

の2-アルキルシクロブタノン分析法を開発する。

2. 開発した分析法が通知試験法の分析法妥当性ガイドラインに適合しているかを1機関の室内精度管理試験により評価する。
3. 開発した分析法を用いて、8機関が妥当性評価適合性を、添加回収試験と照射食品を用いた外部精度管理試験を基に行い、照射検知の精度管理体制を構築する
4. 照射履歴の未知試料を分析した結果に、通知試験法の検知判断を適用して、照射検知の有効性を評価する。

B. 研究方法

1. 実施機関

大阪府立公衆衛生研究所は、2-アルキルシクロブタノンの検知法を新たに開発し、精度管理試料の調製並びに送付、精度管理試料の均一性と安定性の確認、分析結果の解析、協力機関との連絡調整、報告書の作成及びその他研究遂行に係る事務を行った。また、精度管理試験にも参加したが、この分析担当者は上記検知法開発及び精度管理試料の調製に関与せず、協力機関とほぼ同条件で試験を実施した。

2. 協力機関

岩手県環境保健研究センター、愛知県衛生研究所、奈良県保健環境研究センター、堺市衛生研究所、和歌山県環境衛生研究センター、広島市衛生研究所及び高知県衛生研究所は、研究協力機関として精度管理試験に参画した。

大阪府立大学は放射線照射施設の提供機

関として参画した。

3. 実施概要及び日程

加工食品の放射線照射検知の精度に影響する因子を探索し、加工食品中を対象に放射線照射検知の精度管理体制を構築するため、開発した2-アルキルシクロブタノン分析法を用いた添加回収試験、外部精度管理試験及び照射判定試験の3試験を実施した。測定機器は、質量分析器付きガスクロマトグラフ(GC-MS)とした。添加回収試験は、提示した分析法の真度並びに精度を評価した。外部精度管理試験は、参加機関の分析精度を調査し、照射判定試験は、外部精度管理試験で得た測定値を基に、通知試験法の判定基準に準じた項目に基づき照射履歴を判定し、照射検知の有効性を評価した。

試験の実施内容は、8月2日に開催した第1回班会議で、協力機関に日程及び具体的な試験方法と併せて説明し、試験の実施手順を定めた実施要領を配布した。標準品、精度管理試料として3種類(非照射、0.8 kGy照射、2.0 kGy照射)のハンバーグパテ、添加試験用のハンバーグパテ(非照射)を8月13日に協力機関に送付した。分析結果等の提出期限は10月31日とした。

4. 標準品

2-アルキルシクロブタノン類として、2-ドデシルシクロブタノン(2-DCB)及び2-テトラデシルシクロブタノン(2-TCB)を選択した。また、内部標準として2-シクロヘキシルシクロヘキサノンを選択した(図2)。標準溶液は、林純薬工業に調製を委託し、2-アルキルシクロブタノン混合標準溶液(各10 ppm、アセトン溶液)及び内部標準

溶液（100 ppm、アセトン溶液）のアンブル（1.2mL 各 2 本）を協力機関に配布した。

5. 2-アルキルシクロブタノン分析法

協力機関に提示した 2-アルキルシクロブタノンの分析方法を図 3 に示す。

5-1. 脂肪抽出方法

フードプロセッサー等で均一化したハンバーグパテ 5 g を乳鉢に採取し、同量の珪藻土を加えた後、乳棒を用いて試料の水分が十分珪藻土に吸収されるまで混和する。これをポリプロピレン製（PP 製）50 mL の遠心管にうつす。*n*-ヘキサン 30 mL を添加し、手振りで 1 分間振とう抽出を行う。遠心（3000 rpm, 5 分間）後、ヘキサン層をあらかじめ重量を測定した 100 mL ナスフラスコにろ紙を用いてろ過する。残さに *n*-ヘキサン 20 mL を添加し、同様に手振りで振とう抽出、遠心を行う。ヘキサン層を合わせ、エバポレーターを用いて濃縮する。濃縮後、ナスフラスコを 70°C の恒温槽内で 30 分間加温し、抽出脂肪中の *n*-ヘキサンを完全に除去させる。ナスフラスコの重量を測定し、脂肪抽出量を算出する。

5-2. 精製方法

ガラス製スクリー管に抽出脂肪 0.2 g を採取する。これにアセトン 2 mL を加えてボルテックスミキサーで混合し脂肪を溶解させる。そこへアセトニトリル 1 mL を添加し、再度ボルテックスミキサーで混合する。これを -20°C の冷凍庫で 30 分間冷却後、遠心（2000 rpm, 5 分間, 0°C）し、上澄液を重量既知のガラス製試験管に採取し、ブロックヒーター等で 40°C に加温して窒素気流

下にて緩やかに濃縮する。試験管重量の差から抽出物の脱脂後重量を算出した後、残さを *n*-ヘキサン 2 mL に溶解する。これを *n*-ヘキサン 10 mL でコンディショニングをした自家調製（以下手製）シリカゲルカラムに負荷し、*n*-ヘキサン 10 mL、2% ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン溶液 5 mL で洗浄後、2% ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン溶液 10 mL で溶出する。溶出液をブロックヒーター等で 40°C に加温して窒素気流下で緩やかに濃縮する。濃縮液を少量の *n*-ヘキサンで洗い込みながら濃縮用試験管に移し、40°C 以下で窒素ガスを吹き付けて溶媒を完全に除き、100 ng/mL 内部標準溶液 0.2 mL に溶解したものを試験溶液とする。

5-3. 手製シリカゲルカラムの作成

シリカゲルは、MERCK 社製のシリカゲル 60 (0.063-0.200 mm) カラムクロマトグラフィ用を用いた。先端に石英ウールを適量詰めたパスツールピペットにシリカゲルを 1 g 乾式充填し、一方をテーパ状にした柔軟フッ素チューブでガラス製ルアー先注射筒と接続した。（図 4）。作成したシリカゲルカラムは使用までデシケーター内で保存した。なお、コンディショニング、洗浄、溶出は自然落下で行った。

5-4. GC/MS 分析条件例

使用機器：(株) 島津製作所 GCMS-QP2010 ultra

(GC 条件)

使用カラム：Agilent 社製 DB-5MS (カラム長 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)

カラム昇温条件：60°C (1 min) → 20°C/min → 160°C (0 min) → 8°C/min → 250°C → 25°C

/min→300°C(5 min)

注入口温度及びトランスファーライン温度：250°C

注入方式：パルスドスプリットレス

注入量：1 µL

(MS 条件)

イオン化方式：電子イオン化法(EI)

Scan 条件： m/z 95~115

SIM 条件： m/z 98(定量)， m/z 112(確認)

6. 外部精度管理試料の調製

6-1. ガンマ線照射方法

照射は大阪府立大学にて行った。照射施設には照射プールの底に線源を収納した容器があり、水面上より鎖で照射する試料を入れた容器を沈め、一定時間線源容器内で放置することで照射を行った。線源容器は中央に試料容器を入れる空洞があり、周囲に棒状コバルト 60 線源を多数収納できた

