

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ので、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) アニールング

(アニールング) 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

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、℃)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(1kGy)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 (T 2、℃) を記録する。

(バックグラウンドの量測定) 加熱板の温度が 5 0℃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 (B 2W、mg)。

$$G 2 = (G' 2 - B 2) / (B 2W - DW)$$

(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。

$$TL \text{ 発光比} = G1/G2$$

1 - 2 - 5 (判定)

ラボとしての判断をする。

1 - 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装着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。鉱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)

2. 照射食品検知 TL 法の室間再現性に関する検討 (2006 年度)

2-1 試料

市販の香辛料をカネカサンスパイスで購入し、100 g ずつに小分けした。

2-2 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。

2-3 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 B-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

2-4 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。

2-5 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 1k Gy/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。

2-6 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

表B-2 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		12				
	28	NFRI		13			RADA	
	29	JFRL		14			YQO	
	30			15			YQO	
10	1			16			RADA	
	2	JFRL		17				
	3	NFRI		18				JRIA
	4			19				
	5	JFRL		20				
	6	JRIA		21	JFHA			TMIPH
	7			22				YQO
	8			23				
	9			24				NFRI
	10	JRIA		25				
	11	RADA		26				
	12	NFI		27		JFHA		
	13	JRIA		28	KQO			
	14			29	KQO			JFFIC
	15			30		KQO	JFHA	
	16		12	1				
	17	NFI		2				
	18	TMIPH		3				
	19	RADA		4				
	20	NFI		5				RADA
	21			6			KQO	
	22			7				
	23	JFFIC		8				
	24	RADA		9				
	25	JFFIC		10				
	26	RADA・JRIA		11				
	27			12				
	28			13				
	29			14				KQO
	30	RADA・JRIA		15				
	31	TMIPH		16				
11	1			17				
	2			18				
	3			19				
	4			20				
	5			21				
	6	NFRI		22				JFHA
	7	YQO				JFFIC		

目開き 125 μ m

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。一度で集めきらないときは、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 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た有機物は、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。器壁についた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ので、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滴落とす。

試料皿には1~1.5mg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'1W, 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(T1, °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℃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)。

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

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

(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)。

$$G 2 = (G' 2 - B 2) / (B 2 W - DW) \\ (\text{nC} / \text{mg})$$

(TL比の計算) 次の式により、鉍物量とTL発光比を計算した。

$$\text{TL 発光比} = G1/G2$$

(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10g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25~50μlが適当であるが、25~50μl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℃ 16 時間とした。鉱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℃とし、昇温速度は 6℃ / 秒。

次の測定は加熱板が 50℃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 (十分に小さいこと)

f) 天秤の日常点検

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)

3. TL 法の適用照射食品拡大に関する研究 (2007 年度)

3-1 試料 世田谷区地区のスーパーマーケット、香辛料製造業者等から、必要な試料を直接買い付けた。用いた試料はつぎの通り。

中粒香辛料：オールスパイス4、黒胡椒8、白胡椒1。

唐辛子系香辛料：パプリカ6、赤唐辛子3。

樹皮系香辛料：シナモン5、カシア2。

根菜系香辛料：ガジュツ1、ターメリック2、ウコン茶1、わさび1、生姜2、切り干し大根1、ニンニク1。

葉物系香辛料：ローレル1、ジャスミン茶1、セージ1、セロリー1、どくだみ茶1、パセリ1、プーアール茶1、大麦若葉2、ウーロン茶1、ケール青汁1。

ごま系香辛料：ごま5、フェネグreek1。

微量香辛料：オレガノ4、クミン2、コリアンダー2、セロリシード1、ケシの実1。

その他：しいたけ1、粉しいたけ1、クロレラ加工品1、コーヒー1、麦茶1。

健康食品：ガジュツ加工品2、ガルシニア2、大麦若葉加工品2、白インゲン豆2、菊花2、クコシ2、トウモロコシのひげ2、ドライフルーツ2、茶樹きのこ2、大豆イソフラボン2、マカ2、大豆2、カカオパウダー2。

