

3、試料皿の形状

分離した鉱物の TL 測定を行うとき、試料皿が不可欠であるので試料皿の形状を検討した。試料皿の熱容量によって発光極大の温度が変化することが予想されたので、素材・厚さの異なる試料皿（正方形：5.9mm 角、縁なし）に 0.5Gy 照射した TLD 素子（TLD100、平均：5.9mg）を乗せ 5 回測定した。

本研究で使用したステンレス製の試料皿に載せて測定したときの発光曲線を図 5 に示す。このときの発光極大（V）の温度は平均 232.1℃、標準偏差 3.4℃、発光極大（VI）の温度は平均 297.2℃、標準偏差 5.6℃であった（10 回数測定）。

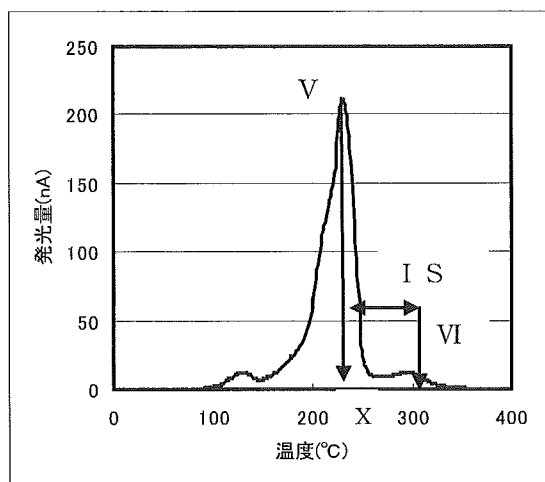


図 5 TLD 素子の発光曲線

ステンレス製試料皿（円型）に 0.5Gy 照射した TLD100 を載せ、測定した。

各種試料皿を用いて TLD100 を測定したときの発光極大（V）の温度を表 6-1 ~ 6-3 に示す。発光極大（V）の温度はステンレス製の試料皿（縁なし）を使用した場合は、厚さの違いによる発光極大の温度変化が大きい、アルミニウム

製ではほとんど変化しなかった。TLD100 を直接 TLD 測定装置のヒータに乗せて測定したときの発光極大温度を表 6-4 に示す。

発光量を比較したところ、試料皿の材質によって違いが認められた。TLD100 を測定したとき、1 個あたりの発光量はアルミニウム製で約 2,000nC、ステンレス製で約 1,650nC、銅製で約 1,550 nC であった。また、銅製の試料皿は測定後、酸化し変色していた。

ヨーロッパ標準法⁸⁾で推奨されている積分の温度範囲は TLD100 の発光極大温度から求める。この範囲は発光極大 V と VI の温度差：I S を求め、発光極大 V の温度から I S を引いた温度（X-IS）から発光極大 V（X）の温度までである。このように算出した積分の温度範囲は 167 ~ 232℃であった。

表 6-1 TLD 素子の発光極大温度の比較（ステンレス製、TLD100）

厚さ (mm)	発光極大(°C)		試料皿重量 (mg)	
	平均	SD	平均	SD
0.1	230.4	2.8	27.49	0.04
0.2	230.8	2.3	54.28	0.07
0.5	236.8	4.4	134.27	0.17
1.0	237.0	3.7	267.94	0.43
0.2 *	232.6	4.1	62.71	0.09

* : 丸型、縁の高さ 1 mm

表 6-2 TLD素子の発光極温度の比較 (アルミニウム製、TLD100)

厚さ (mm)	発光極大 (°C)		試料皿重量 (mg)	
	平均	SD	平均	SD
0.1	229.0	3.2	9.01	0.12
0.2	227.0	3.2	17.75	0.03
0.5	229.8	3.8	46.42	0.07
1.0	229.0	2.2	90.57	0.08
0.2*	230.6	3.9	20.75	0.05

* : 丸型、縁の高さ1mm

表 6-3 TLD素子の発光極大温度の比較 (銅製、TLD 100)

厚さ (mm)	発光極大 (°C)		試料皿重量 (mg)	
	平均	SD	平均	SD
0.1	228.4	4.4	32.99	0.04
0.2	229.0	4.6	61.71	0.19
0.5	230.4	3.7	149.84	0.13
1.0	241.6	3.4	303.92	0.33

表 6-4 TLD素子の発光極大温度 (TLD100、単位: °C)

	平均	SD
直接測定 1	224.0	2.8
直接測定 2	224.6	2.11

TL測定時に試料皿が深いと蛍光の計測に影響が出ることが予想された。ヨーロッパ標準法⁸⁾には試料皿については円盤状または浅いカップと記されている。そこでアルミニウム製の縁の高さが異なる3種類の試料皿に0.5Gy照射したTLD100載せて測定した発光量を表7-1に示す。5kGy照射した黄砂をそれぞれの試料皿に載せて測定したときのTL発光比を表7-2に示す。

表 7-1 試料皿の縁の高さの発光量への影響 (アルミニウム製)

縁の高さ (mm)	発光量 (nC)		試料皿重量 (mg)	
	平均	SD	平均	SD
0.0 A)	2170	67.8	17.68	0.06
1 B)	2113	139.4	20.67	0.03
2.6 C)	2432	25.1	15.45	0.03

0.5Gy照射したTLD100を載せて測定した。

A) 厚さ0.2mm

B) 直径約6mm、厚さ0.2mm

C) 直径約4.5mm、厚さ0.1mm (示差熱計用セル)

表 7-2 試料皿の縁の高さのTL発光比への影響 (アルミニウム製)

縁の高さ (mm)	TL発光比	
	平均	SD
0.0 A)	1.38	0.13
1 B)	1.41	0.06
2.6 C)	1.62	0.06

比較試料: 5kGy照射した黄砂

A~C) 試料皿は表7-1に同じ。

4、照射試料の経時変化

照射した黒コショウとターメリックは段ボール箱に入れ、光が当たらないようにして、実験室内に保管した。一部は2cmほどの厚さでポリ袋に入れ、蛍光灯の元に数ヶ月間置いた。このときの明るさは照度計 (トプコム製 IM-2D) で測定したところ昼間約250ルクス、夜間約140ルクスであった。試料皿に乗せた鉱物の量は黒コショウで1.05~3.81mg、ターメリックで0.81~2.63mgであった。

発光曲線の代表例を図6-1および6-2に示す。各試料から分離した鉱物のTL発光比を表8-1および8-2に示す。Glow1の発光量は照射試料と非照射試料では異なるので、鉱物重量あたりの発光

量を表9-1および9-2に示す。

照射試料のGlow1において、発光極大の温度は1ヶ月後では180℃前後、数ヶ月後では190℃前後であった。

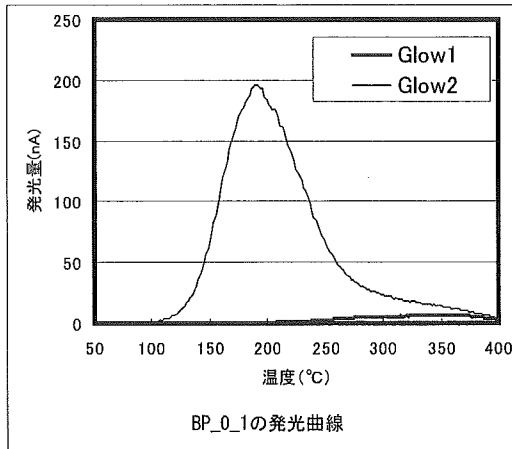


図6-1 黒コショウの発光曲線 (対照)

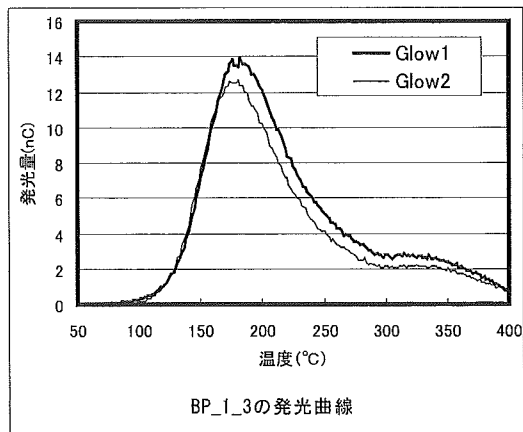


図6-2 黒コショウの発光曲線(1.1kGy照射、1ヶ月後)

