

図 C-17 線量と ESR シグナル強度の関係 (バナナ 50mg 換算)
(試料数 n=3 グラフ表示方法: 平均値±標準偏差)

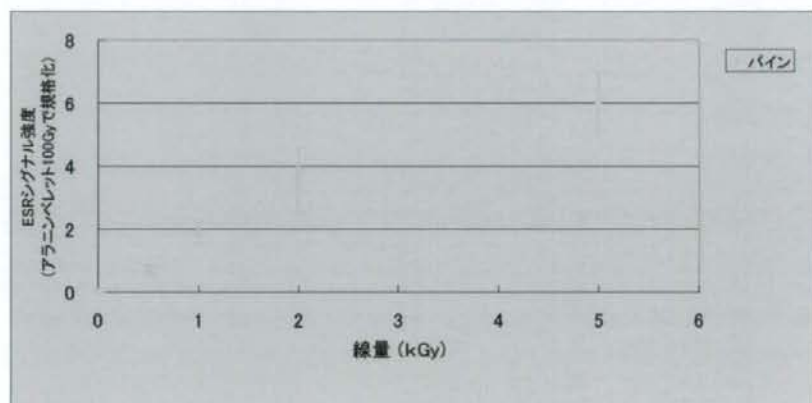


図 C-18 線量と ESR シグナル強度の関係 (パイン 50mg 換算)
(試料数 n=3 グラフ表示方法: 平均値±標準偏差)

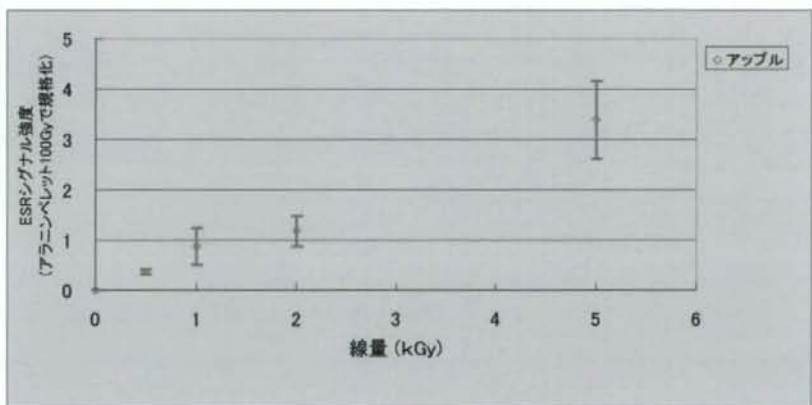


図 C-19 線量と ESR シグナル強度の関係 (アップル 50mg 換算)
(試料数 n=3 グラフ表示方法: 平均値±標準偏差)

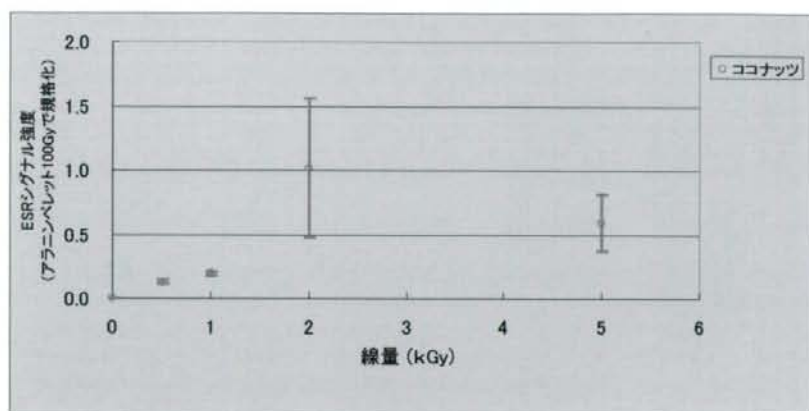


図 C-20 線量と ESR シグナル強度の関係 (ココナッツ 50mg 換算)

(試料数 n=3 グラフ表示方法: 平均値±標準偏差)

表 C-3 マンゴーに含有する糖分の比率

線量 (kGy)	ESR シグナル強度 (50mg 換算) (アラニンベレット 100Gy で規格化)		マンゴーに含有する 糖分の比率 (%)	マンゴーに含有する 糖分の比率の平均値 (%)
	シュークロース	マンゴー		
0.5	2.296	0.221	9.6	13.6
		0.212	9.2	
		0.271	11.8	
1	4.277	0.594	13.9	
		0.466	10.9	
		0.693	16.2	
2	8.098	1.612	19.9	
		1.618	20	
		1.108	13.7	
5	16.555	1.35	8.2	
		2.04	12.3	
		2.873	17.4	

(注) 糖分の比率は、乾燥果実中に含まれる糖類がすべてシュークロースであると仮定し、同一線量を照射した試料の ESR シグナル強度が糖の量に比例すると仮定した場合の値

表 C-4 バインに含有する糖分の比率

線量 (kGy)	ESR シグナル強度 (50mg 換算) (アラニンベレット 100Gy で規格化)		バインに含有する 糖分の比率 (%)	バインに含有する糖 分の比率の平均値 (%)
	シュークロース	バイン		
0.5	2.296	0.52	22.6	38.5
		0.683	29.7	
		0.834	36.3	
1	4.277	1.624	38	
		2.275	53.2	
		1.785	41.7	
2	8.098	4.526	55.9	
		2.437	30.1	
		3.642	45	
5	16.555	6.272	37.9	
		4.937	29.8	
		6.857	41.4	

(注) 糖分の比率は、乾燥果実中に含まれる糖類がすべてシュークロースであると仮定し、同一線量を照射した試料の ESR シグナル強度が糖の量に比例すると仮定した場合の値

表 C-5 アップルに含有する糖分の比率

線量 (kGy)	ESR シグナル強度 (50mg 換算) (アラニンペレット 100Gy で規格化)		アップルに含有する 糖分の比率 (%)	アップルに含有する糖分の比率の平均値 (%)
	シュクロース	アップル		
0.5	2.296	0.439	19.1	17.9
		0.311	13.6	
		0.354	15.4	
1	4.277	0.579	13.5	
		0.758	17.7	
		1.288	30.1	
2	8.098	1.526	18.8	
		0.933	11.5	
		1.056	13.0	
5	16.555	3.155	19.1	
		2.761	16.7	
		4.254	25.7	

(注) 糖分の比率は、乾燥果実中に含まれる糖類がすべてシュクロースであると仮定し、同一線量を照射した試料の ESR シグナル強度が糖の量に比例すると仮定した場合の値