合計96試料を2007年夏から秋にかけて分析を実施。必要な試料については再検査を行った。

3-2 照射試料

以下の試料を原子燃料工業で、1kGy電子線照射した。1) 切干大根 2) パプリカ ① 3) 黒胡椒① 4) セージ 5) オレガノ 6) プーアール茶 7) どくだみ茶 8) ジャスミン茶 9) コーヒー 10) キムチ唐辛子 11) ニンニク (12) ウーロン茶 13) 白胡椒 14) 麦茶 15) シナモン 16) わさび 17) クロレラ加工食品 18) ケール青汁 19) ガジュツ ① 20) ウコン茶 21) 大麦若葉加工食品 ① 22) 大麦若葉加工食品 ② 23) ケシの実 24) しいた

け 25) 粉しいたけ

3-3 装置 サーモ製 TLD3500 と ナノグレー製 TL 2000

装置の校正:サーモ製 TLD3500 と ナノグレー製 TL 2000 について、TLD 100 プレドーズを用いて校正。それぞれの温度はそれぞれ 244.2 度と 241 度であった。

また、ピークの確認限界は、ノイズ幅の3倍とし、ノイズ幅は最高ノイズと最低ノイズの差の2/5。あるいは、ノイズの平均値と標準偏差値の3倍の値の和とした。TL3500 と TL2000 の確認限界はそれぞれおよそ 0.08 から 0.09nA と 0.05nA と報告された。

3-4 検査実施機関 日本食品分析センター並びに日本冷凍食品検査協会

3-5 標準線量照射機関 原子燃料工業株式会社

3-6 分析方法 食品安全部長通知 070002号(2007年7月)による。鉱物の抽出回数は分析に必要な1mgに達しないときは、合計2回までおこなう。ただし、抽出回数を増やすと1mgになる可能性があるときは合計5回まで実施する事とした。

C 研究結果

1. 照射食品検知 TL 法の室内再現性に関する検討 (2006 年度)

1-1. 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 測定には、1mg 程度の鉍物を分離する必要がある、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 B-1 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 C-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 C-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 C-3 は 250°C くらいに低い山が一

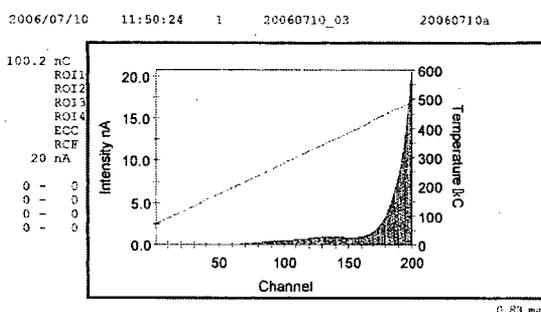
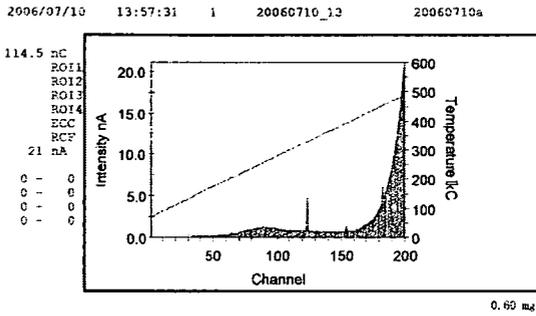


図 C-1 検体 1) の TL

図 C-2 検体 2) の TL

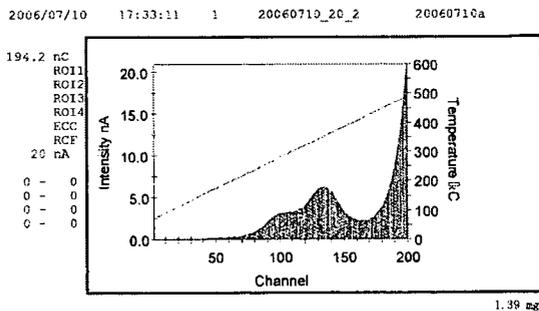


図C-3 検体5)のTL

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C-4は280℃と350℃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C-5は340℃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