表8-1 TL発光比(黒コショウ)

条件	対照		1.1kGy		5.4 k Gy	
	平均	SD	平均	SD	平均	SD
A	0.04	0.01	1.19	0.10	2.35	0.09
B	—	—	1.01	0.03	2.13	0.20
C	0.04	0.01	0.92	0.19	1.94	0.24

A: 1ヶ月後(暗所)、B: 3ヶ月後(暗所)、C: 3ヶ月後(うち明所2ヶ月間、蛍光灯の光を暴露)

表8-2 TL発光比(ターメリック)

条件	対照		1.1kGy		5.4kGy	
	平均	SD	平均	SD	平均	SD
A	0.04	0.01	1.19	0.08	3.09	0.05
D	—	—	1.07	0.08	2.70	0.20
E	0.02	0.01	0.76	0.08	2.17	0.30

A: 1ヵ月後(暗所)、D: 4ヶ月後(暗所)、E: 4ヶ月後(うち3ヶ月間、蛍光灯の光を暴露)

*Aの対照と1.1kGyの測定回数: 4

表9-1 鉱物重量あたりの発光量(黒コショウ、Glow1 単位:nC/mg)

条件	対照		1.1 k Gy		5.4 k Gy	
	平均	SD	平均	SD	平均	SD
A	28.3	12.2	130	42.6	243	69.7
B	—	—	138	40.4	203	46.8
C	31.0	17.9	91.5	76.7	217	59.1

条件は表8-1に同じ。

表9-2 鉱物重量あたりの発光量(ターメリック、Glow1 単位:nC/mg)

条件	対照		1.1kGy		5.8 k Gy	
	平均	SD	平均	SD	平均	SD
A	8.32	12.0	200	77.6	1069	483
D	—	—	702	195	1190	191
E	17.7	8.47	368	146	1045	673

条件は表8-2に同じ。

TL測定において、鉱物を分離後、A「50℃で一晩加熱→Glow1の測定→照射→50℃で一晩加熱」とB「Glow2の測定」と二つの工程に分け、AとBの間隔を変えて測定した結果を表10に示す。A→Bの期間が直後でも、1週間でもTL発光比は変わらなかった。

表 10 Glow1・照射と Glow2 測定の期間と TL 発光比

測定期間 (A→B)	黒コショウ(*)		ターメリック (**)	
	平均	SD	平均	SD
直後	1.05	0.09	0.62	0.07
1週間後	1.08	0.04	0.75	0.08

* 1.1kGy 照射 4ヶ月後に測定

** 1.1kGy 照射 4ヶ月後に測定、うち3ヶ月は蛍光灯のもとに置いた

5、混合実験

5.4kGy 照射した黒コショウを非照射黒コショウに混合したものから鉍物を分離した結果を表 11 に示す。混合した非照射黒コショウと 5.4kGy 照射した黒コショウの発光曲線を図 7 と図 8 に示す。図 7 から図 12-2 において、上の図は Glow 1 の発光曲線の特長を分かりやすく表示した。下の図は Glow1 と Glow2 の相対強度が分かるように重ねて表示した。

表 11 において「S : 肩あり」とした発光曲線 (図 9-1) は 190 ~ 220°C 付近に肩を示す。「P : 発光極大あり」と

表 11 TL 発光比および発光曲線の形

割合	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5
2%	0.053	0.104	0.070	0.070	0.070
	S		S		S
5%	0.106	0.030	0.052	0.060	0.069
	P		S	P	
10%	0.117	0.019	0.130	0.060	0.148
	S	P			P
20%	0.198	0.393	0.172	0.159	0.160
	P	P	P	P	P

割合は試料 100g 中の 5.4kGy 照射した黒コショウの割合を示す。

P: 発光曲線に発光極大あり

S: 発光曲線に肩あり

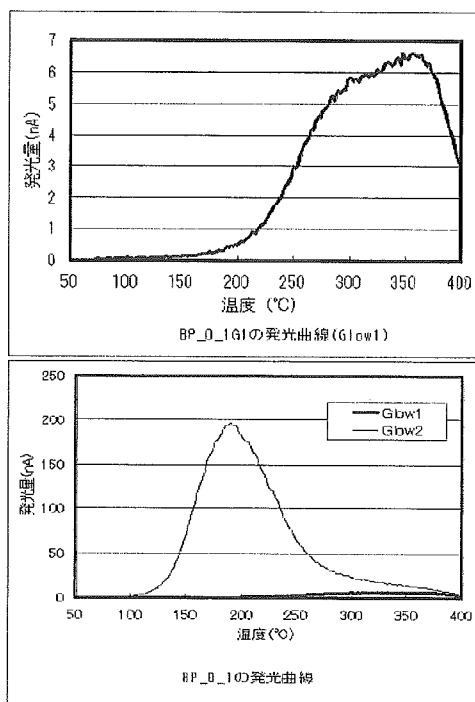


図 7 非照射黒コショウの発光曲線

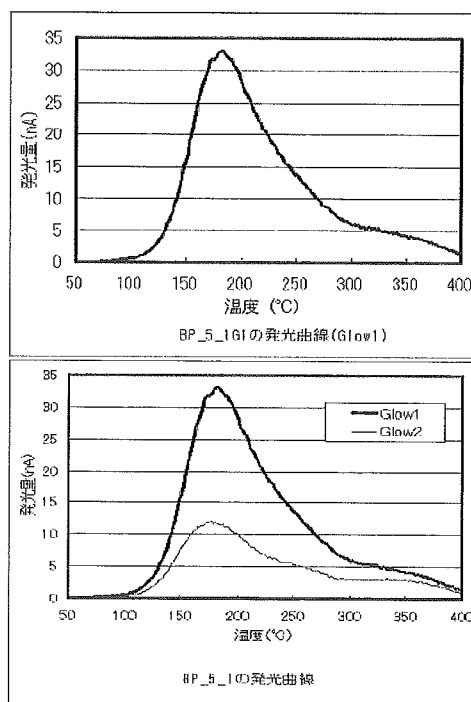


図 8 5.4kGy 照射黒コショウの発光曲線

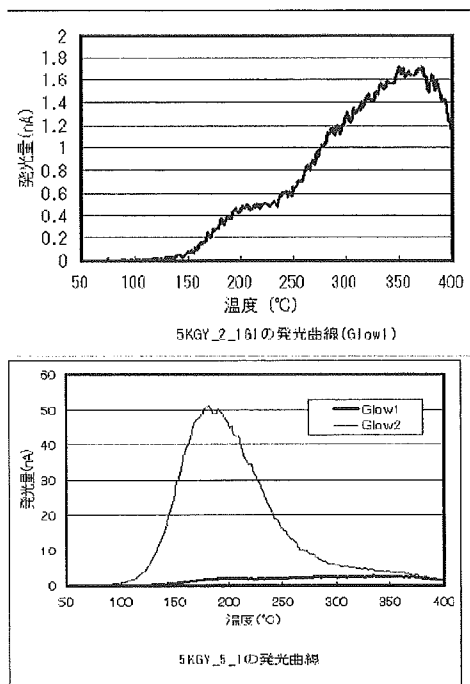


図9-1 5.4kGy照射した黒コシヨウを2%混合(照射試料の影響が大きい例)

200~220°C付近に肩が認められる。

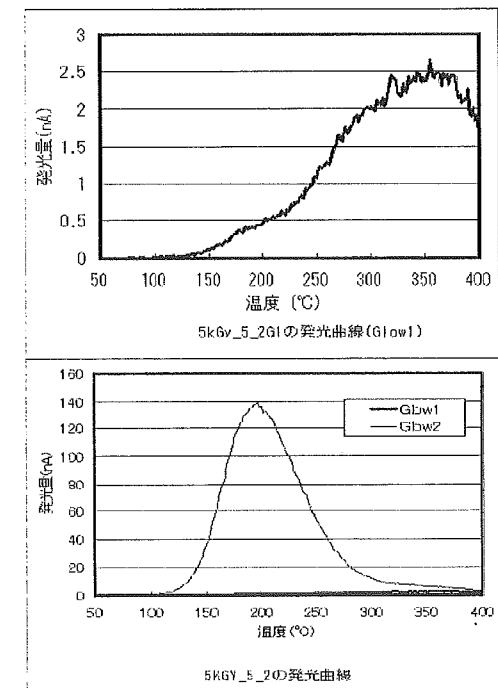


図9-2 5.4kGy照射した黒コシヨウを2%混合(照射試料の影響が小さい例)

