

コリアンダーは右（高磁場）側で未照射との区別がなかった。

5. 実験室内再現性の検討

各試料について、独立して同じ線量を3回照射し、前処理および乾燥を行って作成した再現性用試料を測定した。結果を以下に示す。事前の試験により、照射後1月でピークの高さは半減し、その後ゆっくりと減少してゆくことがわかったため、ほとんどの試料を1ヶ月程度たって安定して

6.1. イチゴ

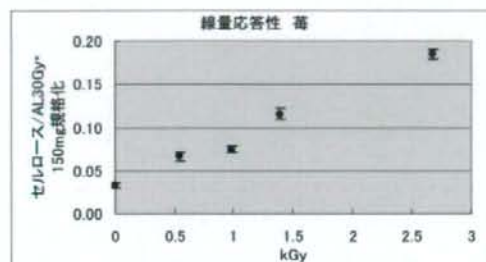


図57 線量応答性 苺

6.2. ピスタチオ

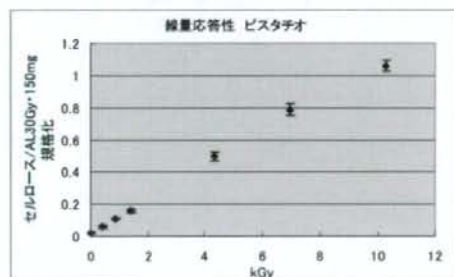


図58 線量応答性 ピスタチオ

6.3. パプリカ

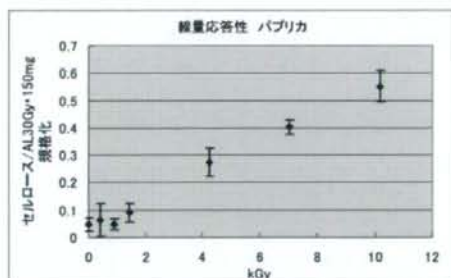


図59 線量応答性 パプリカ

6.4. フェネグリーク

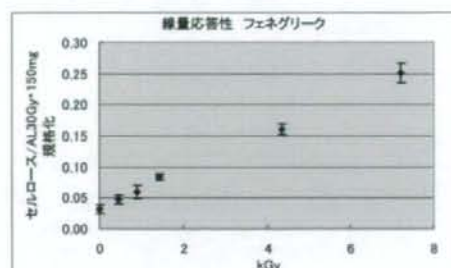


図60 線量応答性 フェネグリーク

6.5. コリアンダー

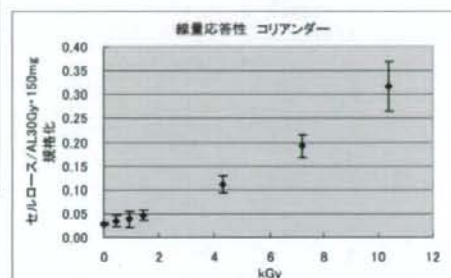


図61 線量応答性 コリアンダー

からその再現性を確認した。

5.1. イチゴ

6. 線量応答性の検討

各試料に対し、線量とセルロースラジカルピーク高さ/アラニンペレット30 Gy/重量を比較することで、線量応答性の検討を行った。今回試験した試料には全て線量に比例してセルロースピークが増加した。ただし、パプリカとコリアンダーでは、試料中に天然で含まれる金属と思われるバックグラウンドの影響で、低線量においてばらつきが見られた。

7. 経時変化の検討

測定可能な期間を求めるため、各試料に対して照射後、保管期間を変えて、前処理・測定を行い、その影響を調査した。

7.1. イチゴ

イチゴについては、今回の調査対象は生イチゴ

表29 線量応答性調査 苺

試料 苺種							
照射日	2008/12/24						
測定日	2008/12/29						
測定条件	0.4mWCF345.0±15mT						
AL30Mn比較	測定前	測定後	差				
AL30Gy	2731	2769	-1.4%				
Mn	1330	1334	-0.3%				
AL30/Mn	2.0534	2.0757	-1.1%				
平均	2.0645						
0 kGy							
線量	0	0	0	0	0		
試料番号	1	2	3	4	5 平均		CV%
サイドBL補正	211.01	190.32	190.11	140.70	166.16	179.66	15.0%
Mn	2690.6	2517.4	2785.4	2411.2	2411.6	2563.24	6.6%
試料重量g	0.1557	0.1591	0.1480	0.1473	0.1574	0.15350	3.6%
試料高さmm	30	35	35	32	30	32.40	7.7%
150mg規格化	0.0366	0.0345	0.0335	0.0288	0.0318	0.03304	8.9%
0.549 kGy							
線量	0.5490	0.5490	0.5490	0.5490	0.5490		
試料番号	1	2	3	4	5 平均		CV%
サイドBL補正	394.580	354.541	375.097	380.406	343.251	369.57	5.6%
Mn	2636.4	2654.2	2865.8	2407.4	2430.6	2598.88	7.2%
試料重量g	0.1586	0.1544	0.1576	0.1554	0.1599	0.15718	1.4%
試料高さmm	31	31	32	29	30	30.60	3.7%
150mg規格化	0.0686	0.0629	0.0603	0.0739	0.0642	0.06596	8.1%
0.985 kGy							
線量	0.9850	0.9850	0.9850	0.9850	0.9850		
試料番号	1	2	3	4	5 平均		CV%
サイドBL補正	423.89	428.15	438.00	432.29	423.33	429.13	1.4%
Mn	2800.00	2901.00	2756.40	2488.40	2630.60	2715.28	5.9%
試料重量g	0.1550	0.1508	0.1577	0.1568	0.1549	0.15504	1.7%
試料高さmm	32	34	31	29	30	31.20	6.2%
AL30・150mg換算	0.0710	0.0711	0.0732	0.0805	0.0755	0.07425	5.3%
1.40 kGy							
線量	1.4000	1.4000	1.4000	1.4000	1.4000		
試料番号	1	2	3	4	5 平均		CV%
サイドBL補正	638.97	635.53	618.53	608.43	680.25	636.34	4.3%
Mn	2535.20	2576.00	2583.00	2418.80	2565.80	2535.76	2.7%
試料重量g	0.1572	0.1599	0.1597	0.1581	0.1546	0.15790	1.4%
試料高さmm	29	30	30	28	28	29.00	3.4%
AL30・150mg換算	0.1165	0.1121	0.1089	0.1156	0.1246	0.11554	5.1%
2.68 kGy							
線量	2.6800	2.6800	2.6800	2.6800	2.6800		
試料番号	1	2	3	4	5 平均		CV%
サイドBL補正	1005.41	999.94	996.59	916.98	933.59	970.50	4.3%
Mn	2475.80	2527.60	2459.00	2358.00	2509.80	2466.00	2.7%
試料重量g	0.1560	0.1580	0.1564	0.1528	0.1538	0.15540	1.3%
試料高さmm	29	29	30	26	30	28.80	5.7%
150mg規格化	0.1891	0.1819	0.1883	0.1849	0.1757	0.18399	3.0%