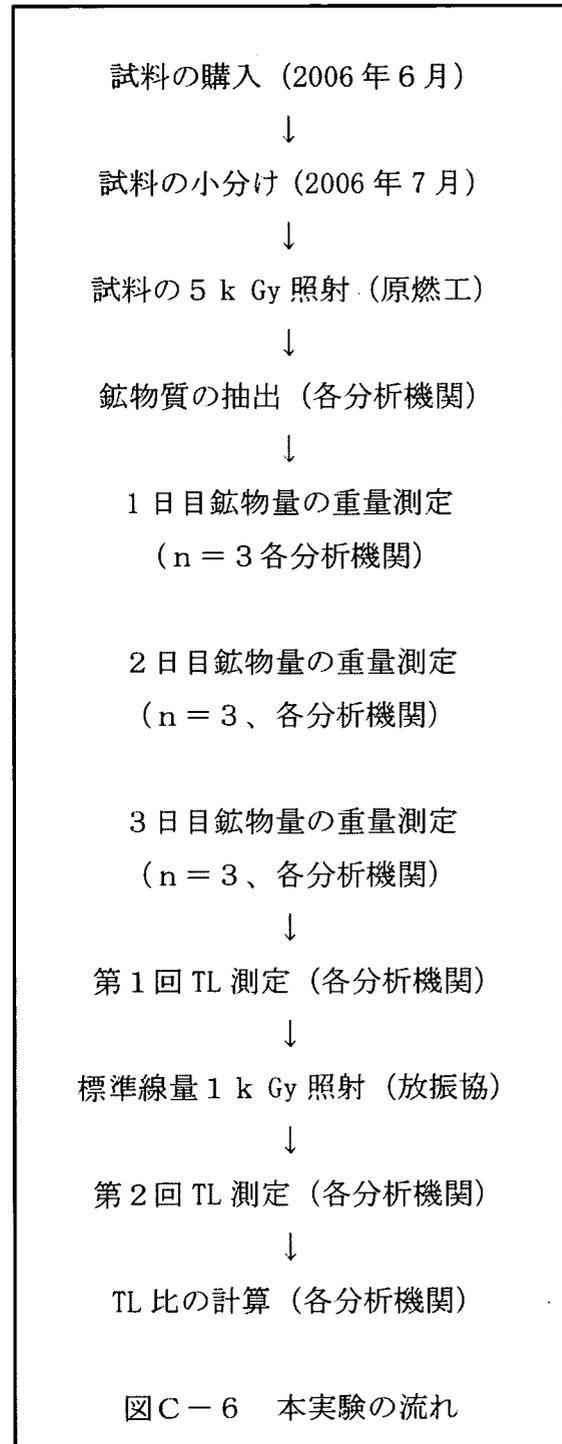
図C-4 検体12)のTL

図C-5 検体14)のTL

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1kGy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5kGy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。(図B-6)この試行を独立して3日繰り返した。この結果を図C-7から図C-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C-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、変動が大きいので、最小の検体量として100gは必要だろう。

図C-21のクミン、図C-13のオレガノ、図C-15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100gから少なくすることが可能であろう。

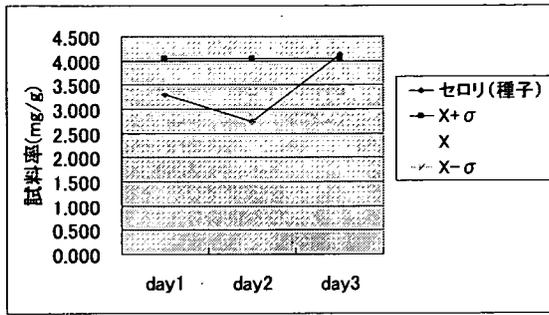
図C-16のコリアンダーはばらつきが大きく測定日差が大きい、マイナス 1σ でも必要量が確保できた。しかし、

変動が大きいので、最小の検体量として100gは必要だろう。

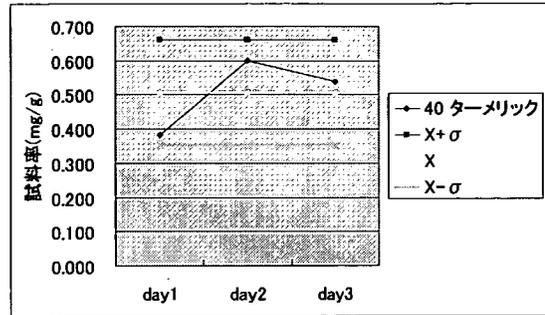
図C-17の赤唐辛子、図C-18のシナモン、図C-19のオールスパイス、図C-20のフェネグreekは初期試料量100gを減らすことは出来ず、むしろ150gとか200gとかの増量を考える必要があった。