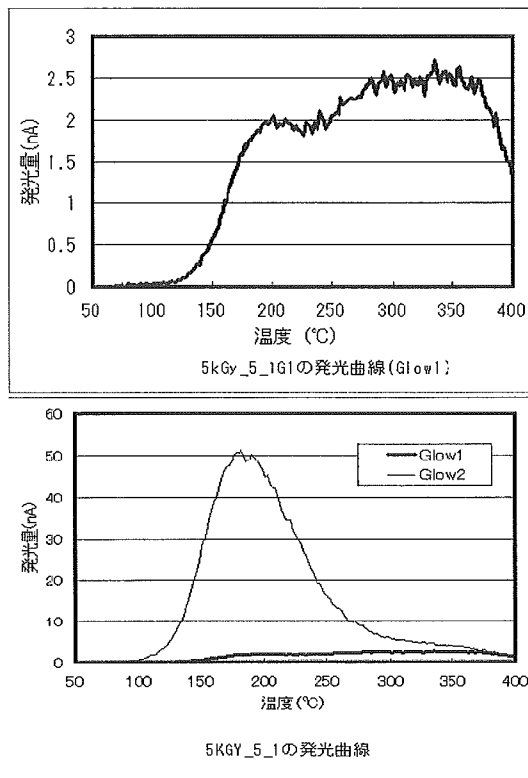


図10-1 5.4kGy照射した黒コシヨウを5%混合(照射試料の影響が大きい例)

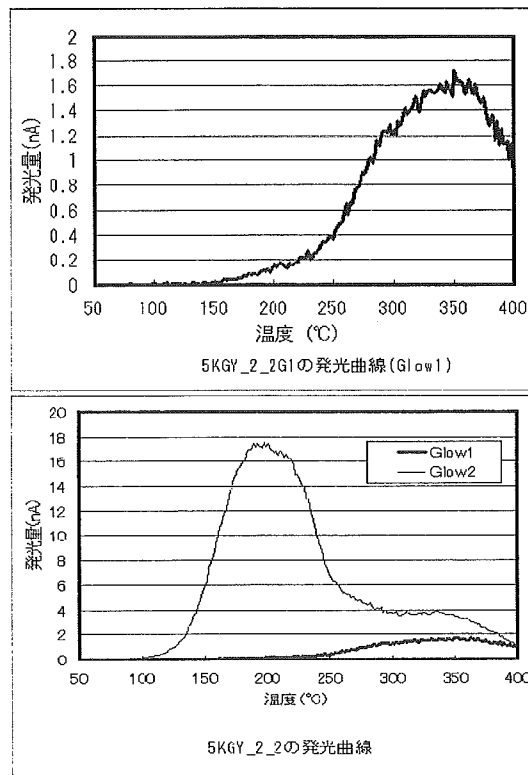


図10-2 5.4kGy照射した黒コシヨウを5%混合(照射試料の影響が小さい例)

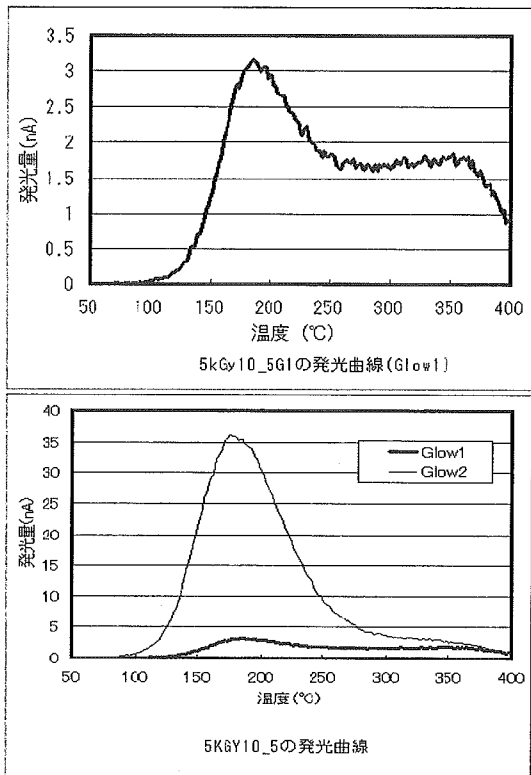


図 11- 1 5.4kGy 照射した黒コショウを10%混合(照射試料の影響が大きい例)

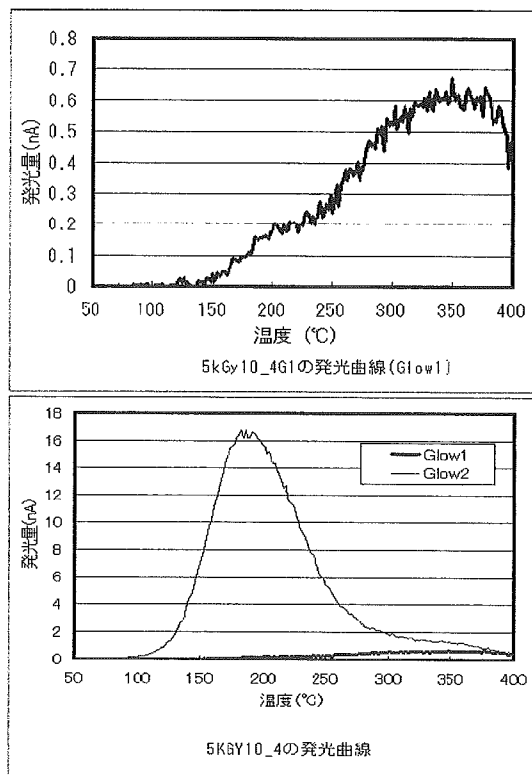


図 11- 2 5.4kGy 照射した黒コショウを10%混合(照射試料の影響が小さい例)

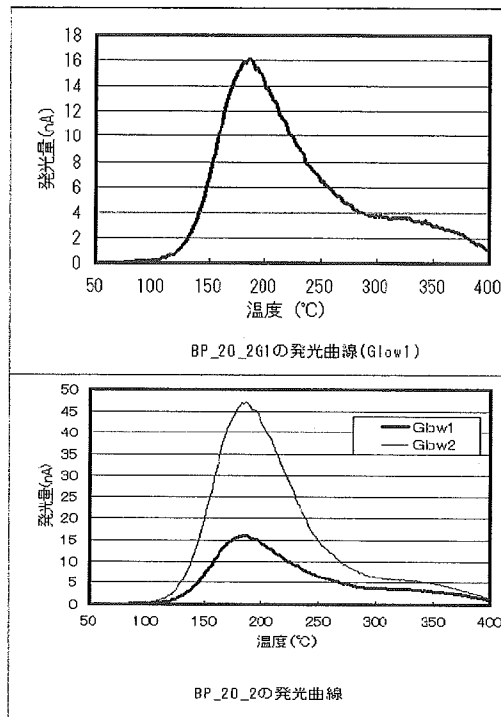


図 12- 1 5.4kGy 照射した黒コショウを20%混合(TL 発光比が大きい例)

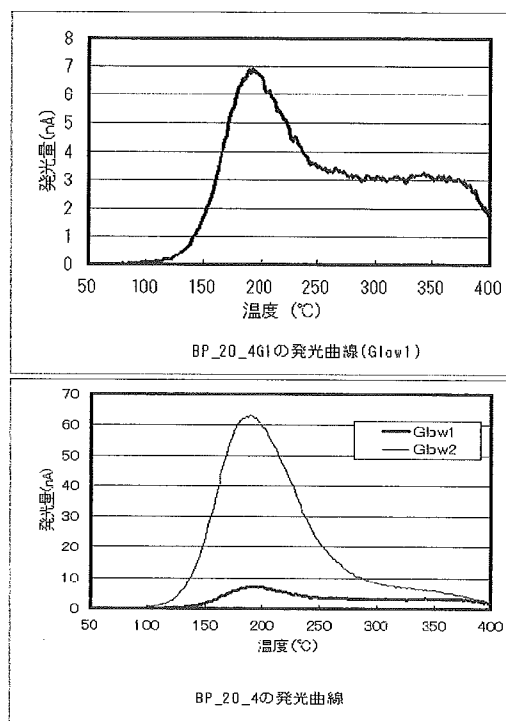


図 12- 2 5.4kGy 照射した黒コショウを20%混合(TL 発光比が小さい例)

