

食安发第 0529004 号
2008 年 5 月 29 日

关于辐照食品检测方法的通知

各检疫所长

在 2007 年 7 月 6 日的食安发 0706002 号及 2007 年 12 月 13 日的食安发第 1213003 号通知中公布了辐照食品的检测方法，本次增加了方法可以检测的物质，对方法进行了下述修改，修改后的方法详见附件，请在了解的基础上运用。

厚生劳动省医药食品局食品安全部长
(公印省略)

修改

1. 检测方法内容的修改

将「1. 对象食品」中的「香辣调味料¹⁾」改为「香辣调味料、蔬菜及茶¹⁾」

将「6. 测定样品盘中矿物的装入」中的「使其悬浮」的后面补充「根据需要」

2. 备注的修改

将 1) 中「1. 辣根及肉桂」修改为「1. 辣根、肉桂、干香菇、萝卜干、乌龙茶、普洱茶、麦茶、蕺菜茶」。

3. 注意事项的修改

4) a. 中「温度的校准」之前补充「根据仪器厂家的维护要求、定期进行检查并记录检查结果」，在「20nC」的前面补充「参考值:」

辐照食品检测方法（TL 试验法）

1. 对象食品

香辣调味品、蔬菜及茶¹⁾

2. 仪器设备

热发光测定仪器。

超声波（容量 3.3L 或 100W 以上，超声能力 40kHz）。

恒温槽（50±5℃ 范围内可调节）。

离心机

离心管搅拌机

分析天平：感量 0.01mg

台秤：称量范围 0.5g ~200g

除静电设备（用于除去称量样品的静电）²⁾

3. 试剂和材料

聚钨酸钠溶液（比重：2.0）：将 250g 聚钨酸钠（ $\text{Na}_6(\text{HW}_{12}\text{O}_{40})_x\text{H}_2\text{O}$ ）用 150mL 水溶解
1mol/L 盐酸：配制时，在 8.8mL 盐酸（35~37%）中加入水定溶至 100mL。

1mol/L 氨水：配制时，氨水 6.8mL（28%）中加水定溶至 100mL。

丙酮：特级溶剂。

蒸馏水和离子交换水

矿物分离用尼龙网状物：网眼 125μ m

试样盘³⁾：底部可与 TL 测定装置的加热板密切接触，不锈钢盘（内径：6mm、高：约 2mm、重量：107 mg±10%、底厚：0.193~0.200 mm）。使用丙酮浸泡液超声波清洗，放入密闭容器中保存）。

4. 试样的制备⁴⁾

a. 提取（矿物分离）

（1）粒状样品时⁵⁾

取样品约 100g(SLW、g)放入 300~1000 mL 的烧杯中，加入 200~500 mL 水，使样品可以完全浸没其中，用超声波处理 15min。

将超声波处理后的悬浮液过尼龙网状物⁶⁾过滤，搜集滤液至另一 500~1000 mL 的烧杯中。用蒸馏水洗涤尼龙网状物上残渣，搜集洗液于同一烧杯中。弃去尼龙网状物上的残渣后，用蒸馏水充分洗涤超声波处理过的烧杯内壁，洗液过尼龙网状物后，收集至前面同一收集液烧杯。将收集液烧杯静止 15 min 后，倾倒法⁷⁾弃去上层清液，保留沉淀物。将沉淀物移入 50mL 离心管中^{8) 9)}，1000G 离心分离 2min 后，尽可能弃去上层液，再在沉淀物中加入 5 mL 聚钨酸钠溶液，使其悬浮后，1000G 离心分离 2 分钟。弃去上层液，沉淀物作为粗试样⁹⁾。

（2）粉末状样品

取约 2~5 g(SLW、g) 样品于 50mL 离心管中，加入 15~30 mL 聚钨酸钠溶液，轻轻搅拌，使溶液均匀悬浮。再加入聚钨酸钠溶液，为下一步的离心分离作准备，另取一离心管，确保两者平衡后，在超声波水域中处理 5 分钟。1000G 离心分离 2 分钟后，从离心管底部吸取沉淀物和 5 mL 聚钨酸钠溶液，移入 15 mL 离心管中。取出沉淀物的 50mL 离心管中再加入 5~10mL 聚钨酸钠溶液，均匀悬浮出物，再加入聚钨酸钠溶液，超声波处理 5 分钟后，重复上述离心分离。将离心管底部的沉淀物全部吸取，移入上次的 15mL 离心管中，1000G 离心分离 2 分钟后，用吸管吸出上清液。一边冲洗离心管内壁边轻轻加入 2mL 蒸馏水，用吸管移除界面漂浮有机物后，弃去上层水。再用吸管弃去