(図 5)。試料は市販のハンバーグパテを用い、照射食品試料を作製した。試料に照射された放射線の線量は、ラジオクロミックフィルム(FWT社製、FWT-60-1P)を用いて算出した。ラジオクロミックフィルムはナイロンフィルムに放射線照射により青く変色する色素(hydroxyethyl

pararosaniline-CN)を混入したもので、照射後のフィルムの着色度を分光光度計で評価するものである。試料に照射を行う際に、複数枚のラジオクロミックフィルムを容器に混在させ、試料と同じ条件で放射線を照射した。照射後にラジオクロミックフィルムの吸光度を測定し、あらかじめ既知の線量で照射したフィルムから作成した検量線を用い照射線量を算出し、その平均値を実際の照射線量とした。

6-2. 赤色ハンバーグパテの作成

6月4日、-20°Cで保存していたハンバーグパテ(約100g/枚)15枚を3回に分けてガンマ線照射を行った。ラジオクロミックフィルムの吸光度より算出された照射線量は、1回目;0.84 kGy、2回目;0.75 kGy、3回目;0.77 kGyで平均0.8 kGyであった。

6月5日、解凍したハンバーグパテをフードプロセッサーで細切均一化し、メタノールに溶解した色素(食用赤色2号)を添加しながら攪拌機(ケンミックス・アイコーKM-800)で混合した。これをさらに手で練り、細長く伸ばして折り曲げる操作を繰り返して混合した。これを約80gのハンバーグの形状にまとめ、赤色ハンバーグパテとした。

6-3. 黄色ハンバーグパテの作成

6月21日、解凍したハンバーグパテをフードプロセッサーで細切均一化し、メタノールに溶解した色素(食用黄色4号)を添加しながら攪拌機で混合した。これを約80gのハンバーグの形状にまとめ、黄色ハンバーグパテとした。

6-4. 青色ハンバーグパテの作成

6月25日、-20°Cで保存していたハンバーグパテ(約100g/枚)15枚を3回に分けてガンマ線照射を行った。ラジオクロミックフィルムの吸光度より算出された照射線量は、1回目;2.07 kGy、2回目;1.92 kGy、3回目;2.07 kGyで平均2.0 kGyであった。

翌26日、解凍したハンバーグパテをフードプロセッサーで細切均一化し、メタノールに溶解した色素(食用青色1号)を添加

しながら攪拌機で混合した。これをさらに手で練り、細長く伸ばして折り曲げる操作を繰り返して混合した。これを約 80 g のハンバーグの形状にまとめ、青色ハンバーグパテとした。

7. 試料の保管及び発送

精度管理試料は調製した後、協力機関へ発送するまで -20°C で保管した。なお、試料発送前と試験期間終了時に 2-DCB 及び 2-TCB 濃度を測定した。添加試験用ハンバーグパテ、精度管理試料及び標準品は 8 月 13 日に協力機関に冷凍宅配便にて送付した。協力機関は、試験を実施するまで冷凍庫で保管した。

8. 試験方法

8-1. 添加回収試験

配布した添加試験用ハンバーグパテと標準品を用い、協力機関は添加回収試験を行った。提示法によりハンバーグパテより脂肪を抽出し、この脂質 0.2g に対して 50 ng/g となるよう 2-DCB 及び 2-TCB を添加し、併行数を 5 として GC-MS で測定し、回収率、標準偏差、変動係数を求めた。試験溶液の調製に用いる溶媒及び測定機器の条件は、各機関が外部精度管理試験に用いるものと同様とした。

8-2. 外部精度管理試験

配布した外部精度管理試料 3 種（赤：0.8 kGy 照射、黄：非照射、青：2.0 kGy 照射）をそれぞれ併行数 5 で測定し、脂肪当たり濃度、標準偏差、変動係数、範囲を求めた。各機関へは照射履歴、照射線量、アルキルシクロブタノン濃度等は示さず、ブライン

ド試験とした。分析法は提示法に準じるものを用い、測定機器の条件は各機関が用いるものとした。

8-3. 照射履歴の判定

照射履歴の判定は厚生労働省通知試験法に準じて以下の判定項目を設定し、全てを満たす場合に陽性と判定した。

- (1) 標準溶液と同じ保持時間に、 m/z 98 及び m/z 112 に S/N 比 3 以上のピークを認める。
- (2) m/z 98 及び m/z 112 で観測されるピーク面積の比は、 m/z 98 において近似した面積を与える検量線用標準溶液ピークから得られる m/z 98 及び m/z 112 のピーク面積比の $\pm 20\%$ 以内である。
- (3) 保持時間付近で m/z 95 から m/z 115 の範囲でスキャン測定を行うとき、 m/z 98 及び m/z 112 が主要イオンである。
- (4) 上記 1 から 3 の項目を満たした場合の定量値が検量線用標準溶液の S/N 比 3 から求めた濃度以上である。

8-4. 評価方法

各機関から報告された値について、基本統計量の算出を行い、外部精度管理試験においては度数分布表と \bar{X} -R 管理図の作成を行った。外部精度管理試験の目標値は中央値とし、報告値を昇順にした際の 4 番目、5 番目の平均値を使用した。 \bar{X} 管理図において真度の適正域は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」（平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号）で、添加濃度に対する目標値とされる 70~120%を準用し、下部管理限界 (LCL) は 70%、上部管理限界 (UCL)

は 120%として、この区域内を良好と判定した。R 管理図では管理限界の為の係数を $n=5$ の 2.114 とし、上部管理限界 (UCL) を設定した。なお、これらの数値の計算には Microsoft Excel を使用した。

C. 研究結果

1. 2-アルキルシクロブタノン分析法

1-1. 2-アルキルシクロブタノン分析法の検討

1-1-1. 脂質抽出方法

市販の牛肉を均一化し、乳鉢に 5 g を採取した。これに同量の珪藻土を添加し、乳棒でよくすりつぶしたものを試料とした。この試料を通知試験法で用いられている n -ヘキサンと脂質の抽出に一般的に用いられている 20%ジエチルエーテル/ n -ヘキサンをを用いて 30 mL で 4 回抽出した。抽出方法は手振りとホモジナイザーで行い、脂質の抽出量の比較を行った。条件 (A) n -ヘキサンで手振り (1 分)、(B) n -ヘキサンでホモジナイザー (1 分)、(C) 20%ジエチルエーテル/ n -ヘキサンでホモジナイザー (1 分) の下、4 回抽出後のヘキサン抽出物の重量は、全ての条件で 0.68g と同じであった。4 回抽出後の脂質抽出量を 100%とし、抽出回数と累積抽出率の関係を表 1 に示した。いずれの条件においても 2 回抽出で十分な抽出が可能であると考えられた。ホモジナイザーの洗浄等の操作が省略できることから抽出は手振りとし、溶媒は抽出溶媒の調製の簡便性を考慮し、 n -ヘキサンを使用することとした。