したもの（図 10- 1、11- 1）は 190 ～ 200℃付近に発光極大を示す。5. 4kGy 照射した黒コショウを 20%混合した試料では 5 回の実験において、すべてに発光極大が認められた。

照射・非照射の混合割合が同じでも発光曲線に差があったので、照射試料の影響が大ききもの（肩や発光極大が認められるもの）と影響が小さいものの例を図 9 - 1 から 12- 2 に示した。

6、高温加熱処理による TL 発光への影響

5kGy 照射した黄砂を 150℃および 180℃で加熱処理し、その日のうちに TL 測定した結果を表 12- 1、12- 2 に示す。150℃または 180℃で処理したとき、発光極大の温度がほぼ同じであれば、発光曲線も同じような形を示した。180℃で加熱処理した例を図 13- 1 ～ 13- 8 に示す。

表 12- 1 TL 発光比と発光極大温度

(加熱温度：180℃)

加熱時間 (分)	TL 発光比		発光極大温度 (°C)	
	平均	SD	平均	SD
0	1.71	0.20	181	1.6
0.17	0.99	0.14	224	5.1
0.5(*)	0.77	0.08	249	4.4
1	0.73	0.21	256	5.3
2	0.64	0.10	261	3.2
8	0.45	0.09	273	4.1
30	0.49	0.12	302	17.4
60	0.36	0.12	334	3.3

測定回数：6、*測定回数：5

表 12- 2、TL 発光比と発光極大温度

(加熱温度：150℃)

加熱時間 (分)	TL 発光比		発光極大温度 (°C)	
	平均	SD	平均	SD
0	1.52	0.06	182.2	2.3
4	0.74	0.03	233.8	11.5
8	0.58	0.12	248.8	1.8
15	0.63	0.03	252.2	0.5
30	0.54	0.02	257.2	2.7
60	0.46	0.04	264.0	3.5
120	0.43	0.01	272.6	6.4
240	0.35	0.06	277.4	2.7

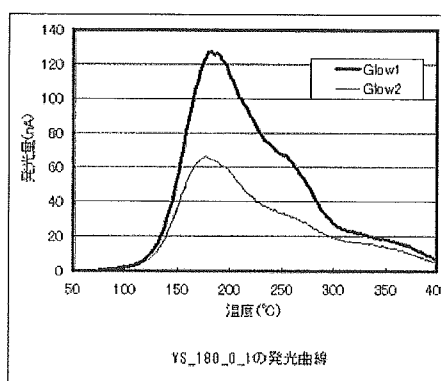


図 13- 1 加熱時間：0 分

(5kGy 照射した黄砂)

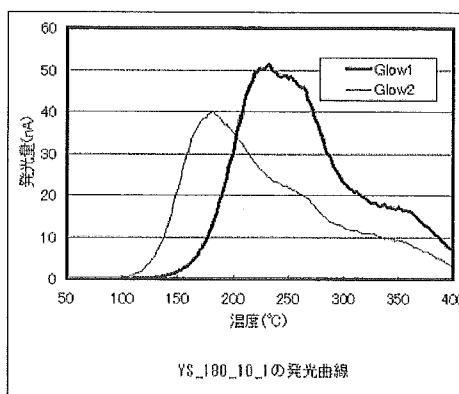


図 13- 2 180℃で 10 秒加熱

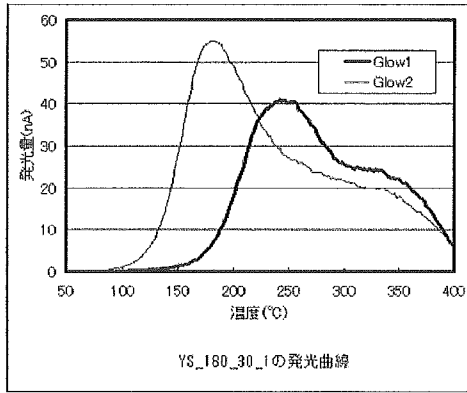


図 13- 3 180°Cで0.5分加熱

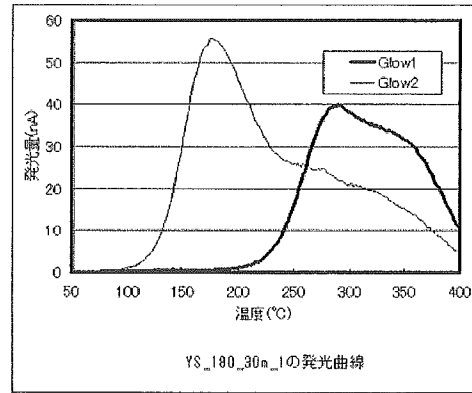


図 13- 7 180°Cで30分間

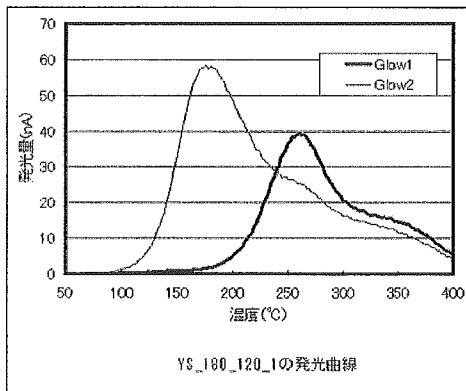


図 13- 4 180°Cで1分間

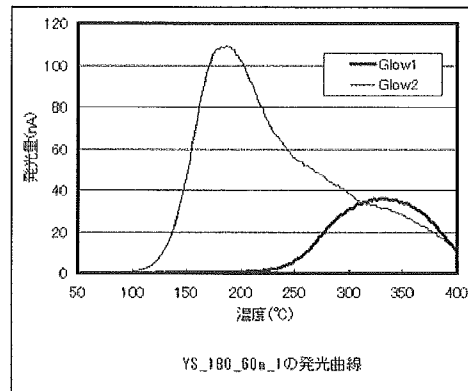


図 13- 8 180°Cで60分間

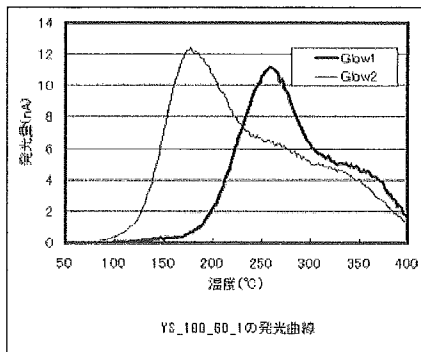


図 13- 5 180°Cで2分間

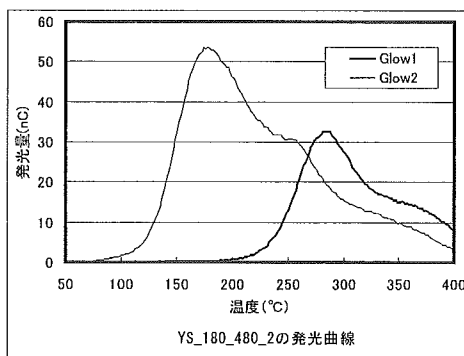


図 13- 6 180°Cで8分間

7、標準化のための照射線量の影響

TL 発光比は Glow1/Glow 2 で計算するが、Glow2 は標準化のための照射線量が大きくなれば大きい発光量になる。5 kGy 照射した黄砂の再照射線量と TL 発光比を図 14 に示す。

発光量の積分範囲を変えて、算出した値を表 13 に示す。本研究では、積分範囲を 70-400°C とし、Glow1、Glow2 は 2 回ずつ測定し、熱影響の分を除いて計算した。ヨーロッパ標準法に例示されている温度範囲 150-250°C、推奨されている TLD100 の発光極大温度から算出した 167-232°C でそれぞれ積分した。