表 30 線量応答性調査 ビスタチオ

試料		ビスタチオ				
照射日	2008/12/24					
測定日	2009/2/14					
測定条件	0.4mWCF345 0±15mT Mod0.79mT					
0 kGy						
線量	0	0	0	0	0	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	113.25	83.70	132.83	96.62	84.44	104.21 18.4%
Mn	2159.40	2339.40	2316.20	2433.60	2443.40	2338.40 4.9%
試料重量g	0.1558	0.1556	0.1574	0.1543	0.1571	0.15604 0.8%
試料高さmm	22	21	22	23	23	22.20 3.8%
150mg規格化	0.0238	0.0163	0.0258	0.0183	0.0174	0.02032 20.8%
0.424 kGy						
線量	0.4240	0.4240	0.4240	0.4240	0.4240	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	289.71	285.43	258.04	280.12	234.26	271.71 9.4%
Mn	2090.40	2267.00	2182.00	1954.60	2593.60	2217.52 10.8%
試料重量g	0.1552	0.1488	0.1486	0.1559	0.1560	0.15330 2.2%
試料高さmm	22	22	21	22	23	22.00 3.2%
150mg規格化	0.0668	0.0607	0.0573	0.0664	0.0418	0.05862 17.4%
0.862 kGy						
線量	0.862	0.862	0.862	0.862	0.862	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	508.23	496.35	513.66	498.12	498.88	503.25 1.5%
Mn	2184.20	2304.60	2200.40	2333.60	2236.20	2251.80 2.9%
試料重量g	0.1533	0.1448	0.1464	0.1429	0.1490	0.14728 2.7%
試料高さmm	23	22	22	22	21	22.00 3.2%
150mg規格化	0.1097	0.1075	0.1152	0.1082	0.1082	0.10975 2.9%
1.410 kGy						
線量	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	722.98	750.11	680.93	674.26	587.04	683.07 9.1%
Mn	2136.00	2278.40	1873.00	1953.80	1728.20	1993.88 10.9%
試料重量g	0.1554	0.1622	0.1551	0.1500	0.1489	0.15432 3.4%
試料高さmm	24	25	22	23	23	23.40 4.9%
150mg規格化	0.1559	0.1453	0.1678	0.1647	0.1633	0.15940 5.7%
4.350 kGy						
線量	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	1948.35	1593.53	1819.64	1710.11	1707.40	1755.81 7.6%
Mn	1983.40	1503.40	1737.40	1470.20	1426.60	1624.20 14.4%
試料重量g	0.1545	0.1480	0.1567	0.1618	0.1660	0.15740 4.4%
試料高さmm	21	22	22	22	24	22.20 4.9%
150mg規格化	0.4551	0.5127	0.4784	0.5146	0.5161	0.49540 5.5%
6.970 kGy						
線量	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	1964.09	1948.80	1917.00	2015.63	1895.30	1948.16 2.4%
Mn	1128.20	1316.40	1127.20	1087.20	1096.20	1151.04 8.2%
試料重量g	0.1568	0.1479	0.1558	0.1646	0.1549	0.15602 3.8%
試料高さmm	21	22	22	22	22	21.80 2.1%
150mg規格化	0.8013	0.7229	0.7883	0.8134	0.8061	0.78642 4.7%
10.30 kGy						
線量	10.30	10.30	10.30	10.30	10.30	
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%
サイズ補正	2642.26	2434.85	2527.38	2239.73	2595.62	2487.97 6.4%
Mn	1059.20	1016.00	1072.41	876.60	1080.40	1019.84 8.3%
試料重量g	0.1627	0.1566	0.1546	0.1552	0.1568	0.15718 2.0%
試料高さmm	23	23	22	21	22	22.20 3.8%
150mg規格化	1.0429	1.0464	1.0969	1.1197	1.0421	1.06760 3.3%

AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2753	2761	-0.3%
Mn	1301	1302	-0.1%
AL30/Mn	<u>2.1161</u>	2.1206	-0.2%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2735	2716	0.7%
Mn	1319	1307	0.8%
AL30/Mn	<u>2.0735</u>	2.0780	-0.2%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2735	2716	0.7%
Mn	1319	1307	0.9%
AL30/Mn	<u>2.0735</u>	2.0780	-0.2%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2724	2729	-0.2%
Mn	1322	1281	3.2%
AL30/Mn	<u>2.0605</u>	2.1304	-3.3%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2724	2729	-0.2%
Mn	1322	1281	3.2%
AL30/Mn	<u>2.0605</u>	2.1304	-3.3%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2694	2702	-0.3%
Mn	1299	1299	0.0%
AL30/Mn	<u>2.0739</u>	2.0801	-0.3%
平均			
AL30Mn比較	測定前	測定後	差
AL30Gy	2712	2750	-1.4%
Mn	1220	1257	-2.9%
AL30/Mn	<u>2.2230</u>	2.1877	1.6%
平均			

表 3 1 線量応答性調査 パブリカ

試料 パブリカ粉末
照射日 2008/12/24
測定日 2009/1/14
測定条件 0.4mWCF345 0±15mTModQ 79mT

AL30Mn比較	測定前	測定後	差				
AL30Gy	2691	2682	0.3%				
Mn	1293	1273	1.6%				
AL30/Mn	2.0812	2.1068	-1.2%				
平均	2.0940						
0 kGy							
線量	0	0	0	0	0		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	72.072	210.481	245.936	109.021	66.117	140.73	58.6%
Mn	1128.80	1187.20	1771.20	1476.20	1100.80	1332.84	21.5%
試料重量g	0.1560	0.1562	0.1581	0.1574	0.1577	0.15708	0.6%
試料高さmm	24	22	22	24	22	22.80	4.8%
150mg規格化	0.0293	0.0813	0.0629	0.0336	0.0273	0.04689	51.3%
0.433 kGy							
線量	0.4332	0.4332	0.4332	0.4332	0.4332		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	80.946	120.810	497.669	68.683	85.4772	170.72	107.7%
Mn	1171.40	1077.00	1377.00	971.80	1172.8000	1154.00	13.0%
試料重量g	0.1587	0.1501	0.1525	0.1598	0.1572	0.15566	2.7%
試料高さmm	23	23	24	23	24	23.40	2.3%
150mg規格化	0.0312	0.0535	0.1698	0.0317	0.0332	0.06388	93.8%
0.907 kGy							
線量	0.9075	0.9075	0.9075	0.9075	0.9075		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	169.972	91.791	144.241	78.520	77.030	112.31	37.6%
Mn	1002.00	1063.60	1145.60	1061.00	1134.60	1081.36	5.5%
試料重量g	0.1599	0.1558	0.1509	0.1562	0.1498	0.15452	2.7%
試料高さmm	25	23	22	22	24	23.20	5.6%
150mg規格化	0.0760	0.0397	0.0598	0.0339	0.0325	0.04837	39.1%
1.44 kGy							
線量	1.4387	1.4387	1.4387	1.4387	1.4387		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	107.774	173.037	245.756	232.910	258.850	203.67	30.9%
Mn	1267.60	1063.00	944.60	1056.20	1031.40	1072.56	11.1%
試料重量g	0.1594	0.1584	0.1599	0.1528	0.1539	0.15688	2.1%
試料高さmm	24	23	23	23	23	23.20	1.9%
150mg規格化	0.0382	0.0736	0.1166	0.1034	0.1168	0.08971	37.6%
4.26 kGy							
線量	4.2628	4.2628	4.2628	4.2628	4.2628		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	747.548	539.850	579.691	608.063	733.859	641.80	14.6%
Mn	1154.00	1128.40	1112.60	898.00	943.20	1067.24	8.6%
試料重量g	0.1598	0.1582	0.1586	0.1597	0.1596	0.15918	0.5%
試料高さmm	24	24	24	25	23	24.00	2.9%
150mg規格化	0.2904	0.2166	0.2353	0.2733	0.3492	0.27297	19.0%
7.05 kGy							
線量	7.0477	7.0477	7.0477	7.0477	7.0477		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	879.211	1023.629	897.801	965.637	513.112	855.88	23.4%
Mn	927.20	1108.60	1027.00	1122.20	650.80	967.16	20.0%
試料重量g	0.1599	0.1581	0.1521	0.1556	0.1582	0.15678	1.9%
試料高さmm	24	24	23	24	25	24.00	2.9%
150mg規格化	0.4248	0.4184	0.4117	0.3961	0.3570	0.40160	6.8%
10.19 kGy							
線量	10.1895	10.1895	10.1895	10.1895	10.1895		
試料番号	1	2	3	4	5 平均	CV%	
サイドBL補正	1356.64	1233.94	1139.77	1266.97	1008.84	1201.23	11.0%
Mn	1076.20	1112.60	1029.60	1058.40	733.40	1002.04	15.3%
試料重量g	0.1520	0.1599	0.1595	0.1589	0.1568	0.15742	2.1%
試料高さmm	21	24	25	24	25	23.80	6.9%
150mg規格化	0.5941	0.4968	0.4972	0.5396	0.6284	0.55123	10.7%

