正用標準試料の探索

各試料についてTL測定を行い、スペクトルと発光量等を調べたA、B、C、Dを比較すると、非照射のAやBは90チャンネル(250°C)付近にピークトップがあ

表2-1 線量測定結果(平成19年6月27日～平成20年2月6日)

測定結果	測定回数
0.95kGy (-5%)	0
0.96kGy (-4%)	0
0.97kGy (-3%)	0
0.98kGy (-2%)	2
0.99kGy (-1%)	1
1.00kGy ( $\pm 0\%$ )	5
1.01kGy (+1%)	5
1.02kGy (+2%)	14
1.03kGy (+3%)	2
1.04kGy (+4%)	8
1.05kGy (+5%)	4



るのに対し、照射・アニーリングをしたCやDは60チャンネル(190°C)付近にピークトップが存在する。

また、C、DとE、Fを比較すると、照射アニーリングした標準岩石試料であるCやDが1山であるのに対し、照射アニーリングしたカオリンやSiO<sub>2</sub>の試薬であるEやFが2山になっていることが観測できた。さらに、C、Dに比べ発光量が少ないことも分かった。

TLD素子に代わる試料となる為の条件は、1000～1500 nC/mg程度の発光でピークが1つであるもの、またその温度及び発光量が安定しているものが望ましい。今回の実験では、この条件を満たすものはないが、この中でJG-1(B)は発光量が適切で変動係数が小さくTL測定器のモニターとして利用できるものと思われる。また、JG-1(D)は発光量が大いがピークが1山であるので、活用できる可能性もある。Dを用いて当協会のTL測定器(Harshaw TLD3500)の再現性の検討を試みた。図3-15その結果を示す。これによれば、大きなばらつきを示して

いるが注意深く測定を行うことによりモニターとして利用できる可能性もあると考えられる。

(4) 新規香辛料についての添加回収実験  
今回の回収実験において回収率が200%を超えたのはマジョラムとミントである。いずれも、葉物類である。中でも、ミントは標準偏差、CV%が非常に高い値を示している。これは、香辛料由来の炭酸塩が多量にあり、これをどの程度除去するかに関係しているものと思われる。炭酸塩の存在においては抽出過程で塩酸を加えた場合の発泡の様子より想定できる。

次に回収率の高かったもの(100%を超えたもの)は、アニスシードとクミンシードである。いずれもセリ科の植物の種子であった。

今回の実験結果である各香辛料についての回収率、標準偏差、変動係数を表4-1に示す。この中で回収率が高かったものについては香辛料由来の砂が多かったのか、有機物の分離の精度が悪かったためか判断できない。そこで、各試料に