聚钨酸钠溶液，保留沉淀物⁹⁾。

重复上述(2)操作至得到总量 2 mg 的沉淀物为止^{10) 11)}，此作为粗试样。

b. 试样的净化

再粗试样中加入 2~5mL 聚钨酸钠溶液，搅拌使其悬浮后，1000G 离心分离 2 分钟后，除去聚钨酸钠溶液，保留沉淀物⁹⁾。再加入蒸馏水搅拌后，再加入蒸馏水至 10mL。1000G 离心分离 2 分钟后用倾倒法后用吸管除去水，净化粗试样。重复此净化过程一次。

c. 碳酸盐的除去及净化

加入 1mol/L 盐酸 2 mL 至蒸馏水洗净的粗试样中，搅拌后静止放置 15~20 分钟。加入 1mol/L 氨水 2 mL，搅拌中和后¹²⁾，加入蒸馏水至 10 mL。1000G 离心分离 2 分钟后，除去上清液，保留沉淀物。加入蒸馏水悬浮沉淀物后，再加入蒸馏水至 10 mL。1000G 离心分离 2 分钟后，除去上清液，保留沉淀物。再次重复蒸馏水洗净步骤。

d. 除去水分

在沉淀物中加入 3~5mL 丙酮使其悬浮¹³⁾，1000G 离心分离 2 分钟后，用巴斯德移液管除去丙酮。再次加入 3~5mL 丙酮，重复此操作¹⁴⁾。完成丙酮净化后，将沉淀物用倾倒法移入灰尘无法进入的容器中，风干至没有丙酮的气味为止。注意，用清洁的揩抹器擦拭装入沉淀物的容器的外壁，以确保不带有灰尘，放入干燥容器中。干燥后的沉淀物为待测试样。

5. Annealing¹⁵⁾

将已装入试料的离心管放入保持在 50°C 的恒温槽中连续加热 16 小时，进行 Anneal。Annealing 后，测定试样的重量。注意，在保存时，放入遮光的容器中，在 15°C 以下冷藏保存。

6. 将矿物装入试样盘

对每一个试样测定一个试样盘的重量 DW (mg)，放入有盖的容器（陪替氏培养皿）中保存。加入 0.2~0.5mL 丙酮至装有试料的离心管中，使其悬浮，根据需要可 1000G 离心分离 2 分钟后，用巴斯德移液管(可以移取 25~50 μ l 的微移液管¹⁶⁾)从离心管的底部稍上位置吸取试样，待试样沉降集中至移液管的尖端，滴入 1~2 滴至试样盘内。试样盘装入矿物的量为 1~1.5mg，如果不足，重复移液管吸取，滴落操作。

待丙酮完全挥发后，称量盛有矿物的试样盘的重量 (G' 1W、mg)。

7. 热发光 (TL) 的测定

a 第一发光的测定

将装有试样的试样盘放在热发光仪器的加热板上，按下述条件测定发光。将测得的发光量记为 Glow1 (G' 1、nC)。从发光曲线上将最大发光的温度记录为 (T1、°C)。当加热板的温度变到 50°C 以下时，立即再次测定发光，将此发光量 B1(nC)作为背景。TL 测定结束后，称量装有试样的试样盘的重量 (B1W、mg)。