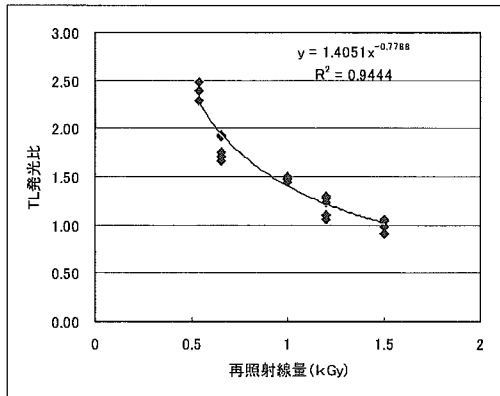


図 14 標準化のための照射線量と TL 発光比の関係

試料は 5kGy 照射した黄砂

表 13 標準化のための照射線量 (k Gy) と TL 発光比の関係

積分範囲	0.54 kGy	0.66 kGy	1.0 kGy	1.2 kGy	1.5 kGy
70-400°C	2.36	1.81	1.49	1.20	1.02
150-250°C	2.84	2.05	1.62	1.26	1.00
167-232°C	3.01	2.16	1.72	1.31	1.05

8、照射線源の影響

電子線またはγ線を照射した黒コショウとターメリックの3ヵ月後の TL 発光比を表 14 に示す。また、鉱物重量あたりの発光量を表 15 に示す。

表 14 照射線源と TL 発光比

	3kGy		7kGy	
	電子線	γ線	電子線	γ線
黒コショウ	1.34	1.52	1.96	2.19
ターメリック	1.78	1.84	2.19	2.62

表 15 照射線源と Glow1 の発光量 (nC/mg)

	3kGy		7kGy	
	電子線	γ線	電子線	γ線
黒コショウ	173.5	1453	115.9	2634
ターメリック	1793	929.5	2085	1114

電子線またはγ線を照射したターメリックはほぼ同じ発光曲線を示した。しかし、黒コショウでは発光量に差が認められ、発光曲線と発光極大もやや異なった (図 15)。黒コショウにおいては、γ線を照射したものでは発光極大を 200°C 付近に、電子線を照射したものでは 190°C 付近に認められた。

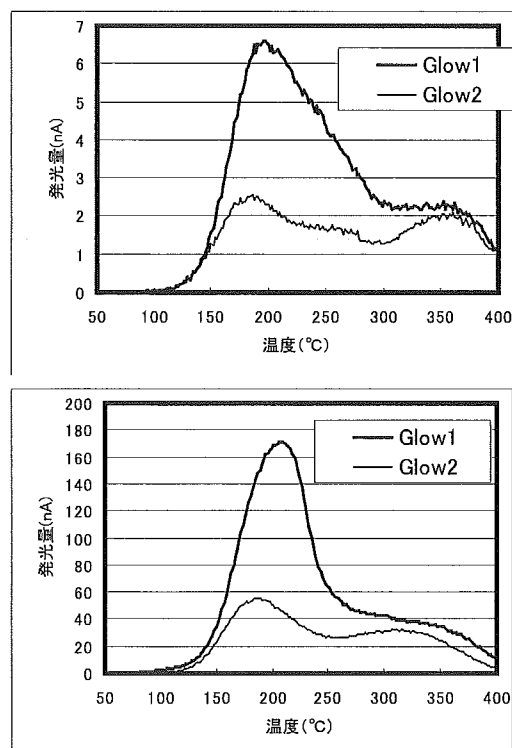


図 15 黒コショウに電子線を照射した場合 (上図) と γ線を照射した場合 (下図) の発光曲線

9、発光量の下限值

発光曲線の形、TL 発光比で照射の有無を判別するが、発光量の確かな限界を見定める必要がある。そこで、ヨーロッパ標準法に準じて、空試験をおこなった。

空試験を5回行ったときのGlow1、Glow2を表16-1に示す。

試料皿（ステンレス製）だけを5回測定した場合、およびの試料皿にシリコンをスプレーした場合のGlow1、Glow2を表16-2および表16-3に示す。試料皿のGlow1はほとんどなかった。1kGy照射すると空試験より低い、わずかに発光が認められた。試料皿にシリコンをスプレーして、測定をするとGlow1がわずかにマイナスになったが、Glow2は試料皿だけの場合（表16-2）より少し低かった。

表16-1 空試験からの判定の限界値（単位：nC）

	平均	標準偏差	下限値
Glow1	0.08	0.17	5.7
Glow2	1.23	0.59	30.0

判定の限界：MDL = 平均 + 3 × 標準偏差

発光量の下限值：MDL × 10

表16-2 試料皿を測定した場合（単位：nC）

	平均	標準偏差	MDL × 10
Glow1	-0.01	0.04	1.1
Glow2	0.46	0.21	10.9

表16-3 試料皿にシリコンをスプレーした場合（単位：nC）

	平均	標準偏差
Glow1	-0.34	0.17
Glow2	0.29	0.24

D. 考察

1、試料から分離できる鉍物の確認

表3に示すように、100gの粒状香辛料から1mg以上の鉍物を分離することができたので、検査のための検体の採取量

は100gとした。ただし、セロリシードからは大量の鉍物が分離されたが、鉍物が少ないほうが精製が容易なので、採取量を10gに減らすのが合理的である。

5gの粉末試料（パプリカ）から鉍物を分離したが、2mg以上の鉍物を分離できた。粉末の場合、試料の量が多くなると多量のポリタングステン酸ナトリウム溶液を必要とするので、試料は2～3gが適当であった。ポリタングステン酸ナトリウム溶液の使用量を削減するには、最初に飽和タングステン酸ナトリウム溶液、飽和ヨウ化カリウム溶液または飽和炭酸カリウム溶液で鉍物を予め分離することが有効である¹⁴⁾。最終的に鉍物を精製するにはポリタングステン酸ナトリウム溶液を使用する必要があるが、使用量を削減できる。ただし、炭酸塩とポリタングステン酸ナトリウムを混合すると、淡緑白色の不溶性沈殿物が生じるため、炭酸カリウムを使用する場合は水で数回洗浄し、塩酸で中性～酸性にpH調整する必要がある。

放射線を照射した鉍物の発光曲線は図1の中国産ターメリックのような例がほとんどである。中にはブラジル産黒コショウのような極大が複数ある例もある。田辺²⁾、Kwonら¹⁵⁾の報告にも特徴ある発光曲線が示されている。また、Kwonら¹⁵⁾はγ線と電子線を別々に10kGy照射した例では異なる形の発光曲線を報告している。C. Soikaら¹⁶⁾が石英に線量と線量率を変えて、γ線を照射した例では発光極大が3つあるものなどいくつもの発光曲線が報告されてい

る。これらの例において、いずれの場合も 200°C前後に発光極大はある。

本研究では、香辛料から分離した鉱物によって発光曲線に変化はあったが、試料から分離した鉱物に 1kGy 照射した直後では、170°C付近に発光極大があった。

香辛料から分離した鉱物を照射したときの発光量は図3のように大きな差がある。関口ら¹⁷⁾の研究において、50 μ mのメッシュを通過した標準岩石を照射して、発光量を測定しているが、長石や石英では非常に多く数~数 10 μ C/0.1mg/1kGy、一方、安山岩や玄武岩は非常に少なく数 nC/0.1mg/1kGy と報告している。図3において、分離した鉱物は混合物で、試料皿に載せたとき部分的に重なりあっているなど測定状況が一定でないため、1つの試料から分離した鉱物を数個の試料皿に取り分けて測定しても、単位重量あたりの発光量に差が生じている。

分離した鉱物を試料皿に載せるとき、鉱物を一層にすることは困難であり、重なる部分ができる。また、アセトンに懸濁させて滴下すると、ピペットの中で比重差による分離が起きるため、鉱物の組成に差が生じる。このような理由により、発光曲線は同一の試料から分離しても、異なる場合がある。

2、 鉱物の添加回収

できる限り均一にした試料を用いて、黒コショウから分離できる鉱物の量を測定したが、表4のように変動は非常に大きかった。このため、添加回収において、

添加前の黒コショウから得られた鉱物量は推定できなかった。このため、回収量を添加量で除した回収率は、51 ~ 138%であった。

分離できる鉱物のモデル物質を検討した。香辛料に混入する可能性がある鉱物は人為的に放射線を照射されたものは考えにくい。標準岩石には滅菌のために放射線を照射されているものがあり、人為的に照射されていないことを確認できるものを入手できなかった。実験の再現性を確認するには標準岩石のように多くの研究者が同じものを入手できるものが望ましいが、適切なものがなかった。東京都立産業技術研究所内の土壌をモデル物質として添加回収実験をおこなった。