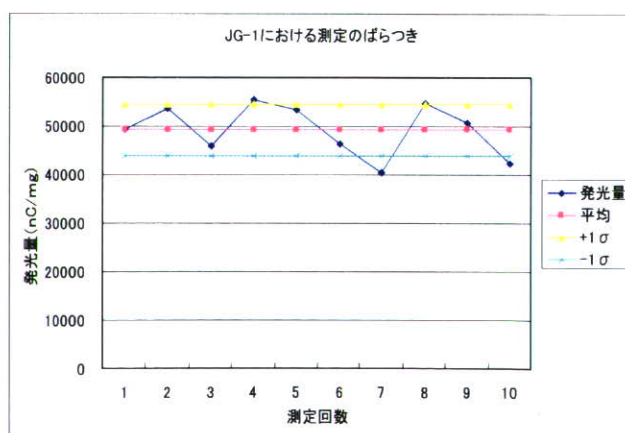


図3-15 Dの再現性実験結果



対し砂を添加しない抽出も行った。その結果を表 4-2 に、示す。ここで得られた砂は全て香辛料に付着していた砂と考えてよいと言える。また、有機物の分離技術も同様であるため、有機物が分離できずに残っていたとしても、その割合は、極めて近いと考えられる。この中で、クミンシード、アニスシード、ベイリース、フェネル、スターアニス、クローブスについては鉍物の抽出が比較的容易で有機物の含有が少ないと思われ、由来の鉍物の抽出精度は高いと考えられる。したがって添加回収実験によるこれらの香辛料に対する結果は信頼できるものと思われる。マジョラム、タイム、ミント、タラゴンは抽出において炭酸塩の存在が多いことが感じられたが、得られた抽出結果を鉍物と解釈した場合には添加回収実験結果は説明しうる範囲と言える。したがって、各香辛料については炭酸塩の存在等を考慮する必要はあるが、これまでの回収経験に基づくことにより、適切な回収が行え TL 法が適用できる見通しが得られた。

(5) 鉍物分離の比重液の検討

ポリタングステン酸ナトリウム溶液と飽和タングステン酸ナトリウム溶液を用いたパプリカの粉末の添加回収実験結果を表 5-1 に示す。

この結果は、幾分か飽和タングステン酸ナトリウム溶液を用いた方がポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた場合に比べて大きい値を示している。飽和タングステン酸ナトリウム溶液の場合には比重が 1.5 であり、ポリタングステン

香辛料名	回収した砂の量	回収できた割合%	回収できた割合(平均)%	標準偏差	変動係数(CV%)
アニスシード	21.21	106.89	103.49	16.57	16.01
	24.53	122.47			
	16.42	82.10			
クミンシード	35.40	177.00	156.30	18.65	11.93
	26.36	131.80			
	32.05	160.08			
マジョラム	107.61	536.88	437.59	81.90	18.72
	87.97	439.41			
	67.21	336.39			
タイム	26.77	133.88	97.25	28.03	28.83
	18.34	91.79			
	13.18	65.87			
タラゴン	22.08	110.40	90.62	14.29	15.76
	15.43	77.15			
	16.89	84.32			
ミント	92.84	454.90	211.03	180.27	85.42
	12.78	63.80			
	20.88	104.40			
フェネル	15.92	79.60	60.88	15.90	26.07
	8.15	40.75			
	12.53	62.62			
スターアニス	10.30	51.53	55.26	6.36	11.50
	12.83	64.21			
	10.02	50.06			
ベイリース	14.60	72.99	65.29	16.87	25.83
	16.22	81.02			
	8.38	41.90			
クローブス	7.50	37.50	46.14	11.54	25.01
	7.69	38.47			
	12.49	62.45			

表 4-1 各香辛料についての回収率、標準偏差、変動係数

試料名	試料量(mg)
マジョラム	51.27
タイム	25.52
ミント	24.32
クミンシード	22.94
タラゴン	14.14
アニスシード	4.53
ベイリース	2.50
フェネル	1.12
スターアニス	0.90
クローブス	0.47

表 4-2 回収できた鉍物の量

酸ナトリウム溶液の 2.0 と比べ低いことにより、有機物の混入が幾分か大きくなるためと考えられる。しかし、その差はわずかであり、抽出を行う場合の支障と考えるほどではない。したがって、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の代用として安価な飽和タングステン酸ナトリウムを用いることは可能であると言える。

(6) TL 法の簡略化についての検討

比重液名	添加した砂の量(mg)	回収できた砂の量(mg)	回収できた砂の割合(%)
ポリタングステン酸ナトリウム	4.95	8.89	179.60
飽和タングステン酸ナトリウム 1	5.08	10.94	215.35
飽和タングステン酸ナトリウム 2	4.97	9.57	192.56
飽和タングステン酸ナトリウム 3	5.06	10.65	210.47