测定条件¹⁷⁾

试样室气体：氮气 (G3)、流量：2L/分

升温：开始温度 70°C，终了温度：490°C

升温速度：6°C/秒

b 标准线量的照射

为防止试样盘中的试样飞散，用容器¹⁸⁾包装好，在 15°C 以下送往能够进行标准线量照射的机构¹⁹⁾。在该机构对试样进行放射线（吸收线量：1kGy）²⁰⁾ 的标准线量照射。试样由该机构送回也需要在 15°C 下。标准线量照射过的试样送回后，测定装有试样的试样盘的重量 (BG' 2W、mg)。

c Annealing

标准线照射后，在照射机构或检测机构，将试样避光放入 50℃ 的恒温箱中，连续 16 小时进行 Annealing。注意，Annealing 步骤最好在接受放射线照射后越短的时间内进行越好，希望各检测机构能够固定接受放射照射后到进行 Annealing 的时间。

d 第二发光的测定

将接受标准放射照射的样品盘放在热发光测定装置的加热板上，按照第一发光测定的条件测定发光。将测得的发光量记为 Glow2 (G' 2、nC)。从此发光曲线上将最大发光的温度记录为 (T2、℃)。然后，当加热板的温度变到 50℃ 以下时，立即再次测定发光，将此发光量 B2(nC),作为背景。TL 测定结束后，测定装有试样的试样盘的重量 (B2W、mg)²¹⁾。本测定应在接受标准线量照射后一周内进行为宜。

e TL 发光比的计算

按照下算式计算 TL 发光比。

TL 发光比=G1/G2

其中：G1= (G' 1-B1) / (B1W-DW) (nC/mg)

G2= (G' 2-B2) / (B2W-DW) (nC/mg)

8. 评价方法

应从一个样品中选择 2 个以上的试样，如果一个以上的试样满足以下两个条件、可以判定为被放射线照射过²²⁾。

a 第一发光曲线的最大发光温度 (T1) 在规定使用标准物质定的温度 (X℃) 之下。X 为将 0.5 Gy 放射线照射过的 TLD100 或同等的物质放入试样盘中，在与试样同样的条件下进行 10 次测定，得到的最大发光温度的平均值²³⁾。

b TL 发光比在 0.1 以上。

备注：

- 1) 厚生劳动省科学事业研究中，从黑胡椒、郁金、牛至、辣椒粉、红辣椒、胡芦巴、孜然芹、芹菜籽、多香果粉、黑芝麻、胡荽、生姜、桂皮、欧芹、月桂、辣根、肉桂、干香菇、萝卜干、乌龙茶、普洱茶、麦茶、蕺菜茶等样品中得到了必须量的矿物。
- 2) 带电板的尺寸为：150mm*150mm、静电容量：20pF 程度、有效范围：距离 300mm 及宽 400mm，使用方法：放电针前 300mm 的地方，天平静止 1 分 30 秒以上。
- 3) 现阶段可以得到的试样盘为规格为：
重量：105.9~1108.11mg、厚度：0.193~0.200mm
- 4) 器皿类使用塑料为宜。但聚苯乙烯的离心管加入丙酮后会被溶解，请使用其他材料的制品。玻璃器皿容易引起矿物吸附。如果重复使用玻璃制的烧杯、离心管时，需要经过充分的清洗，使用前需要使用放大镜等确认没有矿物的吸附。使用玻璃制的烧杯时，有时内壁吸附的矿物使用丙酮、水冲洗也无法完全洗净。将矿物装入试样盘时，吸上的液体量再少一点，可以减轻吸附。
- 5) 当已知样品附着的矿物量较多时，分离出 1mg 矿物需要的样品量可以减少。例如芹菜籽 10g 样品可以测定。
- 6) 每一试样替换一次尼龙网状物状物
- 7) 倾倒时，将烧杯慢慢倾斜，倒弃水。沉淀物会浮上，中途不要停止，弃去上清液。
- 8) 对于烧杯中残留的沉淀物，可将烧杯倾斜放置在离心管的入口，用蒸馏水清洗收集至离