表 3 2 線量応答性調査 フェネグリーク

試料 フェネグリーク										
照射日 2008/12/24										
測定日 2008/12/30-09/1/1										
測定条件 0.4mWCF345.0±15mT										
0 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	0	0	0	0	0	平均	AL30Gy	2768	2746	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1335	1268	5.3%
サイドBL補正	69.272	98.536	74.187	82.117	112.302		AL30/Mn	2.0734	2.1656	-4.3%
Mn	1329.00	1293.60	1325.40	1225.40	1233.00		平均	2.1195		
試料重量g	0.1563	0.1592	0.1532	0.1502	0.1556					
試料高さmm	24	23	22	20	21					
150mg規格化	0.0236	0.0339	0.0259	0.0316	0.0414	0.03126				22.5%
0.443 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	0.4430	0.4430	0.4430	0.4430	0.4430	平均	AL30Gy	2768	2746	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1335	1268	5.3%
サイドBL補正	133.309	158.061	162.056	136.804	123.084		AL30/Mn	2.0734	2.1656	-4.3%
Mn	1320.80	1338.40	1346.20	1481.20	1415.80		平均	2.1195		
試料重量g	0.1539	0.1556	0.1599	0.1555	0.1548					
試料高さmm	23	24	22	23	22					
150mg規格化	0.0464	0.0537	0.0533	0.0420	0.0397	0.04704				13.5%
0.902 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	0.9020	0.9020	0.9020	0.9020	0.9020	平均	AL30Gy	2768	2746	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1335	1268	5.3%
サイドBL補正	156.954	206.352	149.574	197.296	141.531		AL30/Mn	2.0734	2.1656	-4.3%
Mn	1344.00	1240.20	1220.81	1372.40	1387.00		平均	2.1195		
試料重量g	0.1553	0.1578	0.1518	0.1581	0.1579					
試料高さmm	20	21	20	21	22					
150mg規格化	0.0532	0.0746	0.0571	0.0644	0.0457	0.05901				18.7%
1.42 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	1.4200	1.4200	1.4200	1.4200	1.4200	平均	AL30Gy	2726	2705	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1298	1315	-1.3%
サイドBL補正	230.840	267.111	252.332	252.975	202.621		AL30/Mn	2.1002	2.0570	2.1%
Mn	1363.00	1458.20	1401.60	1489.00	1066.20		平均	2.0786		
試料重量g	0.1581	0.1523	0.1539	0.1545	0.1499					
試料高さmm	25	25	22	21	19					
150mg規格化	0.0773	0.0868	0.0844	0.0794	0.0915	0.08387				6.8%
4.35 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	4.3500	4.3500	4.3500	4.3500	4.3500	平均	AL30Gy	2726	2705	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1298	1315	-1.3%
サイドBL補正	492.624	444.262	492.987	483.316	463.920		AL30/Mn	2.1002	2.0570	2.1%
Mn	1458.60	1429.20	1408.80	1361.20	1300.60		平均	2.0786		
試料重量g	0.1554	0.1522	0.1574	0.1560	0.1506					
試料高さmm	22	23	25	22	21					
150mg規格化	0.1568	0.1474	0.1604	0.1643	0.1709	0.15997				5.5%
7.2 kGy							AL30Mn比較	測定前	測定後	差
線量	7.2000	7.2000	7.2000	7.2000	7.2000	平均	AL30Gy	2726	2705	0.8%
試料番号	1	2	3	4	5	CV%	Mn	1298	1315	-1.3%
サイドBL補正	600.825	599.334	610.377	559.599	574.375		AL30/Mn	2.1002	2.0570	2.1%
Mn	1065.00	1060.60	1186.00	1111.00	1072.80		平均	2.0786		
試料重量g	0.1546	0.1502	0.1586	0.1503	0.1586					
試料高さmm	20	23	25	24	21					
150mg規格化	0.2633	0.2715	0.2342	0.2418	0.2436	0.25089				6.3%

表 3 3 線量応答性調査

試料		コリアンダー			
照射日		2008/12/24			
測定日		2009/1/19			
測定条件 0.4mWCF345.0±15mT Mod0.79mT					
AL30Mn比較	測定前	測定後	差		
AL30Gy	2660	2670	-0.4%		
Mn	1248	1256	-0.6%		
AL30/Mn	2131.4	21258	0.3%		
平均	2.1286				
0 kGy					
線量	0	0	0	0	0
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	128.24	154.87	163.79	223.20	157.74 165.57 21.1%
Mn	2696.2	2416.8	2634.6	2501.2	2461.6 2542.08 4.7%
試料重量g	0.1514	0.1600	0.1619	0.1861	0.1555 0.16298 8.3%
試料高さmm	33	33	34	35	32 33.40 3.4%
150mg規格化	0.0221	0.0282	0.0271	0.0338	0.0290 0.02805 14.9%
0.444 kGy					
線量	0.4438	0.4438	0.4438	0.4438	0.4438
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	262.68	154.09	127.95	251.81	194.68 198.24 29.8%
Mn	2891.8	3006.4	2749.2	2712.4	2534.6 2778.68 6.5%
試料重量g	0.1469	0.1515	0.1503	0.1490	0.1484 0.14922 1.2%
試料高さmm	34	34	35	32	33 33.60 3.4%
150mg規格化	0.0436	0.0238	0.0218	0.0439	0.0365 0.03393 31.2%
0.906 kGy					
線量	0.9058	0.9058	0.9058	0.9058	0.9058
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	202.95	197.62	348.60	233.86	115.65 219.74 38.4%
Mn	2993.6	2922.4	2778.4	2598.4	2904.6 2819.48 5.4%
試料重量g	0.1465	0.1473	0.1413	0.1590	0.1526 0.14934 4.5%
試料高さmm	34	34	32	34	31 33.00 4.3%
150mg規格化	0.0326	0.0324	0.0626	0.0399	0.0190 0.03729 42.9%
1.425 kGy					
線量	1.4251	1.4251	1.4251	1.4251	1.4251
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	192.09	275.83	257.42	231.84	314.17 254.27 18.1%
Mn	2460.61	2798.8	1942.01	2777	2693.8 2534.44 14.1%
試料重量g	0.1550	0.1678	0.1590	0.1454	0.1524 0.15592 5.3%
試料高さmm	32	35	32	32	34 33.00 4.3%
150mg規格化	0.0355	0.0414	0.0587	0.0405	0.0539 0.04600 21.4%
4.303 kGy					
線量	4.3029	4.3029	4.3029	4.3029	4.3029
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	723.88	768.22	715.76	530.63	558.68 659.43 16.2%
Mn	2690.8	3033.2	2785.8	2861.4	2750.6 2824.36 4.7%
試料重量g	0.1456	0.1601	0.1425	0.1537	0.1435 0.14908 5.1%
試料高さmm	31	35	32	35	31 32.80 6.2%
150mg規格化	0.1302	0.1115	0.1271	0.0850	0.0997 0.11070 17.1%
7.203 kGy					
線量	7.2028	7.2028	7.2028	7.2028	7.2028
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	890.67	997.17	1189.78	1118.36	1027.97 1044.79 11.0%
Mn	2171	2787.4	2431.2	2428.4	2384.0 2440.40 9.1%
試料重量g	0.1573	0.1577	0.1564	0.1570	0.1632 0.15832 1.7%
試料高さmm	33	34	33	32	35 33.40 3.4%
150mg規格化	0.1838	0.1599	0.2205	0.2067	0.1862 0.19141 12.1%
10.348 kGy					
線量	10.3476	10.3476	10.3476	10.3476	10.3476
試料番号	1	2	3	4	5 平均 CV%
サイドBL補正	1939.94	1543.68	2138.17	1649.05	2460.38 1946.24 19.1%
Mn	2781.2	2916.8	2664	2339.6	2817.6 2703.84 8.2%
試料重量g	0.1599	0.1516	0.1681	0.1627	0.1582 0.16010 3.8%
試料高さmm	34	34	35	34	34 34.20 1.3%
150mg規格化	0.3074	0.2460	0.3365	0.3053	0.3890 0.31682 16.4%