1-1-2. 脱脂条件の検討

市販の牛肉から抽出した脂肪を試料とし

た。ガラス製のスクリー管に試料 0.2 g を採取し、2-DCB 及び 2-TCB を各々 0.2 μ g 添加した。これに表 2 に示す 7 種類 (A~F) の条件でアセトン及びアセトニトリルを添加し、脱脂条件の検討を行った。試料にアセトンを添加し脂肪を溶解させた後、アセトニトリルをさらに添加し、ボルテックスミキサーで混合した。その後 -20°C で 30 分間冷却し、遠心 (3000 rpm, 10 分間, 0°C) した。有機層を重量既知の試験管に採取し、窒素気流下にて緩やかに濃縮した。試験管重量の差から脱脂後重量を算出し、脱脂効果の比較を行った。さらに残さを 100 ng/mL 内部標準溶液 5 mL で溶解し調製した試験溶液を GC-MS で分析し、回収率を算出した。その結果、アセトニトリルの含量が増加するにつれ、脱脂効果は高まったが、回収率は下がる傾向が認められた。シリカゲルカラム (1 g) で脱脂可能な脂質量の上限が約 50 mg であることを考慮し、脱脂条件は、アセトン 2 mL、アセトニトリル 1 mL で行うこととした。

1-1-3. 精製条件の検討

市販の固相シリカゲルカラム (1 g) を用いて、精製条件の検討を行った。市販の牛肉から脂肪を抽出し、脱脂を行った残さを試料とした。試料 (約 0.02 g) に 2-DCB 及び 2-TCB を各々 0.015 μ g 添加し、 n -ヘキサン 0.5 mL に溶解した。これを Agilent 社、Varian 社、Supelco 社、Waters 社製のシリカゲル固相カラムに負荷し、 n -ヘキサン 10 mL で洗浄後、2%ジエチルエーテル/ n -ヘキサン溶液で 2 mL ずつフラクションを採取した。各フラクションを窒素気流下にて緩やかに濃縮乾固し、100 ng/mL 内部標準溶液

0.3 mL で溶解したものを試験溶液とし、GC/MS で分析後、回収率の算出を行った。各社の回収率は、2-DCB が 66~130%、2-TCB が 83~99% と概ね良好な結果と考えられた。しかしながら、GC/MS のマスクロマトグラムを確認すると、分析時間内に連続した妨害ピークが多く存在した。特に m/z 112 の妨害ピークが大きく、定性面で問題があった。妨害ピークの原因として、市販用の固相カラムのハウジング由来の成分が考えられた。そこで、市販の粉末状シリカゲルを用いて手製のミニカラムを作製し、市販の固相カラムとの比較を行った。

牛脂肪 0.04 g に 2-DCB 及び 2-TCB を各々 0.08 μ g 添加し、*n*-ヘキサン 1 mL で溶解したものを試料とした。これを *n*-ヘキサン 10 mL コンディショニングした手製のシリカゲルカラムに負荷し、*n*-ヘキサン 10 mL で洗浄後、2%ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン溶液 15mL を用いて 1 mL ずつフラクションを採取した。各フラクションを窒素気流下にて緩やかに濃縮し、100 ng/mL 内部標準溶液 1 mL で溶解したものを GC-MS で分析し、手製シリカゲルカラムにおける 2-アルキルシクロブタノンの溶出画分を確認し、回収率を算出した (図 6)。2-アルキルシクロブタノンは 2%ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン 8~13 mL の画分に溶出し、この範囲に添加量の全てが溶出したことを確認した。脂肪含量によってフラクションが若干前後することを加味し、手製のシリカゲルを用いた精製条件は、*n*-ヘキサン 10 mL でコンディショニング、*n*-ヘキサン溶液で負荷 (約 2 mL)、*n*-ヘキサン 10 mL 及び 2%ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン 5 mL を洗浄画分として廃棄し、2%ジエチルエーテル/*n*-ヘキサ

ン 10 mL を採取画分とした。この精製後のクロマトグラムは、市販の固相カラムと比較して、妨害ピークが減少し、良好であった (図 7)。

1-2. 室内精度管理試験

開発した 2-アルキルシクロブタノン分析法を用いて、通知試験法で示された分析法妥当性ガイドラインへの適応を室内精度管理試験により評価した。試料は非照射のハンバーグパテ及び鶏唐揚げを用いた。各試料から脂肪を抽出し、これを陰性試料とした。また、抽出した脂肪に 2-DCB 及び 2-TCB を各々 50 ng/g 添加し、陽性試料とした。陰性試料を本分析法に従って操作し、B. 8-3. に示す判定項目に従って判定した。これを 1 日 2 併行 2 日間くり返し、陰性判定結果とした。陽性試料についても、同様に分析法に従って操作し、B. 8-3. に示す判定項目に従って判定した。これを 1 日 4 併行 4 日間くり返し、陽性判定結果とした。

結果を表 3 に示した。各試料とも 4 個の陰性判定結果全てが陰性であり、16 個の陽性判定結果が全て陽性であった。全ての試料について 4 項目の判定基準を満たしたため、本分析法は試験方法として妥当であると考えられた。

1-3. 照射食品の分析

開発した分析法を用いて、照射試料を対象に 2-アルキルシクロブタノンの分析を行った。照射は大阪府立大学にて行った。試料は市販の牛肉、豚肉及び鶏唐揚げを用いた。ガンマ線の照射線量は 2 種の線量を用いて照射を行った。ラジオクロミックフィルムの吸光度より算出した 2 種の照射線量

は、各々1.0 kGy 及び2.6 kGy であった。試料はあらかじめ冷凍しておき、照射後に解凍し、フードプロセッサを用いて均一化した。その後、分析法に従って操作を行い、生成した2-アルキルシクロブタノンの定量を行った。結果を表4に示す。非照射の牛肉、豚肉及び鶏唐揚げから2-アルキルシクロブタノンは検出されなかった。また、全ての照射した牛肉、豚肉及び鶏唐揚げから2-DCB 及び2-TCB が検出された。併行数3で行った際のRSDは、1.0 kGy 照射の2-DCB の15%を除いて10%未満であり、良好な結果と考えられた。図8に標準溶液、非照射牛肉、照射牛肉のマスキロマトグラムを示す。放射線照射により生成した2-アルキルシクロブタノンは照射線量依存的に増加することが確認できた。

2. 均一性評価

照射された精度管理試料は調製後、直ちに本分析法を用いて照射試料間の均一性を評価した。18個のハンバーグパテから無作為に6試料を抽出し、1試料につき2併行で測定した。結果は表5に示した。一元配置分散分析により、各々の2-アルキルシクロブタノンの定量値から算出した分散比はF境界値を下回った。したがって、容器間に濃度の差が認められず、均一性が確認された。

