

食安発第0630002号

平成21年6月30日

各検疫所長 殿

医薬食品局食品安全部長

(公印省略)

放射線照射された食品の検知法について

標記については、平成19年7月6日付け食安発第0706002号（最終改正：平成20年12月11日付け食安発第1211002号）により通知し検知法を示したところであるが、今般、試験可能な食品を追加する等、別添に示す検知法に改めることとしたので、御了知の上、適切な運用を図られるようお願いする。

放射線照射された食品の検知法 (TL 試験法)

1. 対象食品

農産物(香辛料、野菜類、果実類及び茶等)¹⁾

2. 装置

熱ルミネセンス測定装置

超音波浴(容量 3.3L 程度で出力およそ 100W 以上、周波数 40kHz の性能を持つもの)

恒温槽(50±1°Cで調節できるもの)

遠心分離器

遠沈管攪拌器

セミ・マイクロ天秤(0.01mg 程度まで測定可能なもの)

台秤(200g から 0.5g まで秤量可能なもの)

除電器(秤量するものの静電気を除去するためのもの)²⁾

3. 試薬・試液など

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($\text{Na}_6[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$) 250gを水 150mL に溶かす。

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。

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。

アセトン:試薬特級

蒸留水又はイオン交換水

鉍物分離用ナイロンメッシュ:目開き 125 μm

試料皿³⁾:底面が TL 測定装置の加熱板に密着するステンレス製のもの(内径:6mm、高さ:約 2mm、重さ:107mg±10%、底の厚さ:0.193~0.200mm)。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。

4. 試料の調製⁴⁾

a. 抽出法(鉍物の分離)

(1)粒状又はそれより大きい検体の場合⁵⁾

検体約 100g(SLW、g)を 300~1000mL のビーカーに入れ、検体が十分浸る程度の水 200~500mLを加え、超音波浴内で15分間処理する。超音波処理後の懸濁液をナイロンメッシュ⁶⁾で濾過し、別の 500~1000mL ビーカーで濾液を受ける。次いで、ナイロンメッシュ上の残渣を蒸留水で洗い、洗液を濾液と合わせる。ナイロンメッシュ上の残渣を廃棄した後、超音波処理を行ったビーカーの器壁に残った付着物を蒸留水で流しながら、ナイロンメッシュで濾過し、さらにナイロンメッシュ上の残渣を蒸留水でよく洗い、先に得た濾液及び洗液に合わせる。合わせた液を 15 分間静置し、上澄みをデカンテーション⁷⁾で捨て、沈殿物を残す。デカンテーション後の沈殿物を 50mL の遠沈管に移し⁸⁾、1000G で 2 分間遠心分離する。上清を捨て、15mL の遠沈管に沈殿物を移し、さらに 1000G で 2 分間遠心分離した後、可能な限り上清を捨て、沈殿物を残す。次いで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液 5mL を加え、懸濁させた後、1000G で 2 分間遠心分離する。上清を捨て、残った沈殿物を粗試料とする。

(2) 粉末検体の場合

検体約 2~5g (SLW, g) を 50mL の遠沈管に採り、ポリタングステン酸ナトリウム溶液 15~30mL を加えて軽く攪拌し、溶液中に均一に懸濁させる。さらにポリタングステン酸ナトリウム溶液を加えて、次の遠心操作で用いる他の遠心管とのバランスを取った後、超音波浴を用いて 5 分間処理する。1000G で 2 分間遠心分離した後、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、これを 15mL の遠沈管に移す。沈殿物を取り除いた 50mL 遠沈管の残渣にポリタングステン酸ナトリウム溶液 5~10mL を加えて、浮上物を均一に懸濁させ、さらにポリタングステン酸ナトリウム溶液を加えて、次の遠心操作で用いる他の遠心管とのバランスを取った後、超音波浴内で 5 分間処理する。超音波処理した遠心管を前と同様に遠心分離した後、その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 の遠沈管中の懸濁液に合わせる。この懸濁液を 1000G で 2 分間遠心分離する。遠心分離した後、上清をスポイトで取り除く。遠沈管の器壁を洗うように蒸留水 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、上層の水を除く。次いで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液をスポイトで除き、沈殿物を残す⁹⁾。