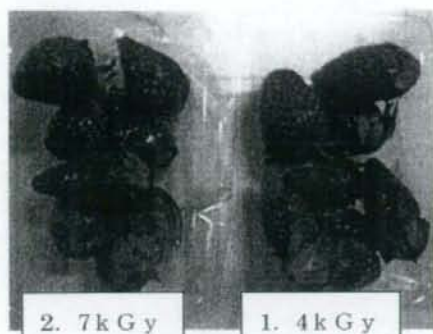


図62 照射後3週間経過(冷蔵庫保管)

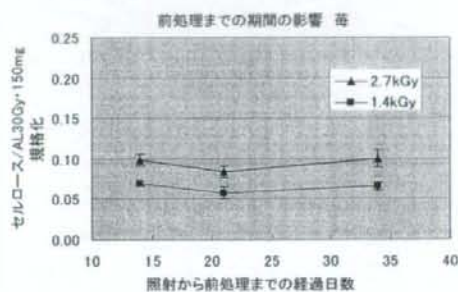


図63 照射から前処理までの期間の影響

であるため、照射線量は3kGy程度と考え、その場合、たとえ照射しても通常の冷蔵保管では1ヶ月程度でカビてしまうと思われる。そこで、照射後、冷蔵庫に保管し、前処理までの時間を変えて1ヶ月まで測定可能かについて調査した。着目ピークは、最初の1ヶ月でおよそ半減するため、ここ

7.2. ビスタチオ

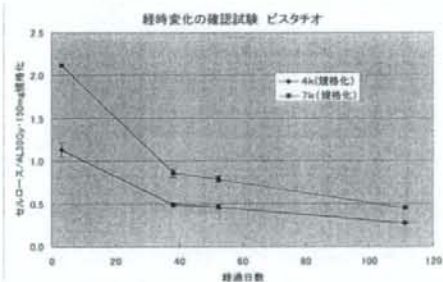


図64 経時変化 ビスタチオ

7.3. パプリカ

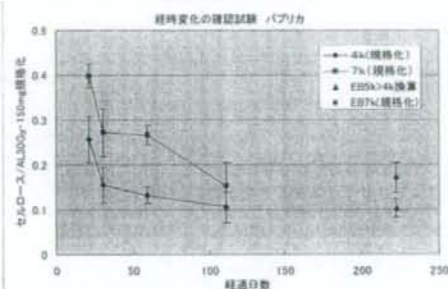


図65 経時変化 パプリカ

7.4. フェネグリーク

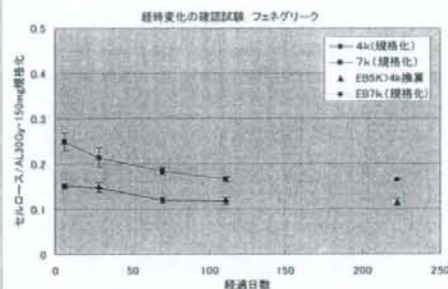


図66 経時変化 フェネグリーク

7.5. コリアンダー

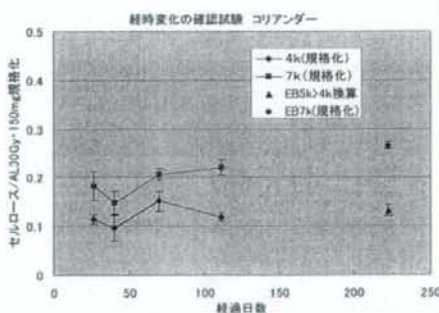


図67 経時変化 コリアンダー

表33 判定値と判定限度線量

食品名	セルロース / アラニン 30Gy/0.15g 判定値	判定限度線量
苺	0.05	1.5 k Gy
ピスタチオ	0.1	1 k Gy
パプリカ	0.1	4 k Gy
フェネグリーク	0.1	4 k Gy
コリアンダー	0.07	4 k Gy

では、処理日を変えて、測定日は1日で行っている。保管は通常の店頭販売のようにパックに詰めて表面のフィルムで覆い、密封しないで保管した。その結果以下のように、3週間後には、1.5kGyはカビが生え始め、実もやわらかくなってしまった。3kGyではまだほとんどカビは出ず、実もいくらかしっかりしていた。

4週を越すと3kGyでも半数でカビが出始めたため、試験を終了した。

以上より、前処理まで1ヶ月間は安定して測定することが確認された。

D. 考察

以上の結果、特に経時変化の結果から、今回行った5つの試料に関しては、照射後3ヶ月以内であれば、以下に示す判定値以上の食品について、さらに同定を行うことで放射線照射が照射されている可能性が高いと判定できることがわかった。

さらに別の産地の試料を試すなどして、同定を確認することで、この判断値を引き下げることが可能であると考えられる。

パプリカ、コリアンダーは再現性が比較的悪く、今回の研究でははっきりしなかったが、方向依存性のあるバックグラウンドが混入しているようであった。0kGyでセルロースピークがあるように見えても、90度回転させて再測定すると、出てこない例があった。これらのことから、セルロースピークが疑われる弱いスペクトルの場合、同定測定を行うとともに、方向を変えて再測定するのも効果的と考えられる。

今後、コラボ実験を行うことで、さらに本方法による検知の可能性を確認する必要がある。

本方法とは関係ないが、未照射のパプリカでは、

カーボンラジカルが、他のサンプルと明らかに違うg値(2.0040)を示し、照射すると、ほかと同じ(2.0047)となった。このことから、カーボンラジカルの測定だけで、照射判定ができる可能性があるが、2ヶ月たつと、照射によるカーボンラジカルは減衰して元に戻るため、g値も2.0040に戻ることからこの方法による判定期間は1ヶ月程度である。

E. 結論

ESRによるセルロースを含む放射線照射食品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、1.5kGy照射の苺、1kGy照射のピスタチオ及び4kGy照射されたパプリカ、フェネグリーク、コリアンダーについては、照射の検知が可能であることを確認した。

○参考文献

EN 1787:2000 Foodstuffs-Detection of irradiated food containing cellulose 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回電子スピンスイエンズ学会年会
(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㈱・
(社)日本アイソトープ協会・日本電子㈱・ブル
カー・バイオスピニ㈱・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・バイオスピニ㈱・(社)日本アイソトープ協会・
国立医薬品食品研究所

③ ESR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

スピニ㈱・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・バイオスピニ㈱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)

廣庭隆行、吉田哲生、岡野和史、原英之、増水章季、
宮原誠; ESRを用いたセルロースを含む照射
食品検知に関する研究、第47回電子スピンスイ
エンズ学会(2008)