3. 安定性評価

照射試料は、本分析法を用いて試験の実施期間における2-アルキルシクロブタノンの安定性を評価した。発送前と試験期間終了時に照射1試料を無作為に抽出し、6併行で測定した。結果は表6に示した。発送

前と試験期間終了時(約2.5ヶ月後)において測定値に大きな差は無く、全ての2-アルキルシクロブタノンで、90%を上回る残存率であり、変動係数の著しい変化も認められず、安定性が確認された。

4. 添加回収試験

参加機関の添加回収試験結果を表7に示した。平均回収率として67~122%であったが、概ね精度管理試験の真度の判定区間である70~120%の範囲であり、変動係数も全て16%未満、大半が10%未満であった。

5. 外部精度管理試験

参加機関の外部精度管理試験結果(表8-1、8-2)より度数分布表(図9)を作成し、またXbar-R管理図(図10、11)を作成した。これをB.8-4.評価方法の基準で判定した。各試料の評価結果を以下に示す。また、試験結果のまとめを表9に示した。

(1) 0.8 kGy 照射試料(赤色ハンバーグパテ: 図10)

2-DCBの目標値62.2 ng/gに対し、8機関の平均値は58.1 ng/gであった。Xbar管理図はC機関が適正域を外れた。R管理図はG機関が適正域を外れた。2-TCBの目標値84.3 ng/gに対し、8機関の平均値は79.7 ng/gであった。Xbar管理図は2機関が適正域を外れた。R管理図はG機関が適正域を外れた。

(2) 2.0 kGy 照射試料(青色ハンバーグパテ: 図11)

2-DCBの目標値170 ng/gに対し、8機関の平均値は161 ng/gであった。Xbar管理図は2機関が適正域を外れた。R管理図はG機関が適正域を外れた。2-TCBの目標値236

ng/g に対し、8 機関の平均値は 239 ng/g であった。Xbar 管理図は 2 機関が適正域を外れた。R 管理図は全機関が適正域内であった。

6. 照射履歴判定

参加機関の照射履歴判定結果を表 10 に示した。全ての機関で全てのピークの S/N 比は 3 以上であり、2 つのモニターイオンのピーク面積比も標準品と比較して ±20% の範囲内であった。主要イオンの判定では一部で 40% 台が見られたが、50% は「目安」とされる目標値であり、それに準ずるものとして陽性と判定された。

D. 考察

1. 2-アルキルシクロブタノン分析法の検討

2-アルキルシクロブタノン分析の基本的な操作は、脂肪抽出、脂質成分を除く精製、GC-MS 測定と 3 工程に大別される。現在厚生労働省から通知されている分析法は、脂肪抽出にソックスレー抽出法を用いるため、抽出に長時間を要すること、併行処理数がソックスレー装置に制限される等の問題点がある。さらに、精製方法として含水フロリジルを用いたオープンカラムを採用しているが、フロリジルを 550°C で 5 時間活性化したのち、水を加えて一晩放置という作製方法であるため、調製に長時間が必要であること、1 試料に必要な含水フロリジルの重量が 36 g と多量であり、併行処理数を増加させるのが困難であること等の問題点もあった。現在、他機関でも 2-アルキルシクロブタノンの分析法が検討されているが、脂肪抽出に高速溶媒抽出法 (ASE) や超臨界抽出法 (SFE) 等の方法を用いて抽出時間の

短縮及び溶媒使用量の削減を図っている。しかし、特殊な装置を用いる方法であるため、どの機関でも採用可能な方法ではなく、多検体を同時処理する精度管理試験方法には不向きであった。本研究は、上記のような分析法の問題点を解決すべく、簡便で迅速な 2-アルキルシクロブタノン分析法の構築を行った。

抽出方法は *n*-ヘキサンによる振とう抽出を採用した。あらかじめ試料を珪藻土と混合することにより、試料中の水分が吸収され、試料のヘキサンへの浸透性が高まった。この方法により脂肪抽出に要する時間は、6 検体で約 2 時間であり、ソックスレー抽出装置を用いた場合 (約 1 日) と比較して時間が大幅に短縮された。

精製方法は、脱脂とカラム精製の 2 工程で行った。脱脂にはアセトンに溶解後アセトニトリルと混合することが効果的であったが、アセトニトリル含量が増加するにつれ回収率が低下する傾向が認められたため、アセトンとアセトニトリルの比を 2:1 とする条件とした。また、試料を冷凍することによりさらに脱脂効果が高まった。カラム精製においては、当初市販の固相カラムの使用を試みたが、妨害ピークが除去しきれないため、パスツールピペットを超小型オープンカラムとして使用し、手製のシリカゲルカラムで行うこととした。手製であることの煩雑さは否定できないが、通知試験法と比較して活性化の必要性がないこと、安価であること、作成に特殊な器具が必要ないこと、容易に併行処理数を増加させることが可能であること等の利点があった。また、精製から試験液の調製に要する時間も約 6 時間であった。これはフロリジルの

活性化のみで約2日を必要とする通知法に比べて迅速かつ簡便な方法であった。

構築した分析法を用いて、通知試験法に準じて性能評価試験のための室内精度管理試験を行った。その結果、判定項目すべてを満たした(表3)。そこで、他機関についても本方法を用いて、内部精度管理試験を実施した。即ち、非照射のハンバーグパテから脂質を抽出し、抽出した脂質に対し、2-DCB及び2-TCBを添加し、回収試験を行った。添加濃度は、室内精度管理試験と同じ50 ng/gとした。その結果、表7に示すように各機関の2-DCBの平均回収率は67~103% (中央値80%)、2-TCBの平均回収率は69~122% (中央値91%)であった。また、RSDもF機関の2-DCBの15.9%を除き10%以下であり、良好な結果と考えられた。以上のことから、今回検討した2-アルキルシクロブタノン分析法は、照射食品の検知法として有用であると考えられた。

2. 照射試料の調製

今回の照射履歴検知に使用する試料として、アルキルシクロブタノン類を添加した試料を調製することは、実際の照射試料と存在形態が異なるため採用しなかった。アルキルシクロブタノン類は脂質成分中に生成する物質であり、食品の脂質含有率、組成、また照射線量によって各アルキルシクロブタノン類の生成量も異なる。ガンマ線は試料の周囲より照射されるが、ガンマ線の当たり方は必ずしも均一でなく、一般的にコバルト線源に距離が近い部位は線量が高く、中心部は低くなると考えられる。本来ならば照射履歴は定性試験であり、必ずしも定量は必要でないが、過去にアルキル

シクロブタノン類の分析で共同試験が行われたことがないこと、参加機関は分析経験が無いこと等から、本試験では照射した試料を混合し、均一な試料を調製することにした。

予備試験の結果では、フードプロセッサで細切した試料を攪拌機で混合しても、小分けした試料間のアルキルシクロブタノン類は均一でなかった。おそらくは試料の粘度が非常に高いため、攪拌機では十分に混和できなかつたと考えられた。そこで攪拌機使用後に手で細長く伸ばし、二つ折りする作業を10回以上繰り返し、最後に細長い状態で端から必要量ずつ小分けする作業を行った。これにより均一な試料が調製できた。