表 5-1 添加回収実験結果の比較

490℃、16 時間加熱したパプリカを電気炉より取り出したところ、試料は黒色と灰色が混在して各香辛料についての回収率、標準偏差、変動係数いる状態で酸化が進んだことが想定できた。また、見かけの量も明らかに減っており、約 97%の重量減少率が求められた。加熱中における発煙については特に認められなかった。しかし、加熱前の重量 50mg がこの加熱により 1～2mg の残量となり、これは、すべてが鉍物と仮定しても、TL 測定ではこの程度の量は必要であり、従って、50mg 程度の試料量を TL 測定器に導入する必要があると考えられる。これは現状の TL 測定器では不可能であり、本法による検知は困難であると思われる。

## (7) ESR 法の検討

### 7-1 乾燥果実、健康食品及び糖類について

実施した糖類 3 種類、乾燥果実 5 種類、そして健康食品 5 種類についての吸収線量とスペクトルの高さの関係は、線量増加とともに明らかにスペクトルの高さが増大した。但し、アンズについては変化が少ない結果を示した。乾燥試料においては、線量とともにスペクトルの高さが増大している結果を見ると、この場合に

は乾燥は不十分だったことが原因の一つであると考えられる。

また、スピリルナでは未照射のスペクトルの高さが他の健康食品と比較して高い値を示している。そして、照射量が増えても比較的スペクトルの高さが増えないことが観察された。この原因については不明である。

その他、粒度とスペクトルの高さの関係についてはスクロースについては目開きが 63  $\mu\text{m}$  から、500  $\mu\text{m}$  へ細くなるに従い、ピークの高さが低くなる傾向が見られた。

照射後 6 日以内に第 1 回目の ESR 測定を行い、その 1 ヶ月後に同試料を再度測定した結果を比べるとほぼ同一な結果を示し、減衰は認められなかった。

## D. 考察

### 1. 17 年度、後藤らによる研究 (考察)

#### (1) 試料から分離できる鉍物の確認

表 3 に示すように、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、検査のための試料の採取量は 100 g とした。ただし、セロリシードからは大量の鉍物が分離されたが、鉍物が少ない方が精製が容易なので、採取量を数 g に減らすのが合理的である。

5 g の粉末試料から鉍物を分離したが、

2 mg 以上の鉍物を分離できた。粉末の場合、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 2 ~ 3 g が適当であった。ポリタングステン酸ナトリウム溶液の使用量を削減するには、最初に飽和タングステン酸ナトリウム溶液、飽和ヨウ化カリウム溶液、飽和炭酸カリウム溶液で鉍物を予め分離することが有効である(8)。鉍物の最終的な精製にはポリタングステン酸ナトリウム溶液を使用する必要があるが、使用量を削減できる。ただし、炭酸塩とポリタングステン酸ナトリウムを混合すると、淡緑白色の不溶性沈殿が生じるため、炭酸カリウムを使用する場合は水で数回洗浄し、塩酸で中性~酸性に pH 調整する必要がある。

放射線を照射した鉍物の発光曲線は図 1 の中国産ターメリックのような例がほとんどである。中にはブラジル産黒コショウのような極大が複数ある例もある。田辺 9)、Kwon ら 10) の報告にも特徴ある発光曲線が示されている。また、Kwon らは  $\gamma$  線と電子線を別々に 10kGy 照射した例では異なる形の発光曲線を報告している。C. Soika ら 11) が石英に線量と線量率を変えて、ガンマ線を照射した例では発光極大が 3 つあるものなどいくつもの発光曲線が報告されている。本研究では、分離した鉍物によって発光曲線に変化はあったが、試料から分離した鉍物に 1kGy 照射した直後では、170°C 付近に発光極大があった。香辛料から分離した鉍物を照射したときの発光量は図 3 のように大きな差があ

る。関口ら 12) の研究において、50  $\mu$  m のメッシュを通過した標準岩石を照射して、発光量を測定しているが、長石や石英では非常に多く数~数 10  $\mu$  C/0.1mg/1kGy、一方、安山岩や玄武岩は非常に少なく数 nC/0.1mg/1kGy と報告している。図 3 において、分離した鉍物は混合物で、試料皿に載せたとき部分的に重なりあっているなど測定状況が一定でないため、1 つの試料から分離した鉍物を数個の試料皿に取り分けて測定しても、単位重量あたりの発光量に差が生じている。