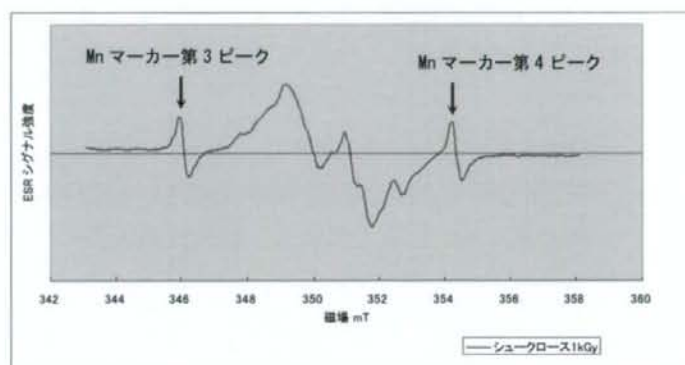


図 C-21 1kGy 照射シュクロースの ESR スペクトル

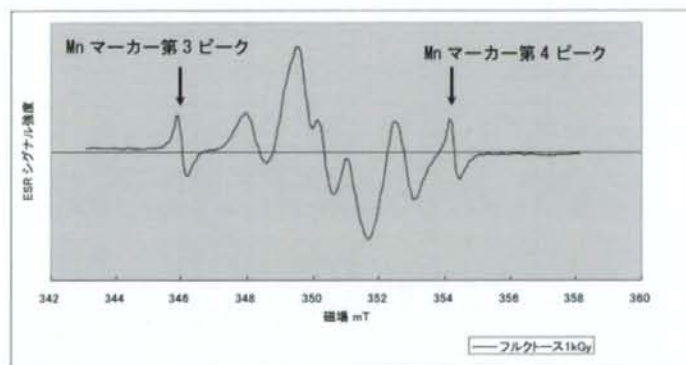


図 C-22 1kGy 照射フルクトースの ESR スペクトル

参考のため、シュークローズ、フルクトースの照射試料のESRスペクトルを、図C-21、C-22に示す。

3. 検知法の原案

検知法の原案を以下に示す。検知法の原案の根拠については、「D 考察」の「2. 検討試験」、 「4. 実験室内再現性試験」で述べる。

(1) 対象食品

・乾燥果実4種類（マンゴー、バナナ、パイン、及びアップル）

(2) 装置、実験器具

・ESR測定装置（デジタル処理が可能な装置）
・アラニンペレットのESR測定用ホルダー
・電子天秤（0.01mg程度まで測定可能なもの）
・デシケーター
・真空ポンプ（実効排気速度2.6m³/h程度以上の能力があるもの）
・メス
・竹ひご（径2mm程度のもの）

(3) 試薬等

・五酸化リン 25g入（特級品）
・石英製ESR試料管（内径4mm程度）

(4) 標準品

・アラニンペレット（既知照射品）※7
・Mn マーカー

※7 C-6に示すGamma-Service社製のアラニンペレット、あるいはこれと同程度の仕様のアラニンペレットを使用すること。線量は、100Gy程度とすること。

(5) 乾燥果実試料の乾燥処理

乾燥果実試料を、ハサミまたはメスを使用して10

～20mm程度の大きさに切り取る。切断片を開放した容器に入れて、この容器をデシケーター内に設置する。また、五酸化リン（25g入り）のビンの蓋をはずして、このビンデシケーター内に設置する※8。真空ポンプを使用して、室温にて2日間の真空乾燥を実施する。

※8 直径が300mm程度、高さが300mm程度のデシケーターを使用する場合に、乾燥果実試料の切断片が20個程度以下であれば、1本の五酸化リンを設置すること。ただし、デシケーターに入れる試料の量や、乾燥果実の含有水分量によって、設置本数を変更すること。また、真空乾燥の途中で五酸化リンの表面が湿って吸水力が十分ではないと判断した場合は、必要に応じ、真空乾燥を中断して五酸化リンを交換し、真空乾燥を再開すること。

(6) 乾燥果実試料の調製

乾燥処理後の試料の外側部分の糖分が多く含まれていそうな部位から、長さが5～10mm程度で目標重量が50mgとなるように、メスを使用して切り取る。

(7) 乾燥果実試料の標準線量照射

ESR試料管に挿入する前の上記乾燥果実試料のうち1個に対し、所定の線量※9を照射する。

※9 本試験に使用した乾燥果実の場合は、マンゴー、パイン、アップルについては1kGy、バナナについては、5kGyの照射が適当であると思われる。

(8) Mn マーカーの調製

アラニンペレット（既知照射品）に対し、Mn マーカーを適当にセットして、ESR測定を実施する。測定条件の一例を表C-7に示す。この測定結果を

表C-6 アラニンペレット（Gamma-Service社製）の仕様

比率（アラニン/バインダー）	0.96 / 0.04
重量	63.2 ± 0.6 mg
直径	4.80 ± 0.04 mm
高さ	2.99 ± 0.02 mm
密度	1.17 ± 0.02 g/cm ³

表 C-7 ESR 測定条件 (一例)

変数	測定条件の一例 (表 B-2 の条件)	備考
マイクロ波周波数	9.8 GHz	左記と同程度の周波数を選択する。
マイクロ波パワー	0.576 mW	左記と同程度のマイクロ波パワーを選択する。マイクロ波パワーが大きすぎると、マイクロ波の飽和現象が生じてしまうので注意すること。
中心磁場	351 mT	Mn マーカーの第3及び第4ピークが見えるようにする。マイクロ波周波数を9.8GHzから変更する場合は、中心磁場の変更が必要となる場合がある。
掃引磁場	15 mT	
変調強度	0.209 mT	左記と同程度の変調強度を選択する。
変調周波数	86 kHz	左記と同程度の変調周波数を選択する。
積算回数	8 回	積算回数を減らす場合は、掃引時間を長くする。
データポイント	512 ポイント	左記と同程度以上のデータポイントを選択する。
サンプリング時間	10.24 ms	「掃引時間」÷「データポイント」
掃引時間	5.24 S	「サンプリング時間」×「データポイント」
時定数	40.96 ms	掃引時間を長くする場合は、時定数を長くする。
ゲイン	1.0×10^{-3}	測定に適したゲインを選択する。

参考にして、「Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (ピーク最大値と最小値の差)」※10 が「アラニンペレット (既知照射品) のメインピークの ESR シグナル強度」の 0.5 ~ 2 倍程度となるように、Mn マーカーの量 (または位置) を調整し、ESR 測定を実施する。この結果、0.5 ~ 2 倍程度とならない場合には、0.5 ~ 2 倍程度となるまで、Mn マーカーの調整と ESR 測定を繰り返す。Mn マーカーの調整完了後、「アラニンペレット (既知線量照射品) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度」※10 の比 R' を求める。

※10 本研究では、Mn マーカーの第4ピークを利用して、Mn マーカーの調整、及び ESR シグナル強度の規格化を行なったが、Mn マーカーの第4ピークは、アラニンペレット (既知照射品) と ESR シグナルが重なる問題がある。このため、Mn マーカーの第4ピークの代わりに第2ピークを利用することにより、この問題を改善されることが期待できる。(今後の検討課題になると考えられる。)

(9) ESR 測定

(6) 及び (7) の試料の重量を測定して、ESR 試料管に挿入する。※11

ESR 試料管に挿入した乾燥果実試料 (標準線量未

照射品) に対し、ESR 測定を実施する。測定条件は、(8) での測定条件と同じとする。「Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度」に対する「乾燥果実試料のメインピークの ESR シグナル強度」の比 S' を求める。

ESR 試料管に挿入した乾燥果実試料 (標準線量照射品) に対しても、同条件で ESR 測定を実施する。

※11 試料をピンセットで ESR 試料管の口へ運び、ESR 試料管の底へ落下させること。ESR 試料管の途中で試料が引っ掛かる場合は、径 2mm 程度の竹ひご等で ESR 試料管の底まで押し込むこと。ESR 試料管の内径に対し、試料の断面が大きすぎる場合は、無理に押し込まずに、試料の調製をやり直すこと。