得られた鉍物を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。まとめて照射を行った後、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ると考えて差し支えない。

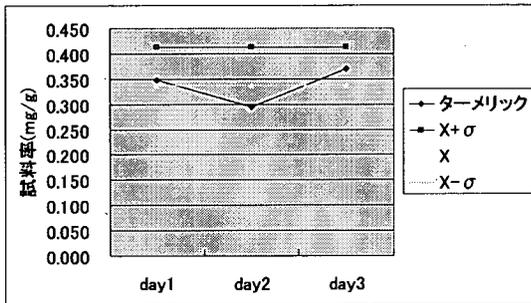
はじめの目的照射線量を5kGyと想定し、その量を電子線照射し、標準線量を1kGyとした。したがって、時間とともに起きる減衰やアニールによる減少を考慮してもTL比は理論的には最大5となり、これを越えることは原理的に考えにくい。しかし、現実的に図C-21に示すような結果が得られるときもあった。粉末のターメリックの平均TL比は25であり、 σ 19.4でバラツキが大きいことから実験に問題があったことも考えられる。図C-22のターメリックも平均値3.4と大きなTL比を示した。図C-23セロリ、図C-24黒胡椒、図C-25クミン、図C-26コリアンダー、図C-27赤唐辛子のTL比の平均が2.3