分離した鉍物を試料皿に載せるとき、鉍物を一層にすることは困難であり、重なる部分ができる。また、アセトンに懸濁させて滴下すると、ピペットの中で比重差による分離が起きるため、鉍物の組成に差が生じる。このような理由により、発光曲線は同一の試料から分離しても、異なることがある。

## (2) 鉍物の添加回収

できる限り均一にした試料を用いて、黒コショウから分離できる鉍物の量を測定したが、表 4 のように変動は非常に大きかった。このため、添加回収において、添加前の黒コショウから得られた鉍物量は推定できなかったが、回収率は 51 ~ 138%であった。

分離できる鉍物のモデル物質を検討した。香辛料に混入する可能性がある鉍物は人為的に放射線を照射されたものは考えにくい。標準岩石には滅菌のために放射線を照射されているものがあり、人

為的に照射されていないことを確認できるもの入手できなかった。実験の再現性を確認するには標準岩石のように多くの研究者が同じもの入手できるものが望ましいが、適切なものがなかったため、所内の土壌をモデル物質として添加回収実験をおこなった。

回収した鉱物のうち、添加した鉱物の割合は不明であるが、Glow1において190°C付近に発光極大が認められたので、5.4kGy照射した黒コショウに付着していた鉱物も回収されることが判明した。このことから、照射した試料に土壌などの鉱物を添加しても、照射された試料由来の鉱物に特有な発光極大を検出できることが確認できた。

(3) 試料皿の形状および発光極大の温度  
試料皿の形状によって発光曲線の極大温度や発光量への影響が懸念された。そこで、簡単な比較検討をした。

試料皿の素材が厚くなると、TLD素子を測定したとき発光極大(V)の温度はやや高温側になった。この原因には試料皿の熱容量の増加が加熱プレートと試料皿上の試料に温度の差を生じさせていたと考えられる。アルミニウムは熱容量が小さいため、温度変化が少なかったと推定される。しかし、試料皿として使用する場合、アルミニウム製の浅い(1mm)試料皿では試料が飛び出しやすく、ステンレス製の方が扱いやすかった。

アルミニウム製の試料皿では、縁が高い(2.6mm)と発光量が多くなった。TLD発光比は縁なしのものと縁の高さが1mm

のものは差がなかったが、縁の高さが1mmのものと2.6mmのものでは差があった。(t-検定、有意差5%)しかし、発光量が少なくなることはなく、縁が高くても問題はないと思われる。照射施設を有しない検査機関が再照射をする場合は、深めの試料皿のほうが鉱物をこぼす可能性が低くなると推定される。

表13 国際的研究室間試験におけるTLD 100のピーク温度(°C) (19)

Laboratory/ date	Peak V range	Mean peak V position
BCR / 1991	190-328	270 ± 43
BGA / 1993	196-277	246 ± 29
BGVV / 1994	174-312	240 ± 30
MAFF / 1996	233-319	255 ± 19

ヨーロッパ標準法では照射の有無の評価にTLD発光比と発光曲線(極大の温度がおおむね150~250°C)を挙げている。しかし、ヨーロッパで実施された研究室間の試験で、TLD素子(TLD 100)のピーク温度が測定されているが、表13のように開きがある。この原因は明らかにされていないが、試料皿がヒータから一部浮いた状態で測定すると発光極大の温度が数10°C高くなる。試料皿の大きさはTLD測定装置のヒータに密着する大きさとする必要がある。

素材の重量が同じで形状の異なる試料皿を作製できなかったが、厚さ0.2mmの丸型と角型の試料皿はおおむね同じ重さであった。重さを考慮して材料の厚さを比較すると、ステンレスでは0.2mm以下であれば、ピーク温度への影響が小さく、