(10) ESR シグナル強度の規格化

表 C-8 に従い、ESR シグナル強度の規格化を行なう。

(11) 試料の妥当性確認

乾燥果実試料 (標準線量照射品) の S50mg が 0.2 以上であることを確認する。なお、0.2 未満となった場合は、以下の可能性が考えられる。

・試料の調整に問題があった

表 C-8 乾燥果実試料の ESR シグナル強度の規格化に関する計算方法

項目	記号 (計算式)
アラニンペレット (既知線量照射品) の線量 (Gy)	D
「アラニンペレット (既知線量照射品) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「Mn マーカーの第 4 ピークの ESR シグナル強度」の比	R'
「アラニンペレット (100Gy 相当) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「Mn マーカーの第 4 ピークの ESR シグナル強度」の比	$R = R' / (100 / D)$
ESR 試料管に挿入した乾燥果実試料の重量 (mg)	W
「Mn マーカーの第 4 ピークの ESR シグナル強度」に対する「乾燥果実試料のメインピークの ESR シグナル強度」の比	S'
「アラニンペレット (100Gy 相当) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「乾燥果実試料のメインピークの ESR シグナル強度」の比	$S = S' \times R$
「アラニンペレット (100Gy 相当) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「乾燥果実試料 50mg 当たりのメインピークの ESR シグナル強度」の比	$S_{50mg} = S \times 50 / W$

(注) ESR シグナル強度は、ピーク最大値と最小値の差とすること。

・本検知法では、対象試料の照射検知が不可能

(12) 判定

乾燥果実試料 (標準線量未照射品) の S_{50mg} が 0.2 以上であり、下記方法により ESR スペクトルが同定できれば、照射されたものと判定する。

同定方法:

乾燥果実試料 (標準線量未照射品) の ESR スペク

トルから、図 C-23, C-24 に示す signal を確認し、G 値※ 12、線幅を求める。これらの値が所定の範囲内 (表 C-9 参照) であった場合に、照射乾燥果実と同定する。

※ 12 Signal 1 と Signal 2 の中心の磁場を、Mn マーカーの第 3, 第 4 ピークの磁場から相対的に求めて、下記の計算式で G 値を計算すること。

$$gc = (71.488 \times \text{マイクロ波周波数 [GHz]}) /$$

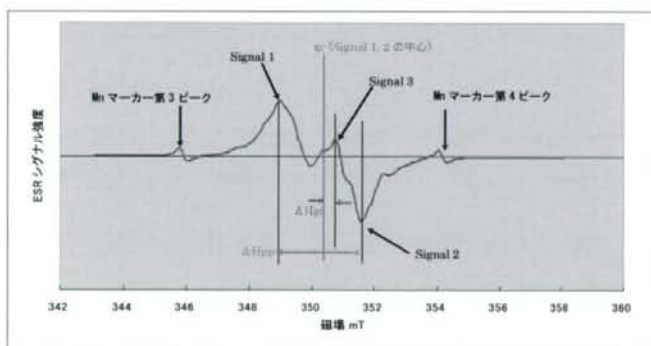


図 C-23 マンゴー、パイン、アップルの signal (1 ~ 3), G 値 (gc), 線幅 (ΔH_{pp} , ΔH_{gc})

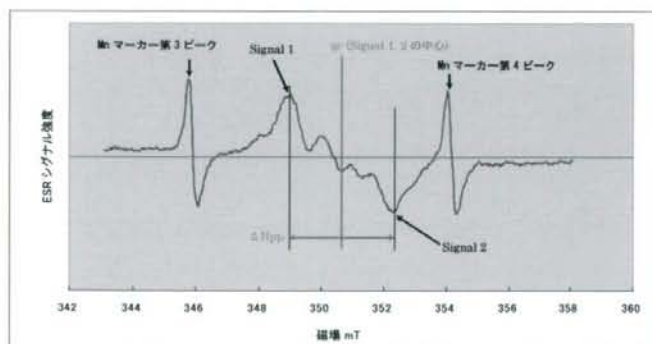


図 C-24 バナナの signal (1, 2), G 値 (gc), 線幅 (ΔH_{pp})

表 C-9 ESR スペクトルを同定する際の G 値 (gc), 線幅 (ΔH_{pp} , ΔH_{gc}) の許容範囲

	観測シグナル	gc	ΔH_{pp} (mT)	ΔH_{gc} (mT)
マンゴー	1, 2, 3	2.0046 \pm 0.0010	2.67 \pm 0.20	0.48 \pm 0.10
パイナップル				
アップル				
バナナ	1, 2	2.0028 \pm 0.0015	3.39 \pm 0.40	

注) 上記の許容範囲は、「4. 実験室内再現性試験」の結果に基づき設定した。品種, 原産地, 生産時期, 製造方法が異なる場合には, 適さない可能性がある。

(Signal 1 と Signal 2 の中心の磁場 [mT])

実験室内再現性試験の結果を表 C-10 ~ C-14 に, 試料の重量等のデータを添付表 2 ~ 6 に示す。また, 各種類の代表試料の ESR スペクトルを図 C-25

4. 実験室内再現性試験

表 C-10 8kGy 照射マンゴーの検知結果

試料 No.	S50mg	gc	ΔH_{pp}	ΔH_{gc}	判定結果
1 回目 No. 1	9.31	2.0044	2.603 mT	0.465 mT	照射
1 回目 No. 2	10.61	2.0047	2.677 mT	0.477 mT	照射
1 回目 No. 3	10.81	2.0048	2.739 mT	0.508 mT	照射
2 回目 No. 4	9.72	2.0049	2.769 mT	0.523 mT	照射
2 回目 No. 5	8.04	2.0046	2.708 mT	0.462 mT	照射
2 回目 No. 6	11.37	2.0045	2.615 mT	0.477 mT	照射
3 回目 No. 7	7.40	2.0045	2.677 mT	0.477 mT	照射
3 回目 No. 8	7.35	2.0045	2.594 mT	0.463 mT	照射
3 回目 No. 9	7.91	2.0049	2.769 mT	0.492 mT	照射
平均値	9.17	2.0046	2.683 mT	0.483 mT	
標準偏差	1.55	0.0002	0.069 mT	0.021 mT	
CV	16.9 %	0.01 %	2.55 %	4.40 %	

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

表 C-11 8kGy 照射バナナの検知結果

試料 No.	S50mg	gc	ΔH_{pp}	判定結果
1 回目 No. 1	0.66	2.0026	3.508 mT	照射
1 回目 No. 2	1.26	2.0031	3.477 mT	照射
1 回目 No. 3	0.86	2.0026	3.551 mT	照射
2 回目 No. 4	0.80	2.0031	3.150 mT	照射
2 回目 No. 5	0.69	2.0034	3.169 mT	照射
2 回目 No. 6	1.41	2.0028	3.304 mT	照射
3 回目 No. 7	1.15	2.0024	3.415 mT	照射
3 回目 No. 8	1.57	2.0026	3.446 mT	照射
3 回目 No. 9	0.97	2.0027	3.477 mT	照射
平均値	1.04	2.0028	3.389 mT	
標準偏差	0.32	0.0003	0.147 mT	
CV	31.0 %	0.02 %	4.33 %	