回収した鉱物のうち、添加した鉱物の割合は不明であるが、Glow1において190°C付近に発光極大が認められたので、5.4kGy 照射した黒コショウに付着していた鉱物も回収されることが判明した。このことから、照射した試料に土壌などの鉱物を添加しても、照射された試料由来の鉱物に特有な発光極大を検出できることが確認できた。

3、 試料皿の形状および発光極大の温度

試料皿の形状によって発光曲線の極大温度や発光量への影響が懸念された。そこで、簡単な比較検討をした。

試料皿の素材が厚くなると、照射したTLD素子 (TLD100) を測定したとき発光極大 (V) の温度はやや高温側になった。

この原因には試料皿の熱容量の増加が加熱プレートと試料皿上の試料に温度の差を生じさせていたと考えられる。アルミニウムは熱容量が小さいため、温度変化が少なかったと推定される。しかし、試料皿として使用する場合、アルミニウム製の浅い(1mm)試料皿では試料が飛び出しやすく、ステンレス製の方が扱いやすかった。

銅製の試料皿では、照射した TLD 素子 1 個あたりの発光量は低めであった。また、TL 測定(加熱)後の試料皿は酸化のため変色した。銅製の試料皿を作製する場合は、酸化防止のためにメッキなどの表面処理が必要である。銅は熱伝導が良いことで知られているが、試料皿の素材とするメリットは見出せなかった。

試料皿の縁の高さについて検討したが、TL 発光比を比較する場合、TLD100 はチップであり、鉱物を載せたときと差がある可能性があるため黄砂をモデルとして実験した。モデル鉱物として使用した黄砂(CJ-2)はテング砂漠(中国寧夏回族自治区)の表層(0~6cm)から採取し、分級した粒径 $0.03 \pm 0.01\text{mm}$ の標準鉱物である。矢吹ら¹⁹⁾の研究では鉱物の組成は粒子数で石英 32%、長石 20%、雲母粘土鉱物・練れん石類 3%、解石 11%、ドロマイト 4%、その他 3% と報告されている。

標準試料の石英、長石は TL 発光量が非常に多く¹⁷⁾、0.5~2mg 程度の鉱物を分取して測定すると発光量が非常に多くなり、TL 測定装置の上限を超える危険性がある。本研究に用いた黄砂(CJ-2)

には、石英、長石が含まれていたが、発光量は香辛料などから分離される鉱物の発光量に近かったため、モデル鉱物として用いた。

アルミニウム製の試料皿では、縁が高い(2.6mm)と TLD 素子 1 個あたりの発光量が多かった(表 7-1)。5 kGy 照射した黄砂で比較したところ、TL 発光比は縁なしのものと縁の高さが 1 mm のものは差がなかったが、縁の高さが 1 mm のものと 2.6mm のものでは差があった(表 7-2)。(t-検定、有意差 5%)しかし、この差は照射の有無を判別するのに大きな影響を与えるほどのものでなく、発光量が少なくなることはなかったため、縁が高くても判別に影響はないと思われる。照射施設を有しない検査機関が再照射をする場合は、深めの試料皿のほうが鉱物をこぼす可能性が低くなると推定される。ただし、深い試料皿に多くの鉱物を載せると、熱容量が大きくなり、発光極大の温度に影響するので、乗せる鉱物量は数 mg に止めるのが適切である。

表 17 国際的研究室間試験における TLD 100 の発光極大温度(°C)¹⁸⁾

Laboratory/ date	Peak V range	Mean peak V position
BCR / 1991	190-328	270 ± 43
BGA / 1993	196-277	246 ± 29
BGVV / 1994	174-312	240 ± 30
MAFF / 1996	233-319	255 ± 19

ヨーロッパ標準法⁸⁾では照射の有無の評価に TL 発光比と発光曲線(極大の温度がおおむね 150~250°C)を挙げてい

る。しかし、ヨーロッパで実施された研究室間の試験で、TLD 素子 (TLD100) の発光極大温度が測定されているが、表 17 のように開きがある。この原因は明らかにされていないが、試料皿がヒータから一部浮いた状態で測定すると発光極大の温度が数 10°C 高くなる。試料皿の大きさは TL 測定装置のヒータに密着する大きさとする必要がある。

素材の重量が同じで形状の異なる試料皿を作製できなかったが、厚さ 0.2mm の丸型と角型の試料皿はおおむね同じ重さであった。重さを考慮して材料の厚さを比較すると、ステンレスでは 0.2mm 以下であれば、発光極大温度への影響が小さく、直接 TLD 素子をヒータに載せて測定したときの温度と差は 10°C 以内であった。ステンレス製の 1.0mm のものでも温度差は 15°C 程度で使用できる範囲であった。アルミニウム製では、厚さが 1.0mm でもほとんど差はなかった。

試料皿の強度を考えると、1.0mm の厚さは必要ない。試料皿の厚さは 0.2 ~ 0.5mm くらいが適当であろう。熱容量が小さいほうが発光極大の温度への影響が小さいのでできる限り薄い物が望ましいが、厚さが 0.1mm の示差熱計用セルは変形し易く扱いにくかった。試料皿の底が変形すると熱伝導が悪くなるので、変形しない厚さのものが望ましい。

本研究で TLD100 を測定した結果は表 6 から 7 に示したとおりであったが、同一の装置でも測定条件 (試料皿の形状) によって差が出た。装置による差も十分予想されるので、TLD100 などの 200 ~

300°C 付近の発光極大温度が研究されている適当な標準物質で発光曲線の温度を確認する必要がある。

発光極大の温度を判定するには温度標準が必要である。測定温度の目安として、TLD 素子 (TLD100) の発光極大 (V、VI) 温度を測定すること提案する。

TLD100 にはいくつもの形状がある。本研究では熱の影響を受けにくい厚さ 0.1mm (丸型) のものを使用した。扱いにくかった。温度標準として使用する場合は、角型で厚みのあるものが扱いやすいであろう。

4、照射試料の経時変化

照射試料の経時変化については多くの研究がなされている²⁰⁻²⁴⁾。今回は比較的低い線量での検討を行った。香辛料の放射線殺菌では高線量 (5 ~ 30kGy) の照射が行われているが、1kGy 照射した試料でも照射されたことが判別できるか検討した。1kGy 照射し、数ヶ月保存した試料でも発光極大が 180°C 付近に認められ、TL 発光比も暗所保存ではおよそ 1.0 であり、十分判別できた。

関口ら¹⁷⁾の研究において、照射後 20 年を経た標準試料 (NIES POND2: 池底質) では 220°C 付近に発光極大が測定されている。(このときの TLD100 の発光極大温度を推定すると V : 230.6°C、VI : 296.2°C である。)

香辛料の研究で TL 法による判別は照射後、数年経過しても判別可能であると報告されている²⁰⁻²³⁾。また、光によって、発光量 (TL 発光比) が減少するこ

とも報告されている^{18, 25, 26})。本研究において、数ヶ月間蛍光灯の元に試料を放置しても、発光極大が180℃付近に認められ、暗所保存に比べて低下するがTL発光比は0.8～0.9で、判別可能であった。

Sandersonら²⁵)が分離した鉍物を再照射後、暗所と明所に24時間保存した試料を比較した報告では、明所保存したもののTL発光比はかなり低下している。このような報告があるので、本研究では保存中の試料と分離した鉍物を極力、光には曝さないようにした。鉍物の分離操作中を暗いところで行うのは困難であり、作業性も悪いので、分離操作は通常の室内光のもとで実施した。

鉍物を分離しGlow1を測定した後、照射・Glow2の測定を照射施設の問題、休日の関係などで最短期間に実施できないことが予想される。表10はこのような状況を想定して比較した。1kGy照射後、発光量はわずかに減少するため、1週間程度ではTL発光比はわずかに大きくなるが、判別にはほとんど影響はない。

Glow1測定後、標準化のために照射するまでの期間は発光シグナルが消えているので、この期間の長短は発光量に影響はないと思われる。ただし、Glow1測定後、分離した鉍物をこぼしてしまうと、Glow2が小さくなり、正しい値を得られない。このため、途中で鉍物をこぼしたものは基本的に測定無効とする。分離した鉍物は試料皿毎にふたつきの容器に遮光して保管し、速やかに測定を終了するのが望ましい。