3. 精度管理試験

参加機関のGC/MS測定条件と精製条件を表11に、代表的なクロマトグラムを表12に示した。各機関は大きな変更をせずに提示した分析法を使用し、測定条件も入手したシリカゲルの違いや所有する機器の差異にとどまった。8機関のうち、C機関は全ての測定値が最も小さかつたため、測定に関しての問題点を聞き取り調査した。原因は不明であるが内部標準のピーク強度が日によって大きく変動する例があった。図12-4では標準品のクロマトグラムと試料のクロマトグラムで強度が大きく異なり、GC/MS測定時に何らかの問題が発生したと考えられた。さらに添加回収試験の測定時には、試料中の2-アルキルシクロブタノンが添加濃度と同じ濃度の標準品に比べて、ピーク面積値で50%前後しかなく、内部標準の面積値は70%前後であった。このため、何らか

の理由で操作上の回収率が実際は50%であるところ、内部標準のピーク強度の変動で70%になった可能性が示唆された。外部精度管理試料測定時では、内部標準のピーク強度変化は見られなかったため、低い回収率での結果が得られたと考えられた。他に他機関と異なる点は、測定機器にGC/MS/MSを使用していたことがあり、タンデム型のMS/MSはイオン源から検出器までがシングル四重極のMSよりも距離が長く、SIM測定を行った場合は感度的に不利であることが要因と考えられた。

G機関はXbar管理図において3項目で最大値であり、R管理図においては常に最大値であり、また添加回収試験結果も最大値であった。度数分布表においては2-TCBで極端に右端に離れて位置し、測定値がかさ上げされる傾向とそれが不安定である傾向が見られた。その要因として非照射試料でのブランクピークが報告されており、これにより定量値がかさ上げされた可能性が高かった。しかし中央値との差が試料によって大きく異なるため、それ以外に何か別の要因があると考えられた。G機関が他機関と大きく異なる点は、大量注入に対応した仕様のGC/MSを使用していること、注入口の昇温を行っていることであった。さらに聞き取り調査の結果、ヘキサン抽出液を濃縮した残渣重量が5併行間で差が大きく、複数の担当者で試験を行っていたため、濃縮度合いに差が出たと判断した。そこで重量の重い試料のみ乾燥器に入れる時間を延長して、残渣重量が近い値になるよう作業したと判明した。これらのうちいずれが明確な原因とは断定できないが、脂肪重量を変化させることは、脂肪当たり濃度の算出に

大いに関わることであるため、少なくとも範囲が大きくなる原因であり、過度の加温による重量減少は濃度増加の要因と推察された。

照射履歴の判定については、全機関が誤回答なく照射された試料を陽性、非照射の試料を陰性と判定した。判定項目の主要イオン比については「50%を目安とする」となっており、機械的に50%で判定せず、50%に近い値をもって陽性と判定された。赤色ハンバーグパテは約0.8 kGy、青色ハンバーグパテは約2 kGyの照射であり、一般的に肉類で効果のある照射量の範囲であった。これらが問題なく判定されたことは、照射履歴の検知という観点では良好な結果であったと言える。

E. 結論

今回提示した2-アルキルシクロブタノンの分析法は通知試験法よりも簡便であり、全機関が初めて行う試験でありながら、試料と標準品を受領してから結果を報告するまで約2.5ヶ月という短期間で使用できたことから、汎用性が高く有用であると考えられた。外部精度管理試験は、Xbar-R管理図では一部管理限界を超える報告値があったが、原因がある程度予測されるものもあり、試験法自体に問題があるとは考え難かった。本来の照射履歴検知は定性が最重要であり、未知試料3種の組合せで、全機関が誤回答なく判定できたことから、全体として良好な結果が得られたと考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1) 北川陽子、起橋雅浩、中山裕紀子、中辻直人、小阪田正和、柿本葉、福井直樹、高取聡、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所)、古田雅一(大阪府立大学 地域連携研究機構・放射線研究センター): アルキルシクロブタノンを経験とした照射食品の簡易検知法の検討

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

表1. 脂肪抽出方法および抽出溶媒の検討

| 条件 | A | | B | | C | |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
| 抽出方法 | 手振り (1分) | | ホモジナイザー (1分) | | ホモジナイザー (1分) | |
| 抽出溶媒 | <i>n</i> -ヘキサン | | <i>n</i> -ヘキサン | | 20%ジエチル エーテル / <i>n</i> -ヘキサン | |
| | 抽出物 重量 (g) | 累積 抽出率 (%) | 抽出物 重量 (g) | 累積 抽出率 (%) | 抽出物 重量 (g) | 累積 抽出率 (%) |
| 1回目 | 0.50 | 73 | 0.55 | 81 | 0.50 | 74 |
| 2回目 | 0.14 | 94 | 0.11 | 97 | 0.14 | 94 |
| 3回目 | 0.04 | 100 | 0.02 | 100 | 0.03 | 99 |
| 4回目 | 0.00 | 100 | 0.00 | 100 | 0.01 | 100 |
| 合計 | 0.68 | 100 | 0.68 | 100 | 0.68 | 100 |

表2. 脱脂条件の検討

| 脱脂条件 | A | B | C | D | E | F | G | |
|-----------------|-------|------|------|------|------|-----|----|----|
| アセトン (mL) | 3 | 2.5 | 2 | 1.5 | 1 | 0.5 | 0 | |
| アセトニトリル (mL) | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | |
| 脱脂後残さ重量 (g) | 0.12 | 0.09 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0 | |
| 回収率(%) | 2-DCB | 86 | 88 | 88 | 88 | 84 | 81 | 78 |
| | 2-TCB | 80 | 81 | 78 | 74 | 81 | 63 | 61 |