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

表 C-12 8kGy 照射パインの検知結果

試料 No.	S50mg	gc	Δ Hpp	Δ Hgc	判定結果
1回目 No. 1	13.11	2.0046	2.646 mT	0.462 mT	照射
1回目 No. 2	7.04	2.0048	2.739 mT	0.477 mT	照射
1回目 No. 3	13.00	2.0045	2.656 mT	0.463 mT	照射
2回目 No. 4	14.40	2.0045	2.615 mT	0.446 mT	照射
2回目 No. 5	10.04	2.0044	2.585 mT	0.462 mT	照射
2回目 No. 6	13.45	2.0046	2.687 mT	0.479 mT	照射
3回目 No. 7	10.83	2.0047	2.708 mT	0.492 mT	照射
3回目 No. 8	11.00	2.0046	2.646 mT	0.462 mT	照射
3回目 No. 9	9.82	2.0045	2.677 mT	0.477 mT	照射
平均値	11.41	2.0046	2.662 mT	0.469 mT	
標準偏差	2.31	0.0001	0.047 mT	0.014 mT	
CV	20.2 %	0.01 %	1.75 %	2.90 %	

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

表 C-13 8kGy 照射アップルの検知結果

試料 No.	S50mg	gc	Δ Hpp	Δ Hgc	判定結果
1回目 No. 1	13.89	2.0047	2.677 mT	0.477 mT	照射
1回目 No. 2	17.89	2.0047	2.717 mT	0.494 mT	照射
1回目 No. 3	16.77	2.0046	2.687 mT	0.479 mT	照射
2回目 No. 4	9.49	2.0047	2.677 mT	0.477 mT	照射
2回目 No. 5	11.75	2.0046	2.687 mT	0.479 mT	照射
2回目 No. 6	12.68	2.0047	2.687 mT	0.510 mT	照射
3回目 No. 7	8.55	2.0046	2.646 mT	0.462 mT	照射
3回目 No. 8	7.98	2.0047	2.677 mT	0.477 mT	照射
3回目 No. 9	12.58	2.0046	2.625 mT	0.479 mT	照射
平均値	12.40	2.0047	2.675 mT	0.481 mT	
標準偏差	3.44	0.0001	0.026 mT	0.013 mT	
CV	27.8 %	0.00 %	0.99 %	2.78 %	

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

表 C-14 8kGy 照射ココナッツの検知結果

試料 No.	S50mg	gc	Δ Hpp	判定結果
1回目 No. 1	0.72	2.0039	2.131 mT	照射
1回目 No. 2	0.56	2.0033	1.884 mT	照射
1回目 No. 3	0.54	2.003	2.277 mT	照射
2回目 No. 4	1.45	2.0039	2.100 mT	照射
2回目 No. 5	0.28	2.0035	2.154 mT	照射
2回目 No. 6	0.31	2.0035	2.069 mT	照射
3回目 No. 7	0.79	2.0034	2.000 mT	照射
3回目 No. 8	0.83	2.0037	2.092 mT	照射
3回目 No. 9	0.73	2.0035	2.092 mT	照射
平均値	0.69	2.0035	2.089 mT	
標準偏差	0.35	0.0003	0.107 mT	
CV	50.4 %	0.01 %	5.13 %	

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

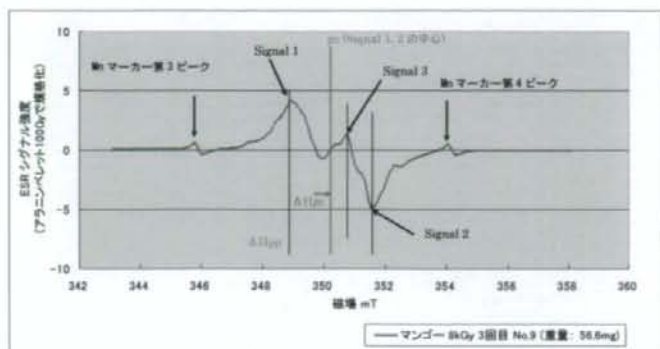


図 C-25 8kGy 照射マンゴーの ESR スペクトル

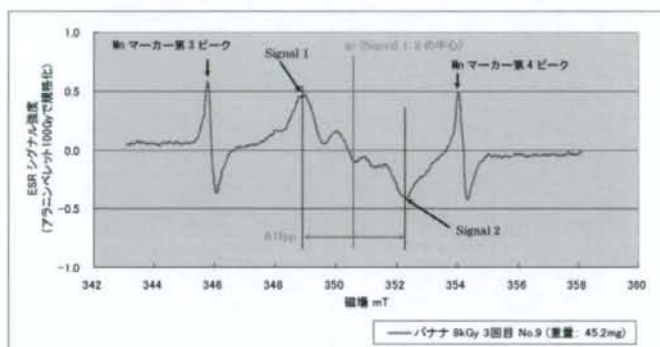


図 C-26 8kGy 照射バナナの ESR スペクトル

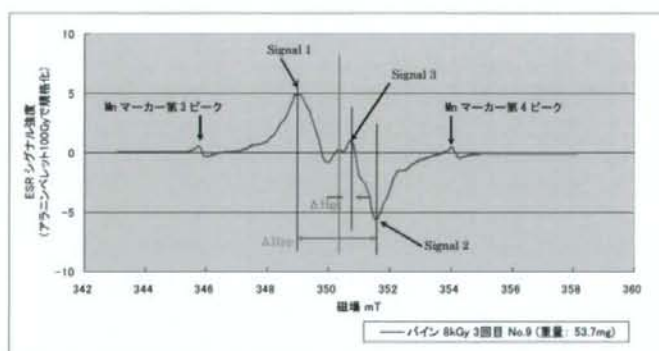


図 C-27 8kGy 照射バインの ESR スペクトル

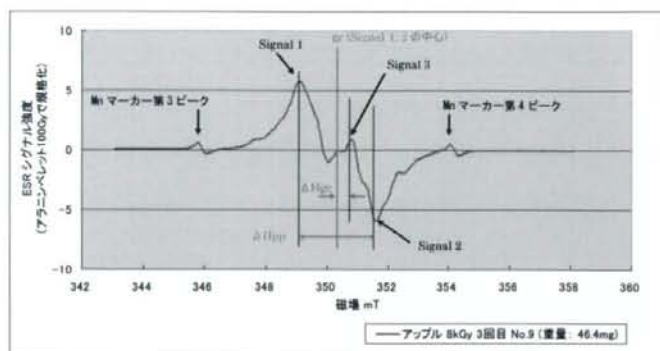


図 C-28 8kGy 照射アップルの ESR スペクトル

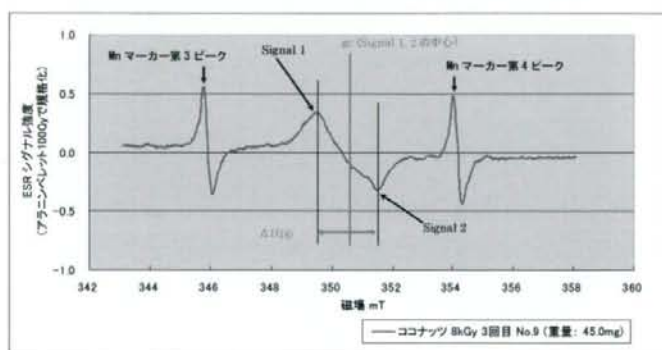


図 C-29 8kGy 照射ココナツの ESR スペクトル

～C-29 に示す。本試験では、8kGy 照射した全試料に対し、結果的に照射を検知することができた。

D 考察

1. 試料、装置、条件等

本研究に関する試料、装置、条件等は、「B 実験方法」の「1. 試料、装置、条件等」に示した。検討試験、検知法の原案、実験室内再現性試験の考察を次項以降に示す。

2. 検討試験

2-1 ESR 測定装置の安定性確認試験

Bruker BioSpin 社製の e-scan で、「アラニンペレット (90Gy 照射品) のメインピークの ESR シグナル強度」に対する「Mn マーカーの第 4 ピークの ESR シグナル強度」の比のばらつきは、CV 1.46% であった。このばらつきの大きさは、同条件で準備した乾燥果実試料間の ESR シグナル強度のばらつき (例：実験室内再現性試験でのマンゴーの