総量およそ 2mg の沈殿物が得られるまで、(2) の操作を繰り返し¹⁰⁾¹¹⁾、得られた沈殿物を粗試料とする。

b. 粗試料の洗浄

粗試料にポリタングステン酸ナトリウム溶液 2~5mL を加え、攪拌し、懸濁させた後、1000G で 2 分間遠心分離する。ポリタングステン酸ナトリウム溶液をスポイトで除去し、沈殿物を残す⁹⁾。次いで、蒸留水数 mL を加え、攪拌した後、さらに蒸留水を加え 10mL にする。これを 1000G で 2 分間遠心分離した後、デカンテーションまたはピペットで水を除く。この洗浄操作を再度繰り返す。

c. 炭酸塩の除去と洗浄

蒸留水で洗浄した粗試料に 1mol/L 塩酸 2mL を加え、攪拌した後、15~20 分間静置する。1mol/L アンモニア水約 2mL を加え、攪拌して中和した¹²⁾後、蒸留水を加えて 10mL にする。1000G で 2 分間遠心分離した後、上清を捨て、沈殿物を残す。蒸留水数 mL を加え、沈殿物を懸濁し、さらに蒸留水を加え 10mL にする。1000G で 2 分間遠心分離した後、上清を捨て、沈殿物を残す。さらに、蒸留水による洗浄操作を再度繰り返す。

d. 水分の除去

沈殿物をアセトン 3~5mL に懸濁¹³⁾し、1000G で 2 分間遠心分離した後、パスツールピペットを用いてアセトンを除く。再度アセトン 3~5mL を加え、この操作を繰り返す¹⁴⁾。アセトン洗浄した沈殿物をデン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。なお、このとき沈殿物を入れた容器の外壁等に埃などが付着しないように清浄なワイパーなどで拭き取り、乾燥用の容器にこれを収納すること。乾燥後の沈殿物を試料とする。

5. アニール¹⁵⁾

試料を遠沈管に入れ、50°C に保った恒温槽に入れ連続して 16 時間加熱する。アニールをした後、試料の重量 (EW, mg) を測定する。なお、保存するときは、遮光した容器に入れ、15°C 以下で冷蔵保存する。

6. 測定試料皿への鉍物の搭載

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。遠沈管中のアニール後の試料に 0.2~0.5mL のアセトンを加え、懸濁し、必要に応じて 1000G で 2 分間遠心分離した後、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¹⁶⁾で、遠沈管の底のわずか上から沈殿した鉍物を吸い上げ、その鉍物がピペットの先端に沈下し、集まるのを待って試料皿に1~2滴落とす。試料皿には1mg程度の鉍物を載せることとし¹⁷⁾、少ないようであれば、再度沈殿した鉍物を吸い上げ、滴下を行う。

アセトンが揮発した後、鉍物を載せた試料皿の重量(G'1W、mg)を測定する。これを分析試料とする¹⁸⁾。

7. 熱ルミネセンス(TL)測定

a. 第一発光の測定

熱ルミネセンス測定装置の加熱板に分析試料を載せた試料皿を置き、以下の測定条件で発光を測定する。この発光量を Glow1 (G'1、nC)とする。この発光曲線から発光極大の温度(T1、℃)を記録する。さらに、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) をバックグランドとする。TL 測定後、試料を載せた試料皿の重量を測定する(B1W、mg)。

測定条件¹⁹⁾

試料室雰囲気:窒素ガス(G3)、流量:2L/分

昇温:開始温度 70℃、終了温度 490℃

昇温速度:6℃/秒

b. 標準線量の照射

試料を試料皿ごとに試料が飛散しない容器²⁰⁾に梱包して、所定の標準線量を照射できる機関²¹⁾に 15℃以下で送付する。当該機関において、標準線量の照射として、1回目の測定が終わった分析試料に放射線(吸収線量:1kGy)²²⁾を照射する。当該機関からの返送も 15℃以下で行い、標準線量が照射された試料を受領した後、試料を載せた試料皿の重量(G'2W、mg)を測定する。

c. アニーリング

標準線量を照射した後、遮光して、照射施設あるいは検査機関のいずれかにおいて 50℃に保った恒温槽に入れ、連続して 16 時間加熱してアニーリングを行う。なお、アニーリングは、放射線照射後可及的に速やかに行うこととし、検査機関ごとに放射線照射からアニーリングまでの時間を一定にすることが望ましい。