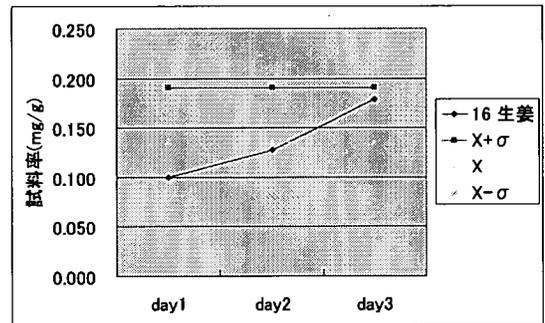
図C-7 セロリ(種子)の試料率



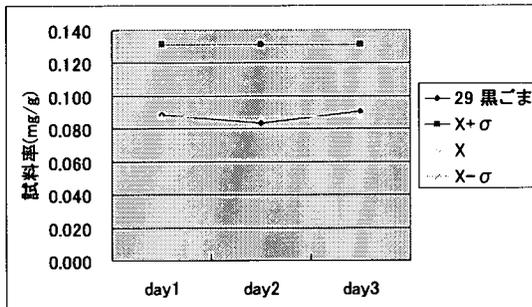
図C-8 ターメリック(粉末)の試料率



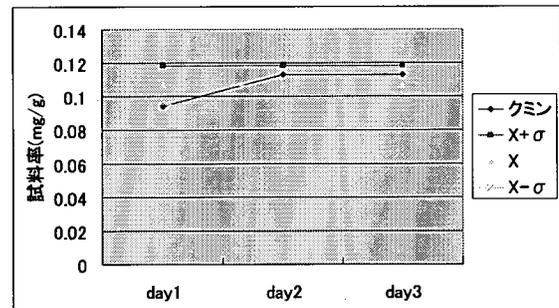
図C-9 ターメリックの(ホール)試料率



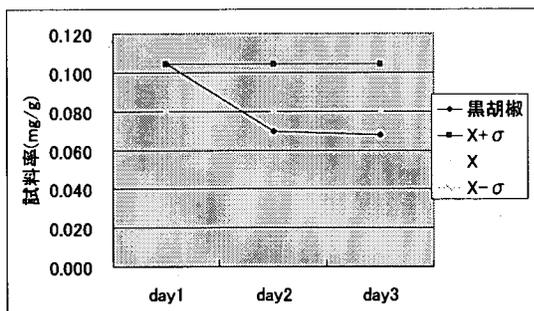
図C-10 生姜の試料率



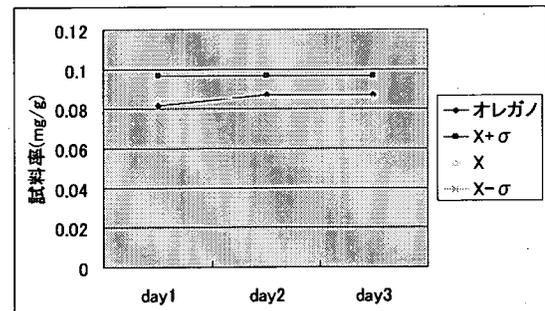
図C-11 黒ごまの試料率



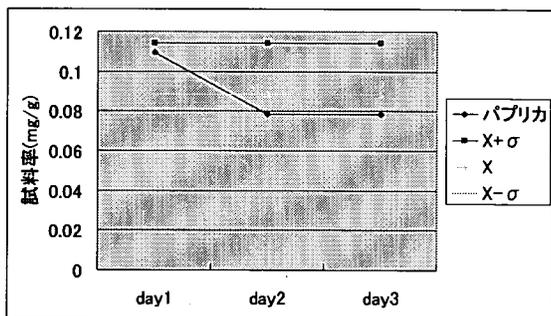
図C-12 クミンの試料率



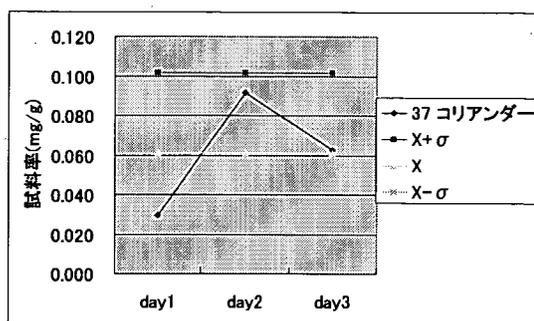
図C-13 黒胡椒の試料率



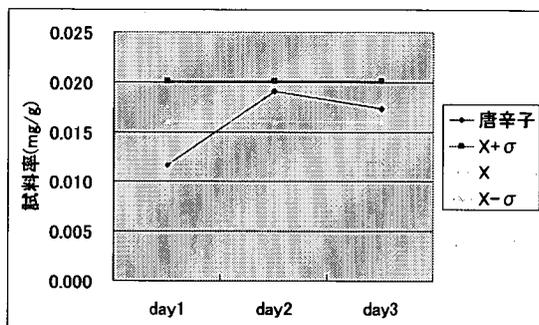
図C-14 オレガノの試料率



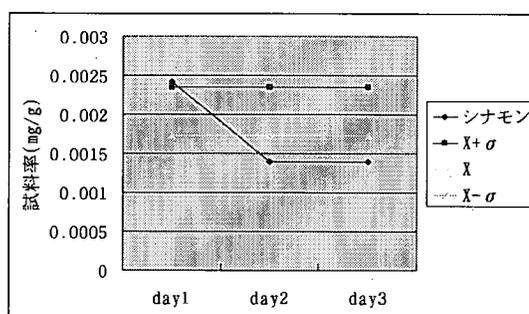
図C-15 パプリカの試料率



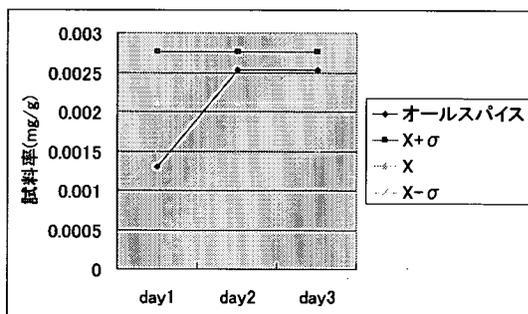
図C-16 コリアンダーの試料率