以上

別紙1 ESR測定条件

1. 共通部分

測定温度	23°C ± 2°C
掃引幅	1.5 × 10mT
マイクロ波周波数	9.2-9.4GHz (装置により共鳴条件が変わる)
出力	0.4mW
変調周波数	100kHz
変調磁場幅	0.79 × 1mT
時定数	0.1秒
掃引時間	2分

2. 30Gy アラニンペレット線量計とマンガンマーカの比較測定時 及び食品試料単独でのセルロースピーク同定時

中心磁場	335.0mT
掃引回数	1回
ゲイン	3.2 × 100

3. 食品試料とマンガンマーカの測定における比較測定時

中心磁場	345.0mT
掃引回数	5回
ゲイン	1 × 1000 程度 (試料にあわせて)

放射線照射された食品の検知法 (ESRセルロース法) 原案

1. 対象食品

生の苺、ピスタチオ (殻付)、パプリカ、コリアンダー、フェネグリーク

2. 装置

電子スピン共鳴装置

ミキサー

真空恒温乾燥装置 (40°Cで3mmHg程度までの吸引が可能なもの)

真空ポンプ

電子天秤 (1mgまで計れるもの)

デシケーター

冷凍庫

冷蔵庫

マグネットスターラー

ミキサーまたはホモジナイザー

3. 試液・器具など

蒸留水または超純水
ESR 測定試料管
カッターまたはメス
ステンレス製茶漉し
アルミホイル
500 または 1000ml ビーカー
蒸留水または超純水
剪定ばさみ (またはセラミック製はさみ)
磁性またはメノウ乳鉢
1 mm 篩

4. 試料の調整及び試料管への充填

4.1. 生の苺

100 g 程度のイチゴを3時間以上冷凍し、その後、表面を種と果肉をあわせて、カッターで剥ぎ取る (種を切らないようにする)。ミキサーに移して 50ml 程度 (ミキサーの大きさに合わせる) の蒸留水または超純水を加え、2分間かける。その後、ビーカーに移して、300ml の蒸留水または超純水を加え、マグネットスターラーで5分間攪拌し、3分間ほど静置したあと、沈んだ種を残し、浮いた種やその他の浮遊物を捨てる。さらにもう一度種の残ったビーカー蒸留水等を加えて繰り返す。これを蒸留水等で洗いながら、ステンレス製の茶漉しに全て移し、アルミホイルで蓋をして、40℃ 2時間の真空乾燥を行う。試料管への充填は、1本あたりの試料部分が 25-30mm 程度の高さで重量 $0.15g \pm 0.02g$ 程度になるように調整し、高さ及び重量を記録する。これを3本作成する。

4.2. ビスタチオ (殻付)

殻を剪定ばさみにて他と混ざらないようにカットし、これを 1 mm の篩にかけ、40℃ 2時間の真空乾燥を行う。

試料管への充填は、1本あたりの試料部分が 20-25mm 程度の高さで重量 $0.15g \pm 0.02g$ 程度になるように調整し、高さ及び重量を記録する。これを3本作成する。

4.3. パプリカ (パウダー)

パプリカは、そのまま試料管に入るため、40℃ 2時間の真空乾燥のみを行う。

試料管への充填は、1本あたりの試料部分が 20-25mm 程度の高さで重量 $0.15g \pm 0.02g$ 程度になるように調整し、高さ及び重量を記録する。これを3本作成する。

4.4. フェネグリーク (1mm 程度の粒状)

フェネグリークは、そのまま試料管に入るため、40℃ 2時間の真空乾燥のみを行う。

試料管への充填は、1本あたりの試料部分が 20-25mm 程度の高さで重量 $0.15g \pm 0.02g$ 程度になるように調整し、高さ及び重量を記録する。これを3本作成する。

4.5. コリアンダー (実)

コリアンダーの実は、磁性またはメノウ乳鉢にてすりつぶし、これを、1 mm の篩にかけ、40℃ 2時間の真空乾燥を行う。

試料管への充填は、1本あたりの試料部分が 30-35mm 程度の高さで重量 $0.15g \pm 0.02g$ 程度になるように調整し、高さ及び重量を記録する。これを3本作成する。

5. 試料の測定

5.1. 測定条件

以下の測定条件にて、測定を行う

ただし、以下は、日本電子製 ESR 共鳴装置を例にしており、装置により 30Gy アラニンペレット線量計

放射線照射された食品の検知法に関する研究
GC/MS 法による照射食品中の炭化水素法並びにシクロブタノン法の
適用に関する検討

研究協力者 中澤 浩之 星薬科大学

実験協力者 伊藤志保美 小木曾基樹 財団法人 日本食品分析センター

実験協力者 田形 肇、川上宏宏 財団法人 日本冷凍食品協会

研究要旨

C14:1, C15:0, C16:2, C17:1 など 1 1 種の炭化水素について、添加回収試験並びに照射食品中の生成量を調べた。0.5ppm 添加した場合、C14:1, C15:0, C16:2, C17:1 の回収率は各食品で 60 ~ 102% であった。また、非照射試料中の上記 4 種炭化水素の量は 0.2ppm 以下であった。しかし、牛肉中の C17:0 などは 0.7ppm 程度検出された。1, 2, 5kGy 照射の食品中では非照射中の濃度に比べて、こちら 4 種の炭化水素は 10 倍程度検出された。EU の判定基準である炭化水素量の比 C:15:0/C17:1 及び C:14:1/C16:2 は元の脂肪酸の量より若干低めであった、食品ごとにはほぼ一定の値を示した。このことより、CODEX 試験法に示されている本炭化水素法に軽微な変更を加えることにより、1 から 2kGy 程度の照射食品の検知が可能であることが示された。

シクロブタノン法については、既に原子力試験研究によって基礎研究が行われ、感度が低いこととクロマトのピーク純度が悪いため、検知に必要な検出下限が得られないことが知られている。本研究では濃縮率等を引き上げる等の高感度化と精製法や測定条件の最適化を計ることが求められ、CODEX の試験法を大幅に変更する必要があった。GC 条件を検討して、ピーク純度を上げようと試みた。しかし、回収率は多くの食品で 100% を超えた。一方高純度な標準品の供給を委託したが、研究期間内に十分な純度を持った新たな化合物を得ることが出来なかった。この間、上記のように全く同じ脂肪性照射食品を対象としている炭化水素法について、十分な結果が得られたので、対費用効果から考えて、シクロブタノン法のさらなる検討を控えた。

A 目的

脂肪を含有する食品の放射線検知の方法として、EN1784:1996 に放射線照射による脂肪酸からの分解生成物である数種の飽和及び不飽和の炭化水素類を検出する方法が示されている。今回の検討では、非照射並びに 1, 2, 5kGy 照射の鶏、豚、牛肉中のこれら炭化水素類の定量の可否を検討した。

これと全く同じ照射食品の検知を対象としてい

るシクロブタノン (CB) 法についても、同時に検討した。照射肉類の検知に関する研究を原子力試験研究で行った時の結果から、検知に必要な感度が容易に得られないことが知られていた。そこで、それぞれの標準品の合成を W 者に依頼した。本法はもともと、脂肪由来の不純物や放射線分解物から、目的の化合物を精製するステップに難があり、これについても、検討が必要であった。手持ちの標準試料を用いて、GC 条件を最適化する検討を