ばらつきは、CV 16.9%) に比べて十分に小さいため、本測定装置は照射検知に関わる乾燥果実試料の ESR シグナル強度を測定するために必要な性能を十分に有していると考えられる。

2-2 試料の形態の影響確認試験

ESR シグナル強度は試料の形態により変化する。特に、試料管内での試料の高さは、ESR シグナル強度に及ぼす影響が大きいと考えられる。

内径約 4mm の ESR 試料管に 1 片の乾燥果実試料を挿入することを想定すると、試料の種類によっては高さが 10mm 以上となるように試料を切断加工することは難しく、また、高さが 5mm 以下の試料では小さすぎて十分な ESR シグナルが得られない可能性があると考えられる。このため、乾燥果実試料の高さは、5～10mm 程度とすることが適当で

あると思われる。なお、このときの試料の重量に関しては、試料管に挿入できるような大きさであることと、ESR シグナルを得やすい大きさであることを考慮し、50mg 程度が適当であると思われる。本試験に使用する試料について、乾燥果実では、試料管内での試料の高さ以外の要因（含まれる糖の量のばらつき等）で ESR シグナル強度がばらつきと予想され、試料の高さが ESR シグナル強度に及ぼす影響を評価することは、困難であると予想された。このため、本試験では、乾燥果実の代わりに、試薬のシュクロースを使用した。シュクロースは、乾燥果実の試料形態を十分に模擬できる試料ではない可能性はあるが、試料の高さの影響を評価するための試料としては、適当であると思われる。

本試験では、シュクロース試料の重量と ESR シグナル強度の関係を求めたが、試料の高さが 5～10mm の範囲では、ほぼ比例関係を示した。乾燥果実試料の場合では、シュクロース試料よりも含有水分量が多くて、この比例関係が若干悪化するかもしれないが、乾燥果実試料の ESR シグナル強度を、試料の重量で規格化することは、照射検知のための評価方法としては適当であると思われる。

2-3 乾燥条件の影響確認試験

マンゴー、バナナ、パイナップル、アップルについて、本試験の乾燥条件（五酸化リンを設置したデシケーター内にて室温で真空乾燥）では、2日間の真空乾燥により、含有水分率を低減させることができるが、これより乾燥時間を長くしても、含有水分率のさらなる低減はあまり望めないと考えられる。

また、本試験結果では、2日間の真空乾燥を実施した試料と乾燥処理を実施しなかった試料で ESR シグナル強度の有意差は確認できなかったが、本試験の試料よりも乾燥処理前の含有水分率が高い試料の場合、ESR シグナル強度が乾燥処理により変化する可能性があると考えられる。

このため、検知法に定める乾燥方法の案として、「五酸化リンを設置したデシケーター内にて室温

で2日間の真空乾燥」を選択した。

2-4 保管期間の影響確認試験

マンゴー、バナナ、パイナップル、アップルについては、本試験結果では、照射後約2ヶ月間の保管期間で ESR シグナル強度の減衰が確認できなかったが、これより長い期間保管された乾燥果実の場合には、ESR シグナル強度の減衰が見られる可能性がある。また、含有水分率が本試験の試料より高い場合や、保管温度が本試験より高い場合には、保管期間が2ヶ月間以内であっても、ESR シグナル強度の減衰が見られる可能性が考えられる。

ココナッツについては、照射後2週間以内の期間で、ESR シグナル強度が大きく減衰したため、本検知法への適用は困難であると考えられる。ココナッツの ESR シグナル強度が保管中に大きく減衰した要因としては、ESR シグナルを与える主要な物質が、糖ラジカル以外の不安定なラジカルであることが考えられる。照射ココナッツの ESR スペクトルの波形が、照射糖類（グルコース、フルクトース、シュクロース）の ESR スペクトルの波形と類似していないことから、照射ココナッツの ESR シグナルを与える主要な物質は糖ラジカル以外であると考えられる。

2-5 線量の影響確認試験

本試験では、ESR 測定時のマイクロ波パワーを、マイクロ波の飽和現象が起こらないように 0.576mW と小さくし、線量と ESR シグナル強度が比例する傾向が見られるようにした。

マンゴー、バナナ、パイナップル、アップルの ESR シグナル強度のばらつきの要因としては、主に、試料に含まれている糖の量のばらつきが考えられる。ココナッツの ESR シグナル強度のばらつきの要因としては、ESR シグナルを示す主要な物質の量のばらつきや保管中の減衰の程度のばらつきが考えられる。

本試験結果より、照射を検知するための判定基準と確認限界について検討した。検討結果を以下に示す。

マンゴー、パイン、アップル：

照射試料では、0.5kGy 照射マンゴーの ESR シグナルが最小であり、このぐらいの大きさの ESR シグナルが、明確に確認できる限界であると考えた。

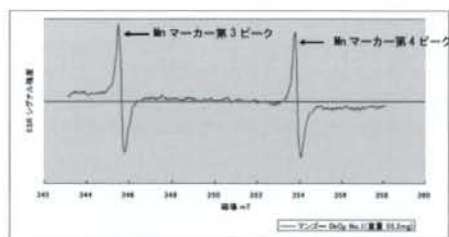


図 D-1 未照射マンゴーの ESR スペクトル

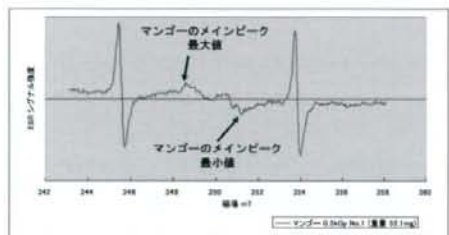


図 D-2 0.5kGy 照射マンゴーの ESR スペクトル

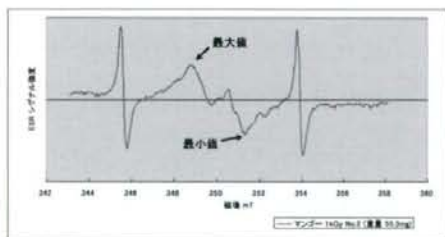


図 D-3 1kGy 照射マンゴーの ESR スペクトル

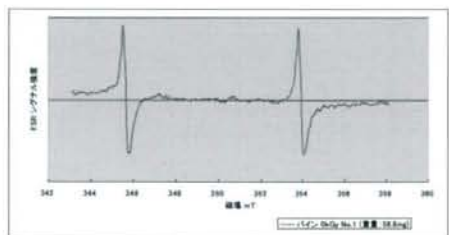


図 D-4 未照射パインの ESR スペクトル

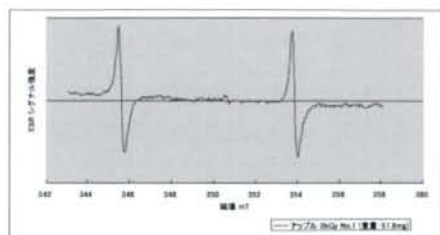


図 D-5 未照射アップルの ESR スペクトル

(図 D-2 参照) このときの ESR シグナル強度は、アラニンペレット (100Gy 相当) の約 0.2 倍である。確認限界の試料のデータを表 D-1 に示す。一方、未照射試料では ESR シグナルが見られなかった。(図 D-1, D-4, D-5 参照)