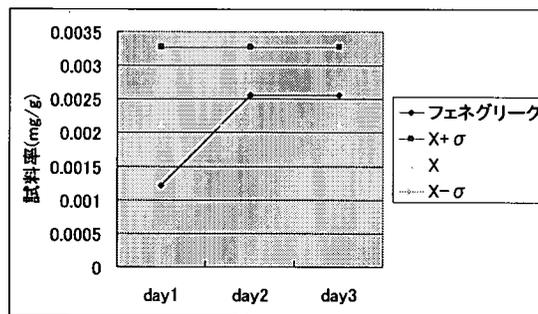
図C-17 赤唐辛子の試料率



図C-18 シナモンの試料率



図C-19 オールスパイスの試料率



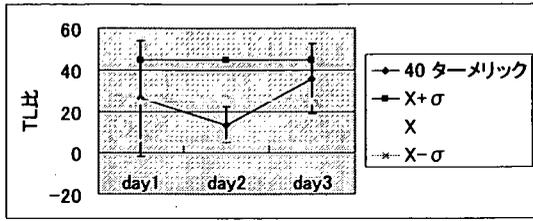
図C-20 フェネグリークの試料率

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。

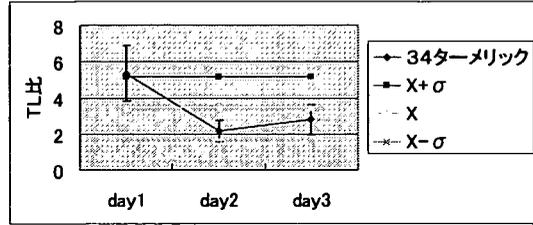
図C-27赤唐辛子、図C-28黒ごま、図C-29シナモン、図C-30生姜、図C-31オールスパイス、図C-32フェネグリーク、図C-33オレガノ、図C-34パプリカはTL比の値は平均で1.5以下であった。しかし、赤唐

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。

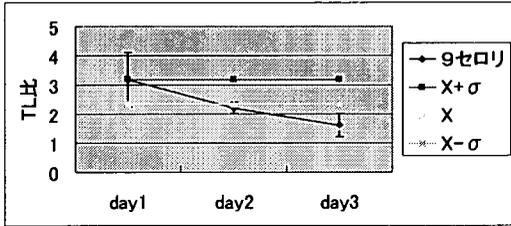
全体としてみると日を追って安定した値を与える様に見えるもの(図C-23, 24, 27, 30)、はじめからほぼ一定のTL比を与えているもの(図C-26, 29, 33, 34)、一定の傾向が見られず安定した結果が得られないもの(図C-21, 22, 25, 28, 29, 31, 32)があった。