行った。さらに標準品が完成を待って、前処理法等を検討することにした。

B. 研究方法

<炭化水素法>

B-a. 試料

鶏肉、豚肉及び牛肉について、試験を行った。なお、これらの試料は γ 線を照射しないもの（「未照射区」という。）及びあらかじめ γ 線を1kGy, 2kGy, 5kGyで照射したもの（「1kGy照射区」、「2kGy照射区」、「5kGy照射区」という。）を用意し、それぞれについて試験した。さらに、未照射区から得られた油に0.5ppm相当の各種炭化水素を添加したものについても同様に試験した。

B-b. 測定手順

B-b-i) 装置及び測定（使用）条件

ガスクロマトグラフ-質量分析計操作条件

機種：6890[Agilent Technologies]

検出器：5973N[Agilent Technologies]

カラム：HP-ULTA 2[Agilent Technologies]

ϕ 0.20mm \times 12m, 膜厚 0.33 μ m

注入方法：スプリットレス

温度：試料注入口 200 $^{\circ}$ C

カラム 50 $^{\circ}$ C (1分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min 昇温 \rightarrow 130 $^{\circ}$ C (0分保持) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min 昇温 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (10分保持)

ガス流量：ヘリウム（キャリアーガス） 1.0ml/min

注入量：1 μ l

インターフェイス温度：280 $^{\circ}$ C

イオン化電圧：70eV

イオン化法：EI

設定質量数：

5.0 \sim 9.2分

m/z 55, 69, 83, 168 (12:1), 57, 71, 85, 184 (13:0)

9.2 \sim 12.5分

m/z 55, 69, 83, 196 (14:1), 57, 71, 85, 212 (15:0)

12.5 \sim 14.5分

m/z 55, 69, 83, 224 (16:1), 57, 71, 85, 226 (16:0)

m/z 67, 82, 96, 222 (16:2)

14.5 \sim 16.0分

試料（あらかじめ磨細したもの） 20g

| 無水硫酸ナトリウム 20g

混合

| ヘキサン 100ml

加熱還流抽出 60分間（還流装置上で放冷 30分）

| 無水硫酸ナトリウム 5g

混合し、15分放置

|

ろ過（綿栓を施したロート上に無水硫酸ナトリウム約10gをのせる）1)

| ロート上の残渣をヘキサンで洗いこむ（約50ml）

50ml以下まで減圧濃縮

| ヘキサン

定容 50ml

|

油脂1g相当の抽出液2)を分取

|

減圧濃縮 5ml程度

| 内標準溶液 1ml (エイコサン 2 μ g)

フロシジルカラムクロマトグラフィ- 3) 20g

| ヘキサン 60ml

減圧濃縮 2 \sim 3ml程度

|

窒素気流下で、1mlに濃縮（秤線付濃縮試験管）

|

ガスクロマトグラフ-質量分析計

炭化水素法のフローチャート

m/z55, 69, 83, 238(17:1), 57, 71, 85, 240(17:0)

14.5 ~ 16.0分

m/z55, 69, 83, 252(18:1), 57, 71, 85, 254(18:0)

18.5 ~ 20.0分

m/z 57, 71, 85, 282(20:0)

超音波浴

水浴

電子天秤

上皿天秤

遠沈管

カラム管：内径 20mm

各種メスフラスコ

ロート

ナス型フラスコ

標線つき濃縮試験管

B-b-ii) 試薬・試液など

標準品(略号)

・1-ドデセン(12:1)

・n-トリデカン(13:0)

・1-テトラデセン(14:1)

・n-ペンタデカン(15:0)

・n-ヘキサデカン(16:0)

・1-ヘキサデセン(16:1)

・1,7-ヘキサデカジエン(16:2)

・n-ヘプタデカン(17:0)

・8-ヘプタデセン(17:1)

・n-オクタデカン(18:0)

・1-オクタデセン(18:1)

標準溶液

mIn-エイコサン 2 μ g を含み、各炭化水素標準品の濃度が 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 10 μ g/ml となるようにそれぞれヘキサン溶液を調製する。

内標準品

・n-エイコサン

内標準溶液

mIn-エイコサンの 2 μ g/ml ヘキサン溶液を調製する。

試薬

・フロリジル

m1130°C で一晩活性化させた後、フロリジル

(PR)100g に対し、水 3ml の割合となるように含水させたものを用いる。

・タングステン酸ナトリウム：試薬特級

・ヘキサン(残留農薬試験用)

・硫酸ナトリウム調製する場合は、(無水, PCB 用) 使用前に

B-b-iii) 試料溶液の調製

EN1784:1996(炭化水素法)に従った。処理方法に変更が必要なものに関しては「C. 研究結果」に変更した内容を示した。

B-b-(1) 油の抽出

磨細したセロリ(種)は約 5g、, それ以外の検体は約 20g に硫酸ナトリウム(無水)約 ml.20g をスパーテルで混ぜ合わせ、ヘキサン 100 mL の水(検体が十分に浸かる程度)を加え、水浴中で加熱還流抽出を 60 分間行う入れる。

抽出液に硫酸ナトリウム(無水)10g を加えたものを、綿栓を施したロートでろ過した後、ロート上の残さをヘキサンで洗浄し、これらをナス型フラスコに受ける。次いで、得られた B の口に目開き 125 μ m のナイロンメッシュを取り付け、ピーカー A 内の検体及びピーカー A に残っている沈殿物を含む水をろ過する。ろ液を 50ml 以下まで減圧濃縮し、メスフラスコで 50ml に定容する。

B-b-(2) 油量の確認

得られた定容液をホールピペットで 5ml 採取し、1ml 程度まで減圧濃縮した後、窒素気流下で乾固する。得られた残留物の重量を測り、定容液中の油量を算出する。

B-b-(3) フロリジルカラム精製

油として 1g 相当の定容液を採取し、5ml 程度まで減圧濃縮した後、内標準液 1ml を加える。この液を、カラム管にフロリジル 20g をヘキサンにより湿式充填し、硫酸ナトリウム(無水)2g を積層したものに負荷する。次にヘキサン 60ml を加え溶出する。この溶出液を数 ml 程度まで減圧濃縮した後、さらに窒素気流を用いて、標線つき濃縮試験管中で 1ml まで濃縮したものを試料溶液とする。

B-b-(4) 炭化水素含量の確認

この試料溶液をガスクロマトグラフ-質量分析計に注入しピーカー B の水を、標準溶液の検量線からそれぞれの炭化水素ピーカー B をゆっくりと

傾け、徐々に量を算出する。

< CB法 >

B-a 分析条件

分析装置・分析条件

装置 島津 GCMS-QP 2010

オートインジェクタ AOC-20i

分析条件

GC部

カラム: Ultra-1 長さ 12 m × φ 0.22 mm × 膜厚 0.33 μm

カラム温度: 55°C (1分) - 15°C / 分 - 300°C (5分)

注入方法: スプリットレス

キャリアーガス ヘリウム 1.0 ml/min

インターフェース温度 260°C

イオン源温度 280°C

イオン化電圧 70 eV

MS部

SCAN 開始時間 5分

SCAN 終了時間 25分

インターバル 0.50秒

SCAN 速度 909

開始 m/z 30.00

終了 m/z 450.00

B-b 試料

鶏肉、マグロ、サバ及びカキについて、試験を行った。なお、これらの試料はγ線を照射しないもの(未照射区)及びあらかじめγ線を 1kGy, 2kGy, 5kGy で照射したものを用意し、それぞれについて試験した。さらに、未照射区から得られた油に 0.5ppm 相当の各種炭化水素を添加したのものについても同様に試験した。