以上を考慮して、照射を検知するための判定基準を、「試料 50mg 当たりの ESR シグナル強度が、アラニンペレット (100Gy 相当) の ESR シグナル強度の 0.2 倍以上であれば照射」とすることが適当であると思われる。

バナナ：

未照射試料では ESR シグナルが見られなかった。(図 D-6 参照)

バナナについても、「試料 50mg 当たりの ESR シグナル強度が、アラニンペレット (100Gy 相当) の ESR シグナル強度の 0.2 倍以上であれば照射」の判定基準を適用すれば、1kGy は検知不可、2kGy

表 D-1 確認限界の試料のデータ

線量	0.5 kGy
試料重量	50 mg (ESR 測定用試料のおよその重量)
糖分の比率	10 % (表 C-3 より、0.5kGy のデータの平均値)
糖分の重量	5.0 mg (上記 2 項目より計算)
確認限界 (線量 × 糖分の重量)	2.5 kGy・mg

注) 糖分の比率は、乾燥果実中に含まれる糖類がすべてシュクロースであると仮定し、同一線量を照射した試料の ESR シグナル強度が糖分に比例すると仮定した場合の値である。

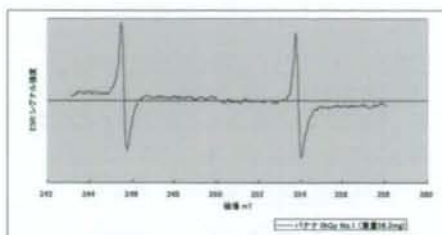


図 D-6 未照射バナナの ESR スペクトル

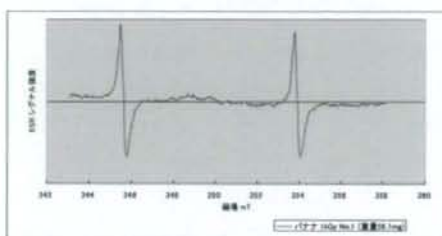


図 D-7 1kGy 照射バナナの ESR スペクトル

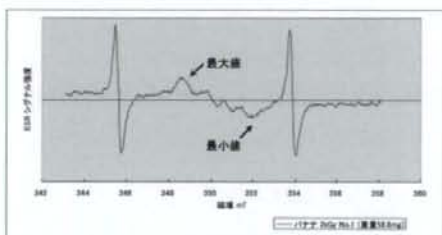


図 D-8 2kGy 照射バナナの ESR スペクトル

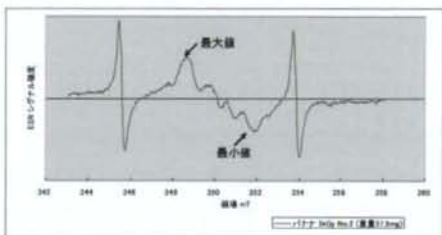


図 D-9 5kGy 照射バナナの ESR スペクトル

は検知困難、5kGy は検知できる可能性が高いということになる。(図 D-7 ~ D-9 参照)

ココナッツ:

ココナッツは、照射後の保管期間中に ESR シグナル強度が大きく減衰するため、検知限界を評価することが困難である。

3. 検知法の原案

実験結果より、検知法の原案の対象となる乾燥果実は、マンゴー、バナナ、パイナップル、アップルであると考えられるが、同じ種類の乾燥果実でも、品種、原産地、生産時期、製造方法が異なる場合については、この検知法の原案が適用できない可能性がある。この点については、今後の検討課題となると考えられる。

本研究では、Mn マーカーの第 4 ピークを利用して、Mn マーカーの調整、及び ESR シグナル強度の規格化を行なったが、Mn マーカーの第 4 ピークは、アラニンベレット (既知照射品) と ESR シグナルが重なる問題がある。このため、Mn マーカーの第 4 ピークの代わりに第 2 ピークを利用することにより、この問題を改善されることが期待できる。

4. 実験室内再現性試験

ESR スペクトルの同定:

ESR スペクトルを同定する際の G 値 (gc)、線幅 (ΔH_{pp} , ΔH_{gc}) の許容範囲は、以下の方法で設定した。

- ・許容範囲の中心値は、本試験の平均値とした。
- ・許容幅は、本試験の標準偏差に対し十分なマージンを考慮して設定した。

表 D-2 ESR スペクトルを同定する際の G 値 (gc)、線幅 (ΔH_{pp} , ΔH_{gc}) の許容範囲

	観測シグナル	gc	ΔH_{pp} (mT)	ΔH_{gc} (mT)
マンゴー	1, 2, 3	2.0046 ± 0.0010	2.67 ± 0.20	0.48 ± 0.10
パイナップル				
アップル				
バナナ	1, 2	2.0028 ± 0.0015	3.39 ± 0.40	

注) 上記の許容範囲は、「4. 実験室内再現性試験」の結果に基づき設定した。品種、原産地、生産時期、製造方法が異なる場合には、適さない可能性がある。

マンゴー、パイン、アップル:

本試験では8kGyを照射した試料のESRシグナル強度が判定基準に対して十分に大きく、容易に検知することができたが、品種、原産地、生産時期、製造方法が異なる場合は、同じ種類の照射乾燥果実であっても、含有する糖分の量が異なり、検知することが困難となるかもしれない。

バナナ:

本試験では、ESRシグナル強度が上記3種類より小さかったが、この要因としては、試料中の糖分の量が少なかったことが考えられる。本試験で使ったバナナは、原材料に砂糖が含まれていなかったが、このことが試料中の糖分の量にある程度関係していると考えられる。

ココナッツ:

本試験では、照射からESR測定までの保管期間が3~9日間(乾燥処理の時間を含む)と短かったため照射を検知できたが、保管期間がこれより長くなる場合は、ESRシグナル強度の減衰により、照射の検知が実施できない可能性が高くなると考えられる。

E 結論

ESRによる照射乾燥果実の検知法についての技術的な検討を行ない、検知法の原案を作成した。作成した検知法の原案により、本試験に使用した8kGy照射乾燥果実試料5種類のうち、マンゴー、バナナ、パイン、及びアップルの4種類については、照射の検知が可能であることを確認した。

○参考文献

EN 13708:2001 E Foodstuffs-Detection of irradiated food containing crystalline sugar by ESR spectroscopy

F. 学会発表

(1) 第12回ESRフォーラム 2008年7月5~6日:宮崎大学医学部

放射線被曝線量計としてのESRの適用について基礎的検討

(崇城大学・薬)○増水章季、竹下啓蔵(原子燃料工業株式会社)、吉田 哲生、武川 哲也(日本アイソトープ協会)廣庭 隆行(国立医薬品食品衛生研究所)宮原 誠

(2) Joint Conference of the 13th In Vivo ESR/EPR Spectroscopy & Imaging and the 10th International EPR Spin Trapping/Spin Labeling:Biomedical Redox Navigation (EPR2008):9月28(日)~30(火)会場:JALリゾート シーホークホテル福岡

On the Use of ESR (Electron Spin Resonance) Spectroscopy Method for Detection of Irradiated Foods, 1Toshiki Masumizu, 2Tetsuo Yoshida, 2Tetsuya Takekawa, 3Masahito Okano, 4Hideyuki Hara, 5Takayuki Hironiwa, 6Makoto Miyahara