5、混合実験

試料が均一になるように混合した上で分取したが、100gの黒コショウから分離できる鉍物の量に差があった(表4)。このことから推定すると、黒コショウの粒によっては鉍物が多く付着しているものがあると思われた。黒コショウでは鉍物の付着量が不均一なため、表4のように分離できる鉍物量に大きな差が生じたと推定される。

このため、表11のように5%照射試料を混入した場合には一部のみ、照射に特有な発光極大を検出できた。混合した5試料すべてから照射に特有な発光極大を検出できたのは20%照射試料を混入した場合であった。一方、2%照射試料を混入した場合は明確な発光極大を認められなかった。

同じ条件に混合した試料でも照射に特有な発光極大が認められたり、認められなかったりした。このことから、試料の分取は数回行い、それぞれから鉍物を分離し、測定するのが望ましい。しかし、鉍物を分離する作業は非常に手間がかかる。そこで、1回分取した試料から分離した鉍物を複数回測定しても、発光極大を検出できる場合があるので、採取は1回とし、鉍物の測定は2～3回とする。

鉍物の分布が均一と思われる粉末試料で検討すれば、照射した試料の混入率がこれより低くても照射に特有な発光極大を検出できると推定される。

6、高温加熱処理による TL 発光への影響

TL 発光において、高温部分のシグナルは熱に安定であることが研究²⁷⁾されている。そこで、照射した香辛料を加熱殺菌した場合、照射の有無を判別できるか確認するために、実験をおこなった。実験室において、照射した香辛料を商業的な条件で加熱しすることが困難であったので、標準鉱物を用いてモデル実験をおこなった。

5 kGy 照射した黄砂を加熱したとき、TLD100 の発光極大 (V) : 233°C より低い発光極大になるのは、180°C で加熱した場合は 10 秒間 (発光極大 : 224°C、TL 発光比 : 0.99) であった。また、150°C で加熱した場合は 4 分間 (発光極大 : 234°C、TL 発光比 : 0.74) であった。実際の香辛料の加熱殺菌において、180°C くらいに加熱されることもあるようであるが、長時間高温で加熱すると香辛料の劣化が激しいと推定されるので、おおむね判別可能であろう。

7、標準化のための照射線量の影響

分離した鉱物を標準化するために 1 kGy 照射するが、その線量によって TL 発光比がどの程度影響されるか検討するために、標準化のために 0.5 ~ 1.5 kGy 照射した。この結果を図 14、表 13 に示す。

このとき、TL 発光比は照射線量が低くなると大きくなるという反比例の関係を示し、照射線量の影響が現れた。

Villavicencio ら³¹⁾ は標準化のため

の照射線量を 1.0 kGy と 0.5 kGy としたときの TL 発光比を報告している。この報告では、積分範囲 70-500°C と 170-246°C (EN規格 8) の推奨範囲) とともに、0.5 kGy のほうが TL 発光比は大きくなっている。また、積分の温度範囲を 170-246°C としたほうが、TL 発光比は大きくなっている。そこで、積分の温度範囲を変えて算出した値は表 13 のとおりであった。温度範囲が狭いほうが TL 発光比は大きくなった。1.5 kGy 再照射した時の発光曲線は Glow1 と Glow2 でほぼ同じであったため、積分範囲を変えてもほぼ同じ TL 発光比になった。

発光量を積分する温度範囲を狭くした場合は、標準化のための照射線量の許容範囲も狭くする必要があると思われる。

8、照射線源の影響

電子線を照射した乾燥きのこなどの研究²⁸⁻³⁰⁾があり、線源が電子線でも照射の有無を判別できることが報告されている。本研究で検討した黒コショウとターメリックに電子線またはγ線を照射した場合、TL 測定結果に差があるかどうか検討した。

TL 発光比は表 14 のとおりであったが、電子線でもγ線でも、ほぼ同じ値になった。しかし、鉱物単位重量あたりの発光量は表 15 のように電子線とγ線で大きな差が生じた。電子線を照射した黒コショウは、γ線に比べて非常に少ない値を示した。しかし、電子線を照射したターメリックでは、γ線を照射したものの 2 倍ほどであった。

電子線を照射した黒コショウの発光曲線と γ 線を照射した発光曲線は、やや異なった(図15)。どちらの鉱物も γ 線で標準化のために照射したが、Glow2はGlow1の発光曲線に近かった。

電子線を照射した試料も、 γ 線を照射した試料も、照射の有無を判別できた。

9、発光量の下限值

照射の有無を判別する基準は「Glow1の形」と「TL発光比」であるので、これらを正しく判断できる限界を示す必要がある。

測定するシグナルがガスクロマトグラムのように鋭い発光極大を示すものでは、S/N比3以上という考え方があるが、TLの発光曲線は幅広いシグナルであるので、S/N比で判断するのは困難である。

ヨーロッパ標準法⁸⁾ではGlow1の限界について明確ではないが、Glow2の限界と同様に考え、検出限界の10倍以上の発光量を測定できた場合に発光曲線の形を判断し、TL発光比を算出する。なお、検出限界は発光量の平均+標準偏差 $\times 3$ である。

Glow2の限界はヨーロッパ標準法⁸⁾に準じ、検出限界の10倍以上の発光量を測定できた場合にTL発光比を算出する。

Glow1またはGlow2が下限値以下の場合には判定不能とする。

Glow1のみ下限値以下の場合には、分離した鉱物は照射されていないためGlow1が低い発光量を示し、鉱物を分離できたためGlow2が比較的高い値になった可能性が高い。

10、判定基準

ヨーロッパ標準法⁸⁾では「通常、発光極大が150～250℃の範囲にある。」と記されている。

ヨーロッパ標準法⁸⁾で推奨している温度範囲X-I S～Xは東京都立産業技術研究所の装置では167～232℃で、150～250℃とはあまり差はなかった。しかし、国際的研究室間試験では大きな差があった¹⁸⁾(表17)。国内でも試験室間での差が予想されるので、温度標準を決め、それを基にする温度で考えるのが合理的である。

TLD100は国際的研究室間試験など³¹⁻³⁴⁾で使用され、ヨーロッパ標準法⁸⁾にも取り上げられているので、この発光極大(V)および(VI)を基準にするのもひとつの方法である。

本研究では発光量の積分範囲は70～400℃でおこなった。積分範囲をいくつかに変えて比較した国際的研究室間試験などの結論として、TLD100を基にした推奨範囲のほうが、全温度域を積分するより判別精度が高いと報告されている³¹⁻³⁴⁾。熱による擬似発光の影響を除くために、Glow1の発光量を出すために2回測定をしたが、300℃以下の温度範囲で積分すれば、熱による擬似発光はなく1回測定で問題はない。簡単に精度良く判別するために、150～250℃またはTLD100の発光極大温度を基にする温度範囲(X-I S～X)で積分するのが合理的と考える。本研究では70～400℃の範囲で、熱影響を除いて積分したが、

積算温度範囲は再考の余地がある。

判定基準

0.5Gy 照射した TLD100 を 10 回測定し、発光極大 (V) の温度の平均値 (X°C) を出す。

① Glow 1' の発光曲線において、X°C より低温側に発光極大がある。

② TL 発光比が 0.1 以上である。

上記の①と②が測定される場合は「照射された」と判定する。ただし、検体の一部が照射された場合または非照射検体に照射検体が混入した場合は①のみの可能性がある。

複数回測定した場合、「照射された」と判断される例では、概ね複数回すべて同じ結果になる。しかし、①のみの場合は、照射・非照射試料の混合実験の結果から複数回測定してもすべて同じ結果を得られないであろう。①のみに 1 回でも該当すれば、「検体の一部が照射された場合または非照射検体に照射検体が混入した」と判定する。

E. 結論

以下の検討した結果を TL 測定手順に反映した。

検体の採取量は粒状試料では 100 g とし、粉末試料は 5 g とする。鉍物を多く分離できることが分かっているものは、少なくできる。たとえば、セロリシードでは 10 g 採取すればよい。また、ローレルのようにかさばるものは 50 g とする。照射試料から分離できる鉍物の発光

曲線は一山の単純な形を示すことが一般的であるが、特徴的な曲線もあった (図 1-2 ~ 1-4)。

黒コショウから分離できる鉍物量は 1.1 ~ 31.3 m g と非常に差があった。これと同一ロットの照射黒コショウに非照射鉍物を添加すると、51 ~ 138% 回収された。ただし、黒コショウから分離できた鉍物量を推定できなかった。添加した鉍物とともに分離した鉍物を測定したところ、発光極大が 190°C 付近に認められ、照射黒コショウ由来の鉍物も分離された。