d. 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、第一発光の測定と同じ条件で発光を測定する。この発光量を Glow2 (G'2、nC)とする。この発光曲線から発光極大の温度(T2、℃)を記録する。さらに、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 B2(nC)をバックグランドとする。TL 測定後、試料を載せた試料皿の重量を測定する(B2W、mg)²³⁾。この測定は標準線量照射後1週間以内を目途に実行する。

e. TL 発光比の計算

次の式により、TL発光比を計算する。

$$\text{TL 発光比} = G1/G2$$

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

$$G2 = (G'2 - B2) / (B2W - DW) \quad (\text{nC/mg})$$

8. 評価方法

1つの検体から2つ以上の試料を用いて測定を行い、1つ以上の試料において以下の両基準に該当する場合、放射線照射されているものと判断する²⁴⁾。

これ以外の場合は、放射線照射されているものと確定できない。

- a. 第一発光曲線の発光極大温度(T1)が所定の標準物質を用いて定めた温度(X°C)以下であること。ただし、Xは、0.5Gyの放射線を照射したTLD100あるいは同等の物質を試料皿に入れ、試料測定と同じ条件下で10回測定した時の発光極大の温度の平均値から求める²⁵⁾。
- b. TL 発光比が 0.10 以上であること。

注

- 1) 本検知法は鉍物が分離できる場合に適用可能であり、例えば厚生労働科学研究事業において、黒胡椒、ウコン、オレガノ、パプリカ、赤唐辛子、フェネグreek、クミン、セロリシード、オールスパイス、黒胡麻、コリアンダー、生姜、カシア、パセリシード、ローレル、わさび、シナモン、ニンニク、ガジュツ、白胡椒、アニスシード、クローブ、スターアニス、セージ、タイム、タラゴン、フェンネル、ミント、マジョラム、えんどう豆*、しいたけ、だいこん、ケール*、マカ*、大麦若葉*、白菜*、野沢菜*、小松菜*、シソ*、にら*、キャベツ*、ごぼう*、たまねぎ、ねぎ、ほうれんそう、レタス⁺、れんこん⁺、りんご*、いちご*、ウーロン茶、プーアル茶、麦茶及びドクダミ茶(*乾燥のみ、+生鮮のみ)から試験に必要な量の鉍物が得られることが確認されている。ただし、検体の状態によっては本検知法が適用できない場合もある。
- 2) 帯電板の大きさ:150mmx150mm、静電容量:20pF 程度、有効範囲:距離 300mm 及び幅 400mm、使用方法:放電針の前 300mm 位の所に、天秤などを置き 1 分 30 秒以上静置する。
- 3) 現在、試料皿は次の仕様のもので入手可能である。
重量:105.91~108.11mg、厚さ:0.193~0.200mm
- 4) 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、他の素材の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。
- 5) 検体は原則として有姿のまま操作を行うものとするが、必要に応じ切断等することができる。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検体量を減らすことができる。例えば、セロリシードでは 10gで測定が可能であり、生鮮野菜では皮・葉・根に多く付着している場合がある。
- 6) ナイロンメッシュは試料ごとに毎回取り替える。
- 7) デカンテーションするときはビーカーをゆっくりと傾け、徐々に水を捨てる。沈殿物が舞い上がるので、途中で止めずに上清を捨てる。
- 8) ビーカーに沈殿物が残るので、遠沈管の上でビーカーを傾けて蒸留水で洗い流す。一度で集めきれないときは、遠心分離時、上澄みを捨て、残りの沈殿物を集める。
- 9) 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る。
- 10) 操作を繰り返す場合は、同じ袋からサンプリングする。
- 11) 10g 以上の試料が必要と予想されるときは、(1)粒状検体の場合の方法を行うことを考慮する。
- 12) pH 試験紙を用いて中性であることを確認する。
- 13) 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、蒸留水による洗浄を数回行ってからアセトンによる水分の除去の操作を行う。
- 14) 対象食品がターメリック、パプリカの場合は、鉍物に色素が付着しているので、アセトン溶液の着色がなくなるまで、アセトンを用いたd. の操作を繰り返す。
- 15) このときの温度は精密に制御されていることが望ましい。また、過剰なアニーリングは発光