1Faculty of Pharmaceutical Sciences, Sojo University, Kumamoto, Japan. 2Nuclear Fuel Service Industries, LTD, 3JEOL Ltd., 4Bruker Biospin K.K., 5 Japan Radioisotope Association, 6National Institute of Health Sciences, On the Use of ESR (Electron Spin Resonance) Spectroscopy Method for Detection of Irradiated Foods : ○Toshiki Masumizu, 2Tetsuo Yoshida, 2Tetsuya Takekawa, 3Masahito Okano, 4Hideyuki Hara, 5Takayuki Hironiwa, 6Makoto Miyahara

(3) 第47回電子スピンスサイエンス学会年会 (SEST2008), 2008年10月1日(水)~3日(金)会場:九州大学医学部百年講堂

① ESRによる照射乾燥果実の検知に関する基礎的研究その1 照射糖類のESRシグナルについて、○吉田 哲生・武川 哲也・廣庭 隆行・岡野 和史・原 英之・増水 章季・宮原 誠、原子燃料工業株式会社・日本アイソトープ協会・日本電子株式会社

カー・バイオスピン㈱・崇城大学・国立医薬品食品衛生研究所

②骨付き肉および魚介類の照射食品検知に関する ESR 法の研究、○増水 章季・吉田 哲生・武川 哲也・岡野 和史・原 英之・廣庭 隆行・宮原 誠、崇城大学・原子燃料工業㈱・日本電子㈱・ブルカー・バイオスピン㈱・(社)日本アイソトープ協会・国立医薬品食品研究所

③ESR を用いたセルロースを含む照射食品検知に関する研究

○廣庭 隆行・吉田 哲生・岡野 和史・原 英之・増水 章季・宮原 誠、(社)日本アイソトープ協会・原子燃料工業㈱・日本電子㈱・ブルカー・バイオスピン㈱・崇城大学・国立医薬品食品研究所

(4) SFRBM's 15th Annual Meeting, November 19 - 23, 2008・Marriott Hotel

Indianapolis, Indiana USA, (Thurs - Sat:)

On the Use of ESR (Electron Spin Resonance) Spectroscopy Method : A Step Towards The Improvement of Sensing Technique for Irradiated Foods, 1Toshiki Masumizu, 2Tetsuo Yoshida, 2Tetsuya Takekawa, 3Masahito Okano, 4Hideyuki Hara, 5Takayuki Hironiwa, 6Makoto Miyahara, 1Faculty of Pharmaceutical Sciences, Sojo University, Kumamoto, Japan.

2Nuclear Fuel Service Industries, LTD, 3JEOL Ltd., 4Bruker Biospin K.K., 5 Japan Radioisotope Association, 6National Institute of Health Sciences,

(5) 第 25 回 日本薬学会九州支部大会、日時：平成 20 年 12 月 6 日(土)～7 日(日)

放射線照射食品に対する ESR を用いた照射検知の検討

崇城大学・薬 1、原子燃料工業㈱ 2、日本電子㈱ 3、ブルカー・バイオスピン㈱ 4、(社)日本アイソトープ協会 5、国立医薬品食品研究所 6 増水章季 1、吉田哲生 2、武川哲也 2、岡野和史 3、原 英之 4、廣庭隆行 5、宮原 誠 6

薬学会・九州支部会総会 12/6-7 (発表は 7 日)

添付表1 含有水分率

試料	真空乾燥 時間	熱処理前 重量 (mg)	熱処理後 重量 (mg)	含有水 分量 (mg)	含有水分率 (%)	含有水分率 平均 (%)
マンゴー	0 日間	48.1	38.4	9.7	20.2	19.9
		57.5	46.0	11.5	20.0	
		42.3	34.0	8.3	19.6	
	2 日間	59.0	48.9	10.1	17.1	16.6
		56.7	47.3	9.4	16.6	
		54.4	45.6	8.8	16.2	
	5 日間	52.0	43.7	8.3	16.0	16.2
		58.1	48.2	9.9	17.0	
		56.6	47.8	8.8	15.5	
バナナ	0 日間	52.9	39.1	13.8	26.1	26.0
		55.0	40.7	14.3	26.0	
		60.3	44.7	15.6	25.9	
	2 日間	55.7	42.9	12.8	23.0	22.6
		58.5	44.7	13.8	23.6	
		55.0	43.3	11.7	21.3	
	5 日間	56.2	43.8	12.4	22.1	21.6
		56.3	44.7	11.6	20.6	
		56.1	43.7	12.4	22.1	
パイナップル	0 日間	57.0	46.9	10.1	17.7	19.2
		58.4	46.0	12.4	21.2	
		58.9	48.0	10.9	18.5	
	2 日間	50.7	45.2	5.5	10.8	10.0
		41.2	36.8	4.4	10.7	
		41.9	38.3	3.6	8.6	
	5 日間	49.9	44.5	5.4	10.8	11.0
		58.3	52.1	6.2	10.6	
		59.0	52.2	6.8	11.5	
アップル	0 日間	59.1	45.7	13.4	22.7	22.1
		47.1	36.6	10.5	22.3	
		38.3	30.1	8.2	21.4	
	2 日間	51.3	43.7	7.6	14.8	13.3
		45.7	40.6	5.1	11.2	
		53.3	45.9	7.4	13.9	
	5 日間	54.1	47.2	6.9	12.8	13.3
		58.3	50.4	7.9	13.6	
		46.0	39.8	6.2	13.5	
ココナッツ	0 日間	43.0	39.9	3.1	7.2	6.4
		48.0	45.1	2.9	6.0	
		43.2	40.6	2.6	6.0	
	2 日間	52.9	50.0	2.9	5.5	5.8
		60.2	56.4	3.8	6.3	
		54.5	51.5	3.0	5.5	
	5 日間	58.7	55.6	3.1	5.3	4.7
		39.6	38.0	1.6	4.0	
		38.8	37.0	1.8	4.6	

注) 「含有水分量」 = 「熱処理前重量」 - 「熱処理後重量」

「含有水分率」 = 「含有水分量」 / 「熱処理前重量」 × 100%

添付表2 8kGy 照射マンゴーの検知結果

No.	R	S	W	S50mg	判定結果
1回目 No.1	0.915	9.37	50.3	9.31	照射
1回目 No.2	0.915	11.31	53.3	10.61	照射
1回目 No.3	0.915	11.68	54.0	10.81	照射
2回目 No.4	0.915	10.52	54.1	9.72	照射
2回目 No.5	0.915	9.50	59.1	8.04	照射
2回目 No.6	0.915	10.76	47.3	11.37	照射
3回目 No.7	0.915	7.99	54.0	7.40	照射
3回目 No.8	0.915	8.22	55.9	7.35	照射
3回目 No.9	0.915	8.95	56.6	7.91	照射

R : Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

S : 試料の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

W : 試料の重量 (mg)

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

判定基準 : S50mg が 0.2 以上であれば照射

添付表3 8kGy 照射バナナの検知結果

No.	R	S	W	S50mg	判定結果
1回目 No.1	0.915	0.37	27.7	0.66	照射
1回目 No.2	0.915	0.71	28.2	1.26	照射
1回目 No.3	0.915	0.64	37.3	0.86	照射
2回目 No.4	0.915	0.90	56.0	0.80	照射
2回目 No.5	0.915	0.79	56.7	0.69	照射
2回目 No.6	0.915	1.40	49.4	1.41	照射
3回目 No.7	0.915	1.21	52.9	1.15	照射
3回目 No.8	0.915	1.64	52.1	1.57	照射
3回目 No.9	0.915	0.88	45.2	0.97	照射

R : Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

S : 試料の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

W : 試料の重量 (mg)

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

判定基準 : S50mg が 0.2 以上であれば照射

添付表4 8kGy 照射パインの検知結果

No.	R	S	W	S50mg	判定結果
1回目 No.1	0.915	8.84	33.7	13.11	照射
1回目 No.2	0.915	5.45	38.7	7.04	照射
1回目 No.3	0.915	13.52	52.0	13.00	照射
2回目 No.4	0.915	16.50	57.3	14.40	照射
2回目 No.5	0.915	12.09	60.2	10.04	照射
2回目 No.6	0.915	12.19	45.3	13.45	照射
3回目 No.7	0.915	9.43	43.5	10.83	照射
3回目 No.8	0.915	12.07	54.9	11.00	照射
3回目 No.9	0.915	10.55	53.7	9.82	照射

R : Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

S : 試料の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

W : 試料の重量 (mg)

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンベレット 100Gy で規格化)

判定基準 : S50mg が 0.2 以上であれば照射

添付表5 8kGy 照射アップルの検知結果

No.	R	S	W	S50mg	判定結果
1回目 No.1	0.915	14.47	52.1	13.89	照射
1回目 No.2	0.915	5.37	15.0	17.89	照射
1回目 No.3	0.915	6.04	18.0	16.77	照射
2回目 No.4	0.915	10.44	55.0	9.49	照射
2回目 No.5	0.915	10.34	44.0	11.75	照射
2回目 No.6	0.915	12.48	49.2	12.68	照射
3回目 No.7	0.915	9.25	54.1	8.55	照射
3回目 No.8	0.915	9.10	57.0	7.98	照射
3回目 No.9	0.915	11.68	46.4	12.58	照射

R : Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

S : 試料の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

W : 試料の重量 (mg)

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

添付表6 8kGy 照射ココナッツの検知結果

No.	R	S	W	S50mg	判定結果
1回目 No.1	0.915	0.23	16.2	0.72	照射
1回目 No.2	0.915	0.18	16.3	0.56	照射
1回目 No.3	0.915	0.18	16.8	0.54	照射
2回目 No.4	0.915	1.15	39.6	1.45	照射
2回目 No.5	0.915	0.23	42.0	0.28	照射
2回目 No.6	0.915	0.27	44.8	0.31	照射
3回目 No.7	0.915	0.53	33.3	0.79	照射
3回目 No.8	0.915	0.68	41.3	0.83	照射
3回目 No.9	0.915	0.66	45.0	0.73	照射

R : Mn マーカーの第4ピークの ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

S : 試料の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

W : 試料の重量 (mg)

S50mg : 試料 50mg 換算の ESR シグナル強度 (アラニンペレット 100Gy で規格化)

判定基準: S50mg が 0.2 以上であれば照射

平成20年度 厚生労働科学研究
食品の安心・安全確保推進研究事業

放射線照射食品のESR検知法（セルロース）の試験に関する研究

研究協力者 廣庭隆行

社団法人 日本アイソトープ協会 甲賀研究所

放射線照射された食品中セルロースを含むものを検知の対象としてESR法を検討した。検討対象は苺（種）、ピスタチオ（殻）、フェネグリーク（粒状）、パプリカ（粉）、コリアンダー（粒状）の5種を剪定した。

ESR測定はアラニン測定時と同定測定の場合とサンプル測定の場合で中心磁場を変更した。また外部標準に照射アラニンペレット、内部標準にMnマーカーを用いた。この時のセルロースラジカル左サイドの範囲は、照射されたセルロースラジカルを参考にして、カーボンラジカルとMnマーカーNo.3の中心を用いて同定した。今回の検討で判明した検出下限値は苺、1.5 kGy；ピスタチオ、1 kGy；パプリカ、4 kGy；フェネグリーク、4 kGy；コリアンダー 0.07 - 4 kGyであった。3ヶ月ぐらいで、減衰により判定しにくい状況になる場合があった。

を確立する。

A. 目的

セルロースを含む照射食品についてESRによる検知試験法を確立するため、ヨーロッパ公定法であるEN 1787:2000（以下EN法という）を元に研究を行う。これらの結果から実験室内の再現性を調べ、今年度はESR検知法のプロトタイプ

B. 実験方法

1. 使用機器器材・測定試料の検討

使用する測定機器、試料管などの選定を行なった。また、測定対象の事前検討を行なった。

2. 放射線照射

当研究所が所有するコバルト60を用いたMDSノー

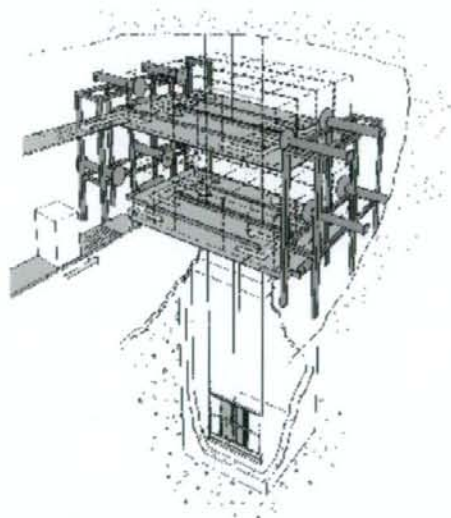


図1 ガンマ線照射装置



図2 協会製アラニン線量計



図3 アラニンペレット線量計

ディオン社製 JS-7500 型ガンマ線照射装置および原子燃料工業㈱が所有する IBA 社製の電子線加速器ロードトロン TT-300 10MeV 電子線照射装置にて各試料に放射線を照射し、ガンマ線照射は、当研究所所有のアラニン線量計にて、電子線照射は原子燃料工業㈱が所有する線量測定システムにて線量測定をおこなった。

3. 前処理の検討

試料が試料管に入るよう小片化する際の条件を検討し、さらに水分があると ESR は測定できないため、乾燥条件についても検討した。

4. 測定条件及び測定方法の検討

試料ごとに最適な測定条件を調査した。また、E N法では、放射線照射の判定に必要な条件には、セルロースピークの有無を確かめ、その二つのピークの間隔が $6.05\text{mT} \pm 0.05\text{mT}$ であることを確認するとなっており、そのため、セルロースピークをある程度、定量的に取り扱うための方法を確認し、さらに二つのピークの間隔を確認する同定方法についても検討した。

5. 再現性の確認

3回同じ操作（放射線照射、前処理、測定）を行い、実験室内再現性を検討した。

6. 線量応答性の確認

段階的に放射線量を変えて照射し、線量に対する応答性について確認した。

7. 経時変化の検討

放射線照射した試料を保管した後、測定をおこない、経時変化について検討した。

8. 検知手順の検討と手順書の作成

以上の実験を元に、検知法手順書のプロトタイプを作成した。

C. 実験内容および結果

1. 使用機器器材・測定試料の検討

1. 1. 使用機器及び器具

- ・ガンマ線照射装置 MDS ノーディオン社製 JS-7500 Co-60 5.6TBq (H20年9月現在)
- ・協会製アラニン線量計 当研究所で所有する電離箱線量計を、国家基準を持つ産業技術総合研究所にて校正し、この電離箱線量計にて、アラニン素子を校正することで、日本の国家基準にトレーサビリティのある線量計としている。
- ・基準アラニンペレット線量計
- ・30 Gy の基準照射された市販のアラニンペレット線量計