測定に用いる試料皿の形状を照射した TLD 素子を用いて検討したが、素材の板厚が厚くなると発光極大の温度がやや高くなり、縁の高さが高くなると TL 発光比にやや差が生じた。素材はステンレスまたはアルミニウムとし、板厚は 0.2 ~ 0.5mm 程度、TL 装置のヒータに密着する大きさが適切である。また、照射した TLD 素子 (たとえば、TLD100 など) を用いて、発光極大 (V) の温度を確認するなど温度校正が必要がある。

数ヶ月の保存期間では、TL 発光比が低下するが、明所に保存したものでも判別できた。また、文献上は数年間、検知できるとされている。鉍物を分離後、TL 測定まで 1 週間程度の時間を経ても、ほとんど影響はない。ただし、迅速に測定を終了するのが望ましい。

照射の黒コショウを 2 ~ 20% の割合で、非照射黒コショウに混合して、鉍物を分離したところ、照射試料を 20% 混合した場合は 5 検体測定したところ、す

べてに発光極大が認められた。2%では明確に発光極大を認められなかった。他の試料では、どのくらいの混合率で判別できるかは、今後の研究を待ちたい。

照射した試料を加熱処理した場合の影響を5 kGy 照射した黄砂をモデル鉱物として検討した。TLD100 の発光極大 (V) より低いところに発光極大が認められたのは、150°Cで4分間、180°Cで10秒間加熱した場合であった。

発光量の標準化のために1kGyの照射をおこなうが、この照射線量とTL発光比はおおむね反比例する。1 kGy ± 20%程度に線量の管理が必要である。

黒コショウとターメリックそれぞれにγ線または電子線を照射した場合、線源にかかわらず、発光極大とTL発光比から、照射されたと判別できた。

判別のための発光量の下限値を検討した。

G. 発表

口頭発表 (予定) : 第43回 アイソトープ・放射線研究発表会 「照射・非照射混合香辛料のTL法による検知」

謝辞

各種香辛料から鉱物の分離にご協力いただき、TL測定の手順について、多くの経験を踏まえたご意見をいただきました独立行政法人食品総合研究所の等々力節子氏、斉藤希巳江氏に感謝いたします。

標準岩石に関する情報を提供していただき、TL法に関するご意見をいただきました東京都立産業技術研究所の関口正

之氏に感謝いたします。

忍耐を要する鉱物の分離作業を丁寧におこない、多数のTL測定を慎重におこなっていただきました各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 澁谷智晃、香取佳子、淵野清彦、柳哲郎；放射線照射食品の探知調査、食品衛生研究、55、57-62 (2005)
- 2) 田邊寛子；市販香辛料の熱ルミネセンス特性、東京都立産業技術研究所研究報告、4、149-150 (2001)
- 3) <http://aec.jst.go.jp/jicst/NC/senmon/syokuhin/index.htm>
- 4) EN 1784, Foodstuffs — Detection of irradiated food containing fat. Gas chromatographic analysis of hydrocarbons (2003)
- 5) EN 1785, Foodstuffs — Detection of irradiated food containing fat. Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of 2-alkylcyclobutanones (2003)
- 6) EN 1786, Foodstuffs — Detection of irradiated food containing bones. Method by ESR spectroscopy (1997)
- 7) EN 1787, Foodstuffs — Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy (2000)
- 8) EN 1788, Foodstuffs — Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated (2001)
- 9) EN 13708, Foodstuffs —

- Detection of irradiated food containing crystalline sugar by ESR spectroscopy (2002)
- 10) EN 13751, Foodstuffs – Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002)
- 11) EN 13783, Foodstuffs – Detection of irradiated food using Direct Epifluorescent Filter Technique/ Aerobic Plate Count (DEFT/APC). Screening method (2001)
- 12) EN 13784, Foodstuffs – DNA comet assay for the detection of irradiated foodstuffs. Screening method (2001)
- 13) EN 14569, Foodstuffs – Microbiological screening for irradiated food using LAL/GNB procedures (2004)
- 14) 後藤典子、山崎正夫；照射粉末食品の TL 測定における試料調製、食品照射、**40** 15-18 (2005)
- 15) J. H. Kwon, H. W. Chung, M.W. Byun and I. J. Kang: Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **52** 151-156 (1998)
- 16) C. Soika and H. Delincee ; Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food-Effects of dose rate on glow curves of quartz, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **33**, 440-443 (2000)
- 17) 関口正之、水野弘明；地球科学的標準岩石の TL 発光特性と食品照射検地への利用の可能性、第 41 回日本食品照射研究協議会 年次大会 講演要旨、p 17 (2005)
- 18) D. C. W. Sanderson, L.A. Carmichel and S. Fisk; Thermoluminescence detection of irradiated fruits and vegetables: international interlaboratory trial. *J. AOAC Int.*, **86**, 971-975 (2003)
- 19) 矢吹貞代、金山普司、本多将俊；黄土標準 (CJ1) 及び黄砂アエロゾル標準物質 (CJ 2) の鉱物組成、地球環境、**7**,171-179 (2002)
- 20) D. C. W. Sanderson, C. Slater and K. J. Cairns, : Detection of irradiated food: *Nature* **340**, 23-24 (1989)
- 21) D. C. W. Sanderson, C. Slater and K. J. Cairns, : Thermoluminescence of foods: origins and implications for detecting irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **34**, 915-924 (1989)
- 22) S. Pinnioja: Suitability of the thermoluminescence method for detection of irradiated foods. *Radiat. Phys. Chem.* **42**, 397-400 (1993)
- 23) G. Lesgards, A. Fakirian and J. Raffi: Thermoluminescence identification of irradiated foodstuffs: LARQUA research. Detection methods for irradiated foods -Current Status. Edited by C.H. McMurray, E.M Stewart, R. Gray and J. Pearce, Royal Society

- of Chemistry, Cambridge, UK, 1996 158-167
- 24) I. Rosenthal: Analytical methods for post-irradiation dosimetry of foods. *Pure & Appl. Chem.*, **65**, 165-172 (1993)
- 25) D. C. W. Sanderson, L. A. Carmicheal and J. D. Naylor: Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods. *Detection Methods for Irradiated Foods — Current Status*. Edited by C. H. McMurray, E. M. Stewart, R. Gray and J. Pearce, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 124-138 (1996)
- 26) D. C. W. Sanderson, L. A. Carmicheal and J. D. Naylor: Photostimulated luminescence and thermoluminescence techniques for the detection of irradiated food. *Food Sci. Technol. Today*, **9**, 150-154 (1995)
- 27) 田辺寛子: 照射食品の検知のための熱ルミネッセンス法における TL 発光極大の分離 東京都立産業技術研究所研究報告、1、56-59 (1998)
- 28) H. M. Khan, H. Delincee: Detection of irradiated treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. *Radiat. Phys. Chem.* **46** 717-720 (1995)
- 29) H. M. Khan, I. A. Bhatti, H. Delincee: Identification of irradiated pluses by thermoluminescence of contaminating minerals. *Radiat. Phys. Chem.* **52** 145-149 (1998)
- 30) K. Malec-Czechowska, G. Strzelczak, A. M. Danciewicz, W. Stachowicz and H. Delincee: Detection of irradiated treatment in dried mushrooms by photostimulated luminescence, EPR spectroscopy and thermoluminescence measurements., *Eur. Food Res. Technol.*, **216**, 157-165 (2003)
- 31) A. L. C. H. Villavicencio, J. Mancini-Fiho and H. Delincee: Application of different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage. *Radiat. Phys. Chem.* **52**, 161-166 (1998)
- 32) G. A. Schreiber, U. Wagner, A. Leffke, N. Helle, J. Ammon, H.-V. Buchholtz, H. Delincee, S. Estendorfer, K. Fuchs, H.-V. von Grabowski, W. Kruspe, K. Mainczyk, H. Munz, H. Nootenboom, C. Schleich, N. Vreden, C. Wiezorek and K. W. Bogl: Thermoluminescence analysis to detect irradiated spices, herb and spice-and-herb mixtures — an intercomparison study. Bericht des Instituts für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes, 1993, SozEpi-Heft 2/1993, German Federal Health Office (Bundesgesundheitsamtes,