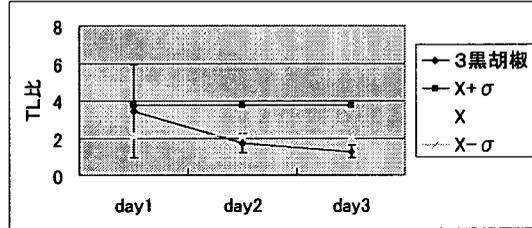
図C-21 ターメリック
(粉末) の TL 比



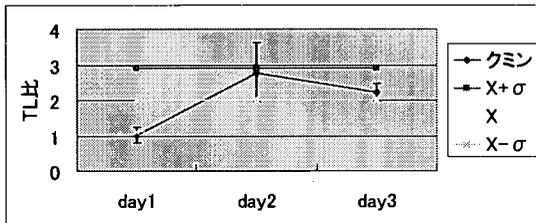
図C-22 ターメリック
(ホール) の TL 比



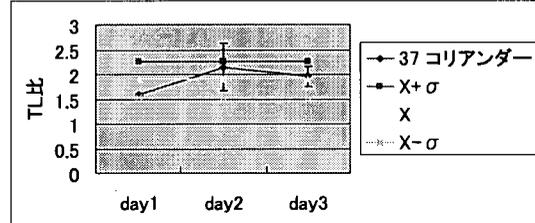
図C-23 セロリ種の TL 比



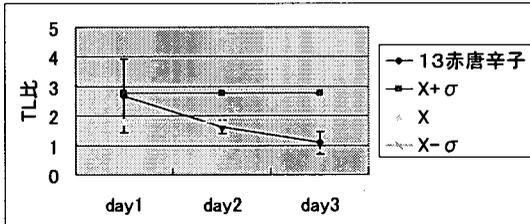
図C-24 黒胡椒の TL 比



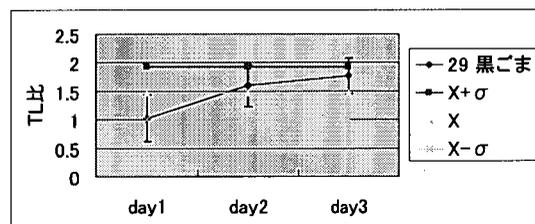
図C-25 クミンの TL 比



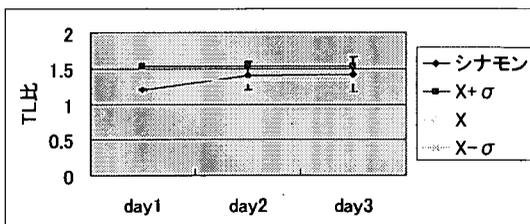
図C-26 コリアンダーの TL 比



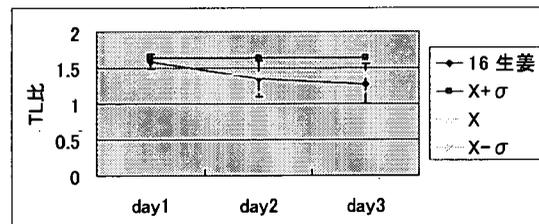
図C-27 赤唐辛子の TL 比



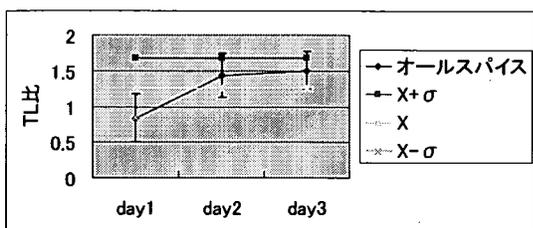
図C-28 黒ごまの TL 比



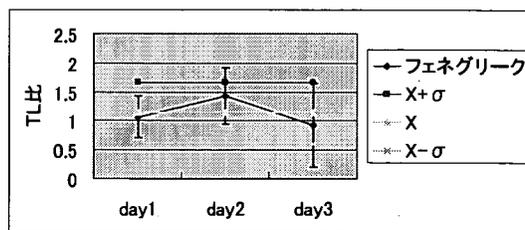
図C-29 シナモンの TL 比



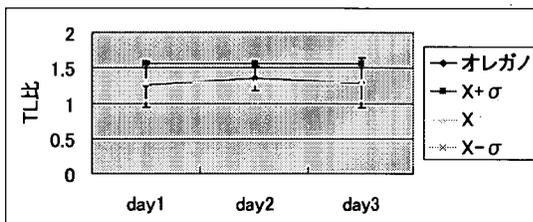
図C-30 生姜の TL 比



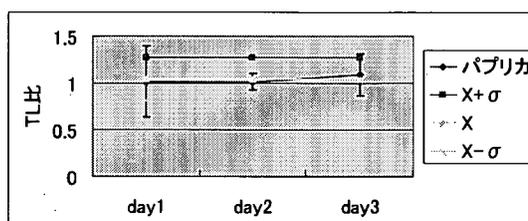
図C-31 オールスパイスの TL 比



図C-32 フェネグリークの TL 比



図C-33 オレガノの TL 比



図C-34 パプリカの TL 比

3. TL法の適用照射食品拡大に関する研究(2007年度)

3-1 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。

3-1-1 検体量(ラボ試料量)

2006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。(表C-1)

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

表C-1 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

辛子は 13 g から 3 g 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、10 g から 5 g 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。

3-1-2 抽出量

香辛料に付着している鉍物質は不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、最低限の鉍物量が得られたかを見ることに意味がある（表C-2）。

黒胡椒をのぞいてすべての香辛料は試験に必要な鉍物量を確保できた。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、鉍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。

3-1-3 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C-3）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。

表C-2 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C-3 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

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0.39 mg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。

3-1-4 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(表C-4)。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場合がある。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がわかった。検査結果を評価するとき本項目を参考にする必要がある。

3-1-5 移動減量

TL法は原子力関係の機関が開発したことが原因で、照射施設のないところでは実行が困難であった。それは標準照射をする必要があったからである。我が国でも照射設備を備えた分析機関は少なく、抽出を担当した機関から照射を担当する機関へ1mg程度の砂と試料皿を輸送する必要があった。この輸送途中で大きく試料が損なわれるようでは、本試験法のシステムの信頼性が失われる。また限られた小数の試験機関だけが実行可能で

表C-4 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

表C-5 移動減量

移動減量 (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	0.03	0.04	0.10	0.07	0.09
σ	0.09	0.08	0.26	0.11	0.21
Max	0.58	0.30	1.67	0.69	1.09
Min	-0.08	-0.23	-0.04	-0.16	-0.04
R	0.66	0.53	1.71	0.85	1.13