強度を極端に弱め、不十分なアニーリングは TL 比が一定になりにくい。

- 16) 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。
 - 17) 鉍物が約 1mg 未満であっても、第二発光の測定で発光曲線に $S/N^* > 100$ の発光ピークの高さ(nA)が認められる場合に、放射線照射の有無を評価可能である。
 - 18) 分析試料の重量は小数点以下 2 桁まで精密に測定することに留意する。
 - 19) 電源投入後 30 分以上、暖気運転をすること。各々の測定は加熱板が 50°C 以下になってから実施する。なお、窒素ガスの品位と流量は TL 装置メーカーの推奨条件でも運転が可能である。
 - 20) そのまま照射作業やアニーリングできる容器が望ましい。
 - 21) 放射線照射は目標線量 1.0kGy に対して 5% 以内の精度があること。また、その吸収線量については、我が国の国家標準あるいは、イギリスの物理研究所、アメリカ合衆国標準研究所等の国際標準機関と直接トレーサブルであること。線量管理はアラニン素子を用い、ファントムなどの容器に入れ、電子平衡、ビルドアップ等の影響を考慮すること。照射ロットごとに吸収線量を測定し、記録するものとする。
 - 22) 線源はコバルト 60 (γ 線)あるいは 10MeV の電子線を用いる。
 - 23) 二回目の TL 測定は $G \cdot 2$ の量が約 0.5mg 以上残っていることが望ましいが、0.1mg 程度でも発光曲線に $S/N^* > 100$ の発光ピークの高さ(nA)が認められる場合がある。
 - 24) 放射線照射されていない食品の場合、多くは昇温とともに発光量は漸増し、明確な発光極大温度 (T_1) を示さない場合が多い。 T_1 を有する場合、その温度は 350°C 以上であることが多く、人工的に照射された鉍物と容易に識別できる。まれに鉍物によっては 250°C 付近に発光極大が観察されることがあるが、TL 発光比を計算することにより、人工的に照射された鉍物と識別できる。
 - 25) 発光曲線には $S/N^* > 3$ の発光ピークの高さ(nA)が X°C 以下に認められることに留意すること。TLD100 などのアニーリング条件はメーカーの推奨条件で取り扱うものとする。また、発光極大温度既知の標準鉍物などで X を決定することも出来る。ただし TLD100 の場合は、 $X = T_{100} + 29$ とする。なお、国立医薬品食品衛生研究所の調べによると、TLD100 の発光極大温度 T_{100} の値は 232.1°C で標準偏差は 3.4°C であった。TL 装置が異なること等により、 T_{100} の値が変化することが知られており、EU の調べでは T_{100} の値は 210°C から 313°C まで分布しており、留意が必要である。
- ※ ノイズ(N)については、はじめに第一/第二発光 $G'1/G'2$ 測定における出現ピークの始め (t_1) から終わり (t_2) までの区間 (t_1-t_2) を求め、ついでバックグラウンド B1/B2 測定における同じ区間 (t_1-t_2) のベースラインのデータを用いてノイズピークの最高値 P_H (nA) と最低値 P_L (nA) を求め、次式から N を決定する。
- $$N = (P_H - P_L) \times 2/5 \quad (\text{nA})$$

その他の留意事項

- 1) 本検知法は試験結果を得るまでに時間を要するため、記載様式を定め、確実に記録を残すこと。
- 2) 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。当該薬品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して扱うことが望ましい。
- 3) 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ほかに、甘いにおいがすることがある。)
- 4) 評価結果に影響を与える装置については、日常の点検及びその結果の記録を怠らないこと。以下の装置について各々の留意事項を記載する。
 - a. TL 機器

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。

メーカーの点検要領に従い、定期検査を行いその結果を記録すること。温度の校正は精密な熱電対温度計で加熱板の温度を室温付近で測定し、標準温度計の示度で校正するなど TLD 測定時の温度の絶対値を確認すること。真値からの誤差は室温付近で 5%以内とする。

(サーモ製 TLD3500 の場合)

- PMT ノイズ (200pA 程度)
- リファレンス・光の強さ (参考値: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)

(ナノグレイ製 TL2000)

- ホトマルのノイズ 3mV以下(3nA相当)
- リファレンス光度の強さ 約50mV(参考値)
- ホトマル印加電圧 標準 750V(参考値)
- ホトマル表面温度 室温(参考値)

b. 天秤

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。
100 分の 1mg 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。

- 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)