表3. 2-アルキルシクロブタノン簡易分析法の室内精度管理試験結果

| 食品 | 2-アルキルシクロブタノン | 添加 | 試行数 | 判定項目 ^a | | | | | 判定 |
|---------|---------------|----|-----|-------------------|---------|----------------|------------------|-------------------------------|----|
| | | | | (1) S/N比 | | (2) ピーク面積比 (%) | (3) 主要イオンの割合 (%) | (4) 2-アルキルシクロブタノン濃度 (ng/g 脂肪) | |
| | | | | m/z 98 | m/z 112 | | | | |
| ハンバーグパテ | 2-DCB | 陰性 | 4 | - | - | - | - | - | 陰性 |
| | | 陽性 | 16 | 24~44 | 4~6 | -6~+11 | 61~100 | 31~46 | 陽性 |
| | 2-TCB | 陰性 | 4 | - | - | - | - | - | 陰性 |
| | | 陽性 | 16 | 16~61 | 5~19 | -1~+1 | 72~80 | 31~42 | 陽性 |
| 鶏唐揚げ | 2-DCB | 陰性 | 4 | - | - | - | - | - | 陰性 |
| | | 陽性 | 16 | 5~48 | 3~7 | -5~+9 | 68~100 | 32~52 | 陽性 |
| | 2-TCB | 陰性 | 4 | - | - | - | - | - | 陰性 |
| | | 陽性 | 16 | 7~80 | 4~24 | -4~+1 | 63~84 | 34~41 | 陽性 |

a : 判定項目詳細

- (1) 標準溶液と同じ保持時間に、 m/z 98及び m/z 112にS/N比3以上のピークを認める
- (2) m/z 98及び m/z 112で観測されるピーク面積の比は、 m/z 98において近似した面積を与える検量線用標準溶液ピークから得られる m/z 98及び m/z 112のピーク面積比の±20%以内である。
- (3) 保持時間付近で m/z 95から m/z 115の範囲でスキャン測定を行うとき、 m/z 98及び m/z 112が主要イオンである。
- (4) 上記1から3の項目を満たした場合の定量値が検量線用標準溶液のS/N比3から求めた濃度(2-DCB 0.127 ng/g 脂肪, 2-TCB 0.206 ng/g 脂肪)以上である。

表4. 照射食品の2-アルキルシクロブタノン分析結果

| | 2-DCB | | | 2-TCB | | |
|------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|
| | 非照射 | 照射 | | 非照射 | 照射 | |
| | | 1.0 kGy | 2.6 kGy | | 1.0 kGy | 2.6 kGy |
| 牛肉 | 検出せず | 86(15) | 243(9) | 検出せず | 65(8) | 185(7) |
| 豚肉 | 検出せず | 50(9) | 138(1) | 検出せず | 139(8) | 361(6) |
| 鶏唐揚げ | 検出せず | 127(5) | 385(2) | 検出せず | 48(2) | 155(2) |

ng/g (RSD(%))

試行数3

表5. 外部精度管理試料の均一性確認結果

| 化合物名 | 条件 | 濃度 (ng/g) | | | | | | N | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 (%) | 平方和 | 自由度 | 分散 | 分散比 | P-値 | F境界値 |
|-----------------------|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---------------|----------|-----------------|--------|-----|-------|-------|-------|-------|
| | | 容器1 | 容器2 | 容器3 | 容器4 | 容器5 | 容器6 | | | | | 上段:容器間 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 下段:容器内 | | | | | |
| 赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 試行1 | 80.2 | 73.9 | 66.6 | 69.2 | 70.3 | 71.1 | 6 | 71.9 | 4.7 | 6.6 | 31.6 | 5 | 6.3 | 0.224 | 0.939 | 4.387 |
| | 試行2 | 63.0 | 69.2 | 68.8 | 65.9 | 69.1 | 69.3 | 6 | 67.6 | 2.6 | 3.8 | 168.9 | 6 | 28.2 | | | |
| 2-TCB | 試行1 | 94.2 | 86.9 | 86.0 | 85.0 | 88.4 | 86.1 | 6 | 87.8 | 3.3 | 3.8 | 12.1 | 5 | 2.4 | 0.060 | 0.996 | 4.387 |
| | 試行2 | 73.1 | 83.0 | 86.6 | 87.5 | 84.6 | 84.9 | 6 | 83.3 | 5.2 | 6.3 | 241.3 | 6 | 40.2 | | | |
| 青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 試行1 | 254.3 | 262.8 | 263.0 | 263.1 | 244.9 | 258.3 | 6 | 257.7 | 7.2 | 2.8 | 529.5 | 5 | 105.9 | 3.040 | 0.104 | 4.387 |
| | 試行2 | 258.5 | 254.6 | 254.2 | 252.7 | 239.7 | 269.2 | 6 | 254.8 | 9.5 | 3.7 | 209.0 | 6 | 34.8 | | | |
| 2-TCB | 試行1 | 285.7 | 298.6 | 299.0 | 291.2 | 291.2 | 296.0 | 6 | 293.6 | 5.2 | 1.8 | 209.2 | 5 | 41.9 | 0.705 | 0.641 | 4.387 |
| | 試行2 | 303.3 | 287.9 | 288.4 | 292.4 | 281.8 | 305.3 | 6 | 293.2 | 9.3 | 3.2 | 356.2 | 6 | 59.4 | | | |

表6. 外部精度管理試料の安定性試験結果

赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射)

| 化合物名 | 条件 | 濃度 (ng/g) | | | | | |
|-------|-----|-----------|------|------|------|------|------|
| | | 試行1 | 試行2 | 試行3 | 試行4 | 試行5 | 試行6 |
| 2-DCB | 発送前 | 58.8 | 61.7 | 67.8 | 56.1 | 66.6 | 62.7 |
| | 終了時 | 57.2 | 59.3 | 67.7 | 68.9 | 68.3 | 65.4 |
| 2-TCB | 発送前 | 87.0 | 88.9 | 98.6 | 85.3 | 86.0 | 91.8 |
| | 終了時 | 95.7 | 92.8 | 98.2 | 97.9 | 98.5 | 98.1 |

| 化合物名 | 条件 | N | 平均値 (ng/g) | 標準偏差 | 変動係数 (%) | 残存率 (%) |
|-------|-----|---|------------|------|----------|---------|
| 2-DCB | 発送前 | 6 | 62.3 | 4.5 | 7.2 | 103.5 |
| | 終了時 | 6 | 64.5 | 5.0 | 7.8 | |
| 2-TCB | 発送前 | 6 | 89.6 | 5.0 | 5.6 | 108.1 |
| | 終了時 | 6 | 96.9 | 2.2 | 2.3 | |

青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射)

| 化合物名 | 条件 | 濃度 (ng/g) | | | | | |
|-------|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 試行1 | 試行2 | 試行3 | 試行4 | 試行5 | 試行6 |
| 2-DCB | 発送前 | 164.3 | 173.9 | 165.4 | 168.6 | 161.1 | 151.5 |
| | 終了時 | 138.7 | 153.5 | 142.6 | 147.0 | 152.5 | 165.2 |
| 2-TCB | 発送前 | 257.1 | 266.3 | 269.3 | 266.5 | 268.5 | 268.8 |
| | 終了時 | 248.3 | 259.8 | 255.8 | 254.9 | 272.2 | 285.2 |

| 化合物名 | 条件 | N | 平均値 (ng/g) | 標準偏差 | 変動係数 (%) | 残存率 (%) |
|-------|-----|---|------------|------|----------|---------|
| 2-DCB | 発送前 | 6 | 164.1 | 7.6 | 4.6 | 91.3 |
| | 終了時 | 6 | 149.9 | 9.4 | 6.3 | |
| 2-TCB | 発送前 | 6 | 266.1 | 4.6 | 1.7 | 98.7 |
| | 終了時 | 6 | 262.7 | 13.6 | 5.2 | |