B-c 標準品

2-dodecylcyclobutane (DCB) → パルミチン酸からの分解生成物

・ 2-tetradecylcyclobutane (TCB) → ステアリン酸からの分解生成物

・ 2-tetradecenylcyclobutane (TeCB) → オレイン酸からの分解生成物

・ 2-dodecenylcyclobutane (DeCB) → パルミトオレイン酸からの分解生成物

いずれも純度 90% 以上

試料

↓

抽出

↓

脂肪 0.2g 相当のヘキサン抽出液

↓

フロリジルカラム*

↓ 洗浄: ヘキサン

↓ 溶出: 1% ジエチルエーテル含有ヘキ

サン溶液

溶出液

↓

濃縮

↓ 2-cyclohexylcyclohexanone (内標準物質) 添加

GC/MS

* あらかじめ活性化したフロリジル 100 に対し、水を 20 加えたもの 30g を内径約 2cm のカラム管に充填する。

シクロブタノン法のフローチャート

B-d 前処理

試料 20g に無水硫酸ナトリウム 20g、n-ヘキサン 80ml を加え、還流させ油脂分を抽出した。この抽出液を 100ml に定容し、無水硫酸ナトリウム 10g を加え、攪拌後、一晩放置した。予め 0.2g fat に相当する抽出液量を求めておき、0.2g fat 相当の抽出液を負荷し、ヘキサン 100ml、1% ジエチルエーテル/ヘキサン 90ml を順次流下し、これらの画分は捨てた。最後に 1% ジエチルエーテル/ヘキサン 60ml を流下させた。この溶出液を濃縮 (200 μl) し、内標準物質 (4ppm, 20 μl) を添加して検液とした。

*フロリジル (和光純薬工業製 60~100mesh) はマッフルにて 550°C で一晩加熱し、放冷後このフロリジル 26g に対し 4.5ml の水を加え、密閉してよく振り混ぜ、一晩放置後、不活性化した。

*フロリジルの画分は、ロット番号が変わる毎に

分画試験を行った。

B-e 添加回収 添加回収試験を行うにあたって、 m/z 98 及び 165 の S/N 比から逆算して 0.02 ppm 相当、0.2 ppm 相当及び 2.0 ppm 相当の検液濃度になるように混合標準溶液を添加した。

C. 研究結果

<炭化水素法>

C-a 判定の指標について

鶏、豚及び牛肉のいずれも、照射区においてパルミチン酸及びオレイン酸のそれぞれの脂肪酸から生成する炭化水素のうち、もとの脂肪酸よりも炭素数が一つ小さい炭化水素（「 $n-1$ 系炭化水素」という。；C15:0, C17:1）及び炭素数が二つ小さく、不飽和結合が一つ多い炭化水素（「 $n-2$ 系炭化水素」という。；C14:1, C16:2）が、未照射区より多量（0.3ppm 以上）に検出され、生成量も放射線の照射量に比例して増加する傾向が確認された。また、ステアリン酸由来の炭化水素（C16:1, C17:0）も同様の傾向を示したが、検出量が少ないことから 1kGy 照射の判定指標として用いることは難しいものと考えられた。さらに、その他の炭化水素（C12:1, C13:0, C16:0, C18:0, C18:1）は、その含量と照射量に相関が認められない又は生成量が少ないため放射線照射の検知の指標には適さないと判断された。

以上の結果から、本法では、鶏及び豚肉において、パルミチン酸及びオレイン酸から生成する炭化水素を指標とすることにより、1kGy 以上の放射線照射を検知することができるものと期待された。

なお、鶏、豚及び牛肉のいずれも未照射区から $n-2$ 系炭化水素が痕跡～0.2ppm ほど確認された。これはフロリジルやろ紙からも溶出が認められたことを考慮すると、試料（肉）にもともと含まれるものか、試料の包材等の影響か、測定時の混入かを判断できなかった。

このように未照射区から $n-2$ 系炭化水素がわずかに検出されていることに加え、不飽和炭化水素の感度が低いこと、検量線が原点の下を通ることを考慮すると、検出限界に関しては検討が必要と思われる。「パルミチン酸及びオレイン酸から生成するの 4 種の炭化水素について基準の濃度を設定

し、4 つともが基準のピークを超えることと $n-1$ 系炭化水素を含めたクロマトパターンの確認。」ぐらいが妥当ではないか。

C-b パルミチン酸由来の炭化水素とオレイン酸由来の炭化水素の比について

鶏肉及び牛肉では $n-1$ 系炭化水素（C15:0/C17:1）のパルミチン酸由来の炭化水素とオレイン酸由来の炭化水素の比と $n-2$ 系炭化水素の比（C14:1/C16:2）は近い値を示したが、豚肉では相関が見られなかった。これは、EN 法にも記載があるように、豚肉では C14:1 の炭化水素の生成量が少ないためと推察された。また、それぞれの比はもとの脂肪酸の比よりも低い傾向を示した。

C-c 添加回収試験について

添加回収率は、鶏肉が 55.5～103.2%、豚肉が 60.7～109.8%、牛肉が 48.4～119.5% であった。無添加区でピークが不検出の不飽和炭化水素（C16:2, C17:1, C18:1）の回収率は 89.0～119.5% と良好であったことから、その他の炭化水素の回収率が芳しくない要因として、添加量が少なく、無添加区の検出値を差し引きしていることが影響している可能性が考えられた。

C-d 試験法の変更点について

・EN 法ではヘキサン定容後 5～10g の無水硫酸ナトリウムを加え、一晚放置とするとされている。また、ろ紙から炭化水素の溶出が確認されたため、ろ紙を用いず綿栓ろ過とした。

・EN 法には 2 種類の方法が掲載されているが、定性試験であるため操作の簡易な手法を選択した。なお、EN 法では秤量ボートに 1ml 採取し、窒素気流下で乾固。1ml 採取では精度が悪いと思われるため、採取量を 5ml に増やした。

・フロリジルは EN 法では 500°C 乾燥を行っているが、マッフルを用いることは汎用性にかけるため、130°C で 5 時間以上活性化させたものを用いた。また、本試験ではフロリジルカラムに硫酸ナトリウム（無水）を積層することとした。さらに、フロリジルから炭化水素の溶出が確認されたため、フロリジルはヘキサン 30ml であらかじめ洗浄してから使用した。

<シクロブタノン法>

モニターイオンの検討

DCB、TCBでは m/z 98のイオン強度が強く、その次に m/z 112のイオン強度が強かった。DeCBとTeCBはEIで分析する限り多くのフラグメントに分かれる。

2-ACB 4物質についてイオン化電圧を変更してSCAN測定を行ったが、フラグメントイオンの組成変化は見られなかった。そこでグループ2 (m/z 151, 165)、グループ3 (m/z 236, 264)においてDCB、TCBは感度がとれなかったが、それを除けば、良好な直線性を示す検量線を作成することができた。イオン化電圧を一定にし、モニターイオン間の感度比較を行ったところ、グループ1 (m/z 98, 112)は、グループ2、3と比較して高い感度を示した。次のようなイオン化電圧で測定することとした。

イオン化電圧の変更

測定条件① 従来の測定条件 (イオン化電圧 70eV、 m/z 98, 112)

測定条件② 変更した測定条件 (イオン化電圧 40eV、 m/z 165及び151 (m/z 98, 112))

添加回収の結果

マグロ 添加回収試験を行った結果、測定条件①、②において、DeCBについてはマグロ試料由来の妨害ピークの影響により殆ど回収がとれなかった。

その他の3物質では、良好な回収率が得られた。キャリアーガス流量及びGC昇温条件を変更することにより、DeCB上の妨害物質の分離を図り、十分な分離が可能となった。モニターイオン別に感度比較を行ったところ、モニターイオン (m/z 165, 151) に比べ、モニターイオン (m/z 98, 112)の方がS/N比が高い傾向にあった。