心管。

- 9) 离心管管壁上附着的有机物, 可用沾湿切成小块的纸巾擦净。
- 10) 重复操作时, 应从同一样品袋中取样。
- 11) 当判断需要 10g 以上的试样时, 使用 (1) 粒状样品的方法。
- 12) 使用 pH 试纸确认中性。
- 13) 丙酮悬浮液白浊时, 是由于没有完全去除聚钨酸钠, 可用蒸馏水进行数次洗净后, 再用丙酮去除水分。
- 14) 对象食品为姜黄根、辣椒粉时, 会使矿物上附有颜色, 用丙酮重复的操作 (4) d 步骤, 直到丙酮溶液颜色脱净为止。
- 15) 过度的成型会极大的减弱发光强度, 不充分的成型会造成 TL 比不稳定。
- 16) 使用微吸管将离心得到的矿物装入试样盘时, 取 25~50 μ l 的量较为合适, 但使用 25~50 μ l 的吸管时, 有吸取困难、滴落困难的缺点。可使用大容量 (250 μ l) 的吸管。
- 17) 插入电源 30 分以上后, 进行暖气运转。各次的测定应等待加热板的温度降落至 50 度以下开始。
- 18) 使用可以直接进行照射及成型的容器为宜。
- 19) 相对放射照射的目标线量 1.0kGy 的精确度为 5% 以内。关于吸收线量, 应与我国的国家标准或英国的物理研究所、美利坚合众国标准研究所等国家标准机构直接对照。线量管理应使用丙氨酸素子, 放入模型容器内, 综合考虑电子平衡、组合等影响。每一照射批次测定吸收线量并记录。
- 20) 线源使用钴 60 (γ 线) 或 10MeV 的电子线。
- 21) 第二次 TL 测定时, 残留的 (G'2W、mg) 重量在 0.7mg 以上为宜。
- 22) 由于未经辐照的很多食品, 会随着升温发光量增加, 没有明确的最大发光温度(T1)。即便可以测得 T1 的样品, 其温度也在 350 $^{\circ}$ C 以上, 所以能够与人工照射过的矿物区别开来。有的矿物会在 250 $^{\circ}$ C 左右观察到最大发光, 通过计算 TL 发光比可以鉴别是否人工照射过的矿物。
- 23) TLD100 等的成型条件按照厂商的推荐条件进行。对于已经知道最大发光的标准矿物可以决定 X。国立医药品食品卫生研究所研究, 使用 TLD100 时, X 的值为 232.1 $^{\circ}$ C, 标准偏差为 3.4 $^{\circ}$ C。由于 TL 设备不同, X 的值也是变化的, EU 的调查为 X 的值在 210 $^{\circ}$ C~310 $^{\circ}$ C 分布。

其他注意事项:

- 1) 由于使用本检测法进行检测需要花费时间, 制定记录格式, 切实做好记录。
- 2) 聚物酸钠有害物质, 对废液回收为宜。在通风良好处或佩戴防尘口罩等防护工具使用本品。
- 3) TL 测定设备的排气局部排气为宜。(有机物的焦气味以外, 有时会发出甜气味)。
- 4) 对会判定结果的造成影响仪器, 要认真进行日常的维护并记录结果。以下记录了各装置的注意事项。

a TL 仪器

根据 TL 仪器出厂商的维护项目, 一直确保仪器的可正常运行状态。每天开始测定前, 进行 10 次测定并记录每次测定。() 内为一般值。

根据出厂商的维护要点, 定期进行维护并记录维护结果。温度的校准使用精密的热电对温度计测定加热板的室温附近温度, 通过标准温度计的显示温度进行校准等确定 TLD 测定时温度的绝对值。在室温附近同真值得误差应在 5% 以内。

(SAMON 公司制 TLD3500 仪器)

- PET 噪音 (约 200pA)
- refernce•光的强度: (参考值: 约 20nC)
- PET 印加电压: (约 800V)
- PET 冷却温度 (15°C)
- 背景噪音: (充分小)
- (nanoGray 公司制 TL2000)
- 光电倍增管•噪音: 3mV
- refernce•光的强度: 50mV
- 光电倍增管•印加电压: 标准 750V
- 光电倍增管•表面温度 室温

b 天平

根据出厂商的维护项目, 确保仪器保持可正常运行的状态, 正确使用。

由于需要称量 1mg 的百分之一, 使用时要非常注意天平的安定性、重现性。

开始工作时的维护为以下各项:

- 仪器的预热 (插入电源 120 分以上)
- 确认水平 (水平状态)
- 检查称量皿及其周围的洁净、是否有异物
- 设定零点后, 将称量物放上、取下, 确认归零情况 (再现性)。
- 称量标准砝码 (1mg), 确认显示值。(显示值)
- 记录检查结果
- 温度记录 (17~27°C) (温度)