表7. 添加回收試驗結果

| 化合物名 | 回收率 | | | | | 平均值 (%) | 標準 偏差 | 變動 係數 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 機關：A | | | | | | | | |
| 2-DCB | 98 | 98 | 92 | 99 | 98 | 97 | 2.7 | 2.8 |
| 2-TCB | 86 | 88 | 87 | 85 | 87 | 87 | 1.1 | 1.3 |
| 機關：B | | | | | | | | |
| 2-DCB | 66 | 69 | 66 | 68 | 65 | 67 | 1.8 | 2.7 |
| 2-TCB | 69 | 69 | 68 | 71 | 69 | 69 | 1.2 | 1.7 |
| 機關：C | | | | | | | | |
| 2-DCB | 72 | 71 | 65 | 75 | 69 | 70 | 3.5 | 5.0 |
| 2-TCB | 70 | 68 | 70 | 73 | 72 | 71 | 1.7 | 2.4 |
| 機關：D | | | | | | | | |
| 2-DCB | 80 | 89 | 76 | 89 | 74 | 81 | 7.0 | 8.5 |
| 2-TCB | 97 | 103 | 98 | 98 | 99 | 99 | 2.1 | 2.1 |
| 機關：E | | | | | | | | |
| 2-DCB | 86 | 70 | 73 | 83 | 79 | 78 | 6.6 | 8.5 |
| 2-TCB | 85 | 79 | 80 | 89 | 87 | 84 | 4.1 | 4.9 |
| 機關：F | | | | | | | | |
| 2-DCB | 74 | 75 | 101 | 71 | 73 | 79 | 12.5 | 15.9 |
| 2-TCB | 84 | 91 | 92 | 103 | 103 | 95 | 8.2 | 8.6 |
| 機關：G | | | | | | | | |
| 2-DCB | 88 | 104 | 98 | 116 | 108 | 103 | 10.5 | 10.3 |
| 2-TCB | 110 | 124 | 112 | 134 | 128 | 122 | 10.3 | 8.5 |
| 機關：H | | | | | | | | |
| 2-DCB | 85 | 87 | 89 | 84 | 80 | 85 | 3.3 | 3.8 |
| 2-TCB | 103 | 101 | 103 | 101 | 100 | 102 | 1.3 | 1.3 |

表8-1. 外部精度管理試験結果

機関：A

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 45 | 50 | 49 | 48 | 48 | 48 | 1.8 | 3.8 | 50 | 45 |
| 2-TCB | 60 | 64 | 63 | 63 | 64 | 63 | 1.8 | 2.8 | 64 | 60 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 165 | 165 | 166 | 184 | 186 | 173 | 10.8 | 6.2 | 186 | 165 |
| 2-TCB | 216 | 218 | 214 | 232 | 238 | 224 | 10.7 | 4.8 | 238 | 214 |

機関：B

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 71 | 72 | 66 | 71 | 73 | 71 | 2.8 | 3.9 | 73 | 66 |
| 2-TCB | 83 | 86 | 79 | 89 | 87 | 85 | 3.7 | 4.4 | 89 | 79 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 196 | 194 | 199 | 198 | 199 | 197 | 1.8 | 0.9 | 199 | 194 |
| 2-TCB | 252 | 252 | 256 | 250 | 251 | 252 | 2.4 | 1.0 | 256 | 250 |

機関：C

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 32 | 26 | 32 | 34 | 35 | 32 | 3.3 | 10.4 | 35 | 26 |
| 2-TCB | 39 | 31 | 39 | 43 | 42 | 39 | 4.8 | 12.4 | 43 | 31 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 92 | 96 | 97 | 100 | 100 | 97 | 3.4 | 3.5 | 100 | 92 |
| 2-TCB | 137 | 140 | 135 | 139 | 142 | 139 | 2.6 | 1.9 | 142 | 135 |

機関：D

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 58 | 59 | 65 | 59 | 53 | 59 | 4.0 | 6.8 | 65 | 53 |
| 2-TCB | 82 | 85 | 90 | 89 | 74 | 84 | 6.2 | 7.4 | 90 | 74 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 184 | 195 | 186 | 197 | 188 | 190 | 5.7 | 3.0 | 197 | 184 |
| 2-TCB | 251 | 285 | 254 | 272 | 258 | 264 | 14.2 | 5.4 | 285 | 251 |

表8-2. 外部精度管理試験結果

機関：E

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 61 | 62 | 62 | 68 | 62 | 63 | 2.9 | 4.6 | 68 | 61 |
| 2-TCB | 86 | 88 | 93 | 91 | 88 | 89 | 2.7 | 3.0 | 93 | 86 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 97 | 105 | 117 | 127 | 95 | 108 | 13.6 | 12.6 | 127 | 95 |
| 2-TCB | 160 | 208 | 212 | 188 | 192 | 192 | 20.5 | 10.7 | 212 | 160 |

機関：F

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 68 | 53 | 56 | 63 | 67 | 61 | 6.7 | 11.0 | 68 | 53 |
| 2-TCB | 73 | 72 | 77 | 85 | 89 | 79 | 7.4 | 9.3 | 89 | 72 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 165 | 159 | 169 | 180 | 158 | 166 | 8.9 | 5.4 | 180 | 158 |
| 2-TCB | 232 | 229 | 243 | 255 | 226 | 237 | 11.9 | 5.0 | 255 | 226 |

機関：G

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 57 | 66 | 69 | 79 | 66 | 67 | 7.9 | 11.7 | 79 | 57 |
| 2-TCB | 85 | 109 | 114 | 127 | 111 | 109 | 15.2 | 14.0 | 127 | 85 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 209 | 221 | 209 | 168 | 192 | 200 | 20.6 | 10.3 | 221 | 168 |
| 2-TCB | 396 | 388 | 361 | 340 | 365 | 370 | 22.4 | 6.1 | 396 | 340 |

機関：H

| 化合物名 | 測定値 | | | | | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----------|----------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | |
| 試料：赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 64 | 63 | 68 | 63 | 63 | 64 | 2.0 | 3.1 | 68 | 63 |
| 2-TCB | 91 | 89 | 95 | 90 | 89 | 91 | 2.3 | 2.6 | 95 | 89 |
| 試料：黄色ハンバーグパテ (非照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 2-TCB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - |
| 試料：青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | | | |
| 2-DCB | 158 | 164 | 155 | 166 | 142 | 157 | 9.5 | 6.0 | 166 | 142 |
| 2-TCB | 228 | 247 | 226 | 249 | 226 | 235 | 11.7 | 5.0 | 249 | 226 |