ウナギ、サケ及び豚背油 添加回収試験の結果を見ると、モニターイオン m/z 98, 112(グループ1)とした時、どの試料、どの成分においても100%を超える回収率となった。DCB及びTCBに関しては、最小添加量である0.02 ppm相当においても、標準溶液のモニターイオン面積比と同様の面積比

を示した。しかし、DeCB及びTCBに関しては、最小添加量である0.02ppm相当において、標準溶液のモニターイオン面積比の許容範囲から外れる傾向にあった(特に、ウナギ及びサケ)。これは、サンプル由来の夾雑物が影響していると考えられる。

モニターイオン m/z 165, 151(グループ2)とした時、何れの試料の0.2ppm相当及び2.0ppm相当に関しては、回収率が100%を超える結果となった。ウナギ及び豚背油試料においては0.02ppm相当においても良好な回収率が得られたが、モニターイオンの面積比が、標準溶液のそれとは異なった。

D. まとめ

<炭化水素法>

本法では、鶏、豚及び牛肉において、パルミチン酸及びオレイン酸から生成する炭化水素を指標とすることにより、1kGy以上の放射線照射を検知することができるものと期待された。しかしながら、添加回収率が芳しくないこと、未照射区からもn-2系炭化水素が痕跡～0.2ppm検出されること、不飽和結合を有する炭化水素の感度が悪く、検量線が原点付近でマイナスとなることから、これらの原因の調査や照射の有無の判定指標の適切な設計が今後の課題とされる。

<シクロブタノン法>

(1) 2-ACB 4物質についてSCAN測定を行った。DCB、TCBのマスフラグメントイオンは、 m/z 98が卓越して大きく、 m/z 112がそれに続いた。一方、DeCB、TeCBにおいて、この2つのイオン強度は目立たなかった。

(2) 4物質についてイオン化電圧を変えてSCAN測定を行ったが、マスフラグメントイオンの組成に差は見られなかった。マスフラグメントイオンをグルーピングしてSIM測定を行った。グループ1は、 m/z 98, 112、グループ2は、 m/z 165, 151、グループ3は、 m/z 236, 264とした。グループ2、3のDCB、TCBについては感度が取れないため、DeCB、TeCBのみを測定対象とした。全てのグループにおいて直線性を確認することができた。概ね、

検量線のモニターイオンの面積比は一定していた。グループ間の感度比較を行った。モニターイオン m/z 98, 112 のグループが、 m/z 165, 151 及び m/z 236, 264 のグループと比較して高い感度を示した。

(3) モニターイオンを m/z 98, 112 及び m/z 165, 151 に絞りマグロを用いた添加回収試験を行った。全体的に良好な回収結果が得られたが、DeCBにおいて試料由来の妨害ピークが出現した。測定条件(キャリアーガス流量、GC昇温条件)変更することにより妨害ピークとの分離が可能となった。

(4) ウナギ、サケ及びブタ背脂試料においても、同様の条件で添加回収試験を実施した。マグロ試料と同様に、DeCBの保持時間に妨害ピークが出現したが、測定条件を変更することにより定量が可能となった。

モニターイオン m/z 165, 151 と比較して m/z 98, 112 の方が全体的に感度が高いことから今後は、モニターイオンを m/z 98, 112 に絞って測定することにした。

<炭化水素法>

添付図及びチャート

- 表-1 鶏肉の未照射及び照射区の結果
- 表-2 豚肉の未照射及び照射区の結果
- 表-3 牛肉の未照射及び照射区の結果
- 表-4 脂肪酸組成の結果
- 表-5 鶏、豚及び牛肉のパルミチン酸及びオレイン酸の組成
- 表-6 鶏肉のパルミチン酸及びオレイン酸由来の炭化水素のまとめ
- 表-7 豚肉のパルミチン酸及びオレイン酸由来の炭化水素のまとめ
- 表-8 牛肉のパルミチン酸及びオレイン酸由来の炭化水素のまとめ
- 表-9 鶏肉の添加回収試験の結果
- 表-10 豚肉の添加回収試験の結果
- 表-11 牛肉の添加回収試験の結果

図-1～6 標準溶液のクロマトグラム 10, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 μ g/ml

図-7～17 検量線例

図-18～20 鶏、豚及び牛肉の無添加区のクロマトグラム

図-21～23 鶏肉の 1, 2, 5kGy 照射区のクロマトグラムの一例

図-24～26 豚肉の 1, 2, 5kGy 照射区のクロマトグラムの一例

図-27～29 牛肉の 1, 2, 5kGy 照射区のクロマトグラムの一例

図-30 鶏肉の 0.5ppm 添加区のクロマトグラムの一例

図-31 豚肉の 0.5ppm 添加区のクロマトグラムの一例

図-32 牛肉の 0.5ppm 添加区のクロマトグラムの一例

図-33～34 フロリジルカラムの溶出試験のクロマトグラム

図-35～36 フロリジルカラムの溶出ブランクのクロマトグラム

図-37 ろ紙 (No. 5B) の溶出ブランクのクロマトグラム

表-1 鶏肉の未照射区及び照射区の結果

炭化水素	未照射区	結果(ppm)											
		1kGy照射区				2kGy照射区				5kGy照射区			
		a	b	c	平均	a	b	c	平均	a	b	c	平均
C12:1	0.2	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
C13:0	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
C14:1	0.2	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	2.1	2.0	2.0	2.0
C15:0	0.1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	1.6	1.5	1.5	1.5
C16:2	<0.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.8	1.8	2.0	1.9	5.7	5.2	5.4	5.4
C16:1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.6	0.6	0.6
C16:0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
C17:1	<0.1	0.8	0.8	0.9	0.8	1.4	1.4	1.5	1.4	4.2	3.9	4.2	4.1
C17:0	0.1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5	0.4	0.6	0.6	0.8	0.7
C18:1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C18:0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.3

表-2 豚肉の未照射区及び照射区の結果

炭化水素	未照射区	結果(ppm)											
		1kGy照射区				2kGy照射区				5kGy照射区			
		a	b	c	平均	a	b	c	平均	a	b	c	平均
C12:1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
C13:0	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
C14:1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	1.0	1.0	1.0
C15:0	<0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.7	0.7	0.7	1.8	1.7	1.8	1.8
C16:2	<0.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.7	1.8	1.8	1.8	4.5	4.2	4.5	4.4
C16:1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8
C16:0	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C17:1	<0.1	0.8	0.7	0.8	0.8	1.4	1.4	1.5	1.4	3.8	3.5	3.8	3.7
C17:0	<0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8
C18:1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C18:0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表-3 牛肉の未照射区及び照射区の結果

炭化水素	未照射区	結果(ppm)											
		1 kGy照射区				2 kGy照射区				5 kGy照射区			
		a	b	c	平均	a	b	c	平均	a	b	c	平均
C12:1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4
C13:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3
C14:1	0.1	0.5	0.6	0.6	0.6	0.9	1.0	1.1	1.0	1.9	2.3	2.3	2.2
C15:0	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.7	0.7	0.7	1.3	1.6	1.6	1.5
C16:2	<0.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.9	2.0	2.1	2.0	4.0	4.9	4.8	4.6
C16:1	<0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5	0.9	1.1	1.1	1.0
C16:0	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
C17:1	<0.1	0.6	0.6	0.7	0.6	1.2	1.2	1.3	1.2	2.7	3.3	3.2	3.1
C17:0	0.7	0.8	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.4	1.4	1.3
C18:1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C18:0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	0.9	0.9

表-4 鶏, 豚及び牛肉のパルミチン酸及びオレイン酸の組成

試料	結果 (%)		組成比
	パルミチン酸	オレイン酸	
鶏肉	22.8	44.6	0.51
豚肉	26.7	45.0	0.59
牛肉	25.0	44.9	0.56