表9. 外部精度管理試験まとめ

| 赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----------|----------|------|------|------|----|---|
| 2-DCB | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 | 範囲 | 判定 | |
| | | | | | | | X | R |
| A | 47.9 | 2 | 4 | 49.5 | 44.8 | 4.7 | | |
| B | 70.6 | 3 | 4 | 73.1 | 65.8 | 7.2 | | |
| C | 31.7 | 3 | 10 | 34.7 | 26.2 | 8.5 | × | |
| D | 58.9 | 4 | 7 | 64.7 | 53.4 | 11.3 | | |
| E | 63.1 | 3 | 5 | 68.3 | 61.3 | 7.0 | | |
| F | 61.2 | 7 | 11 | 68.2 | 52.7 | 15.5 | | |
| G | 67.4 | 8 | 12 | 79.0 | 57.0 | 22.0 | | × |
| H | 64.1 | 2 | 3 | 67.5 | 62.6 | 4.9 | | |
| 総合 | 58.1 | 13 | 22 | 79.0 | 26.2 | 10.1 | | |

| | | | | | | | |
|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| 中央値 | 62.2 | X上限 | 74.6 | X下限 | 43.5 | R上限 | 21.4 |
|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|

| 赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----------|----------|------|------|------|----|---|
| 2-TCB | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 | 範囲 | 判定 | |
| | | | | | | | X | R |
| A | 62.6 | 2 | 3 | 64.2 | 59.7 | 4.5 | | |
| B | 84.6 | 4 | 4 | 88.6 | 79.2 | 9.4 | | |
| C | 38.5 | 5 | 12 | 42.5 | 30.6 | 11.9 | × | |
| D | 83.9 | 6 | 7 | 89.6 | 74.4 | 15.2 | | |
| E | 89.1 | 3 | 3 | 92.7 | 85.8 | 6.9 | | |
| F | 79.2 | 7 | 9 | 88.9 | 72.1 | 16.8 | | |
| G | 109 | 15 | 14 | 127 | 85.0 | 42.0 | × | × |
| H | 90.7 | 2 | 3 | 94.5 | 88.7 | 5.8 | | |
| 総合 | 79.7 | 21 | 26 | 127 | 30.6 | 14.1 | | |

| | | | | | | | |
|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|
| 中央値 | 84.3 | X上限 | 101 | X下限 | 59.0 | R上限 | 29.7 |
|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|

| 青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----------|----------|-----|------|------|----|---|
| 2-DCB | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 | 範囲 | 判定 | |
| | | | | | | | X | R |
| A | 173 | 11 | 6 | 186 | 165 | 21.0 | | |
| B | 197 | 2 | 1 | 199 | 194 | 4.3 | | |
| C | 97.0 | 3 | 4 | 100 | 91.8 | 8.4 | × | |
| D | 190 | 6 | 3 | 197 | 184 | 13.0 | | |
| E | 108 | 14 | 13 | 127 | 94.7 | 32.3 | × | |
| F | 166 | 9 | 5 | 180 | 158 | 22.0 | | |
| G | 200 | 21 | 10 | 221 | 168 | 53.0 | | × |
| H | 157 | 9 | 6 | 166 | 142 | 24.0 | | |
| 総合 | 161 | 39 | 24 | 221 | 91.8 | 22.3 | | |

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 中央値 | 170 | X上限 | 204 | X下限 | 119 | R上限 | 47.1 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|

| 青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----------|----------|-----|-----|------|----|---|
| 2-TCB | 平均値 (ng/g) | 標準 偏差 | 変動 係数 | 最大値 | 最小値 | 範囲 | 判定 | |
| | | | | | | | X | R |
| A | 224 | 11 | 5 | 238 | 214 | 24.0 | | |
| B | 252 | 2 | 1 | 256 | 250 | 6.5 | | |
| C | 139 | 3 | 2 | 142 | 135 | 7.0 | × | |
| D | 264 | 14 | 5 | 285 | 251 | 34.0 | | |
| E | 192 | 20 | 11 | 212 | 160 | 51.7 | | |
| F | 237 | 12 | 5 | 255 | 226 | 29.0 | | |
| G | 370 | 22 | 6 | 396 | 340 | 56.0 | × | |
| H | 235 | 12 | 5 | 249 | 226 | 23.0 | | |
| 総合 | 239 | 66 | 28 | 396 | 135 | 28.9 | | |

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 中央値 | 236 | X上限 | 283 | X下限 | 165 | R上限 | 61.1 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|

表10. 照射履歴の判定結果

| 研究機関 | | A | B | C | D | E | F | G | H | |
|-----------------------|-------|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 赤色ハンバーグパテ (0.8 kGy照射) | 2-DCB | S/N 比 98 | 9.7 | 154 | 4.4 | 162 | 25 | 5.21 | 176.4 | 182 |
| | | S/N 比 112 | 5.8 | 100 | 8.5 | 160 | 16 | 3.78 | 10.8 | 18.6 |
| | | ピーク面積比 | 0.94 | 0.94 | 1.03 | 0.97 | 1.16 | 0.87 | 0.94 | 0.82 |
| | | 主要イオン% | 48.5 | 91 | 73.7 | 66.6 | >50% | 100 | 76.5 | 51.8 |
| | | 判定 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 |
| | 2-TCB | S/N 比 98 | 14 | 239 | 7.1 | 178 | 15 | 7.18 | 198.9 | 725 |
| | | S/N 比 112 | 8.9 | 131 | 14.7 | 83 | 13.9 | 5.59 | 15.1 | 226 |
| | | ピーク面積比 | 1.00 | 0.98 | 1.06 | 1.01 | 1.14 | 0.89 | 1.16 | 1.02 |
| | | 主要イオン% | 52.3 | 70 | 72.6 | 61.8 | >50% | 86.6 | 80.6 | 46.9 |
| | | 判定 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 |

| 研究機関 | | A | B | C | D | E | F | G | H | |
|-----------------------|-------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 青色ハンバーグパテ (2.0 kGy照射) | 2-DCB | S/N 比 98 | 91 | 387 | 23.7 | 119 | 110 | 150 | 53 | 437 |
| | | S/N 比 112 | 70 | 272 | 42 | 214 | 74 | 69.3 | 36.7 | 42.3 |
| | | ピーク面積比 | 0.99 | 0.94 | 0.85 | 1.02 | 1.18 | 0.90 | 1.06 | 0.89 |
| | | 主要イオン% | 62.4 | 82 | 68.4 | 65 | >50% | 91.4 | 63.5 | 64 |
| | | 判定 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 |
| | 2-TCB | S/N 比 98 | 130 | 481 | 37.8 | 159 | 70 | 236 | 93.3 | 491 |
| | | S/N 比 112 | 100 | 264 | 76.8 | 219 | 44 | 118 | 68.8 | 423 |
| | | ピーク面積比 | 0.99 | 0.98 | 1.06 | 1.03 | 1.10 | 0.87 | 1.05 | 1.03 |
| | | 主要イオン% | 64.7 | 71 | 70.9 | 68.6 | >50% | 74.8 | 58.1 | 58.5 |
| | | 判定 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 | 陽性 |