

原 著

# 非照射香辛料に混合した照射香辛料の 熱ルミネセンス法による検知

後藤典子, 山崎正夫, 関口正之, 等々力節子, 宮原 誠

Reprinted from  
RADIOISOTOPES, Vol.56, No.3  
March 2007



Japan Radioisotope Association

<http://www.jrias.or.jp/>

## 原 著



## 非照射香辛料に混合した照射香辛料の熱ルミネセンス法による検知

後藤典子, 山崎正夫\*, 関口正之\*, 等々力節子\*\*, 宮原 誠\*\*\*

東京都立皮革技術センター

131-0042 東京都墨田区東墨田 3-3-14

\* 地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

158-0081 東京都世田谷区深沢 2-11-1

\*\* 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所

305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-2

\*\*\* 国立医薬品食品衛生研究所

158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

2006年9月20日 受理

照射香辛料と非照射香辛料を混合した混合香辛料を、黒コショウとパプリカについてそれぞれ5検体ずつ作製した。5.4 kGy 照射した黒コショウを2% (w/w) 混合した混合香辛料では照射による発光極大が認められなかった。照射したものを5又は10% 混合した場合は、「照射」、「一部照射」、「どちらでもない」と判定された。照射したものを20% 混合したすべての試料は「照射」と判定された。5.0 kGy 照射したパプリカを5.0% 混合した混合香辛料はすべて「照射」と判定された。照射試料を0.2% 以上混合したものは、すべての試料では150～250℃の範囲に発光極大が認められた。

以上の結果では、スパイスの種類によって「照射」と判定できる混合割合が異なることを示した。TL発光量の積算温度範囲を70～400℃とTLD100に基づく約150～250℃に近い範囲にすると、TL発光比は後の方が低くなるが、「照射」と判定される試料はほぼ同じ判定であった。放射線を照射していない黒コショウとパプリカに紫外線を照射しても、放射線を照射したと判定されることはなかった。

Key Words : blend, spice, thermoluminescence, black pepper, paprika, temperature range for integration, ultraviolet ray irradiation,  $\gamma$  ray irradiation

## 1. はじめに

海外では三十数か国で食品の殺菌や発芽防止のために放射線の照射が行われている。食料の多くを輸入に依存している我が国では、未許可の照射食品が輸入されることを防止するため、検疫所では書類での審査を行っている。しかし、輸入食品そのものを検体とした照射食品の検知法が確立されていない現状においては、国内に照射食品が流通するおそれがある。国内の市販食品について実施された予備（先行）調査によると、照射の疑いのあるものも報告されてお

り<sup>1),2)</sup>、検知法の確立は重要な課題である。

一方、国内においては2000年12月に全日本スパイス協会から、香辛料への放射線照射の許可について国へ要請が出されている。また、2005年12月から原子力委員会の食品照射専門部会において、食品照射に関する現状等について調査・審議が行われ、2006年7月から香辛料の殺菌のための放射線照射を認める報告書案をまとめている。今後、ジャガイモ以外の食品への照射が認められた場合、「照射済み」の表示とその厳格な管理を行う手段としての検知法の確立が必要である。一方、食品関連企業において

コンプライアンスの重要性が認識された昨今、取り扱う食品が照射されたものであるかどうかについて関心は強い。

香辛料の場合、国際的には照射したものと非照射のものが流通している。食品の流通段階で、非照射食品に照射食品が混合あるいは混入するケースも予想される。照射食品と非照射食品が同一の種類である場合と、異なる場合（香辛料が混合されたカレー粉など）が想定される。

光ルミネセンス法では、非照射試料に照射試料を混合しても、照射検知ができるとの報告<sup>3)</sup>がある。

熱ルミネセンス (TL) 法も、鉱物が付着している香辛料などの食品に適用できるので、検出精度の良い照射食品の検知法である。これまでの TL 法の研究<sup>4),5)</sup>を基に、照射試料が非照射試料に混合している場合について、照射食品の混合割合と TL 法による照射の判定との相関、検知の限界を検討した。

なお、本研究では、複数の素材が混合された食品のうち、一つの素材だけが照射されている場合などを想定すると実験系が複雑になるので、1種類の素材に絞って照射品が非照射品に混入した場合を実験系として用いた。

また、殺菌方法として、放射線とエネルギーが近い紫外線を利用することも考えられるので、紫外線を照射した試料の TL 発光曲線の特性と照射判定への影響についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 照射試料の調整

黒コショウ (ホール)：海外で収穫後、殺菌が行われていないと推定されるものを輸入者から購入し、実験前に TL 法で放射線照射が行われていないことを確認した。この黒コショウの一部を 500 g に小分けし、厚さ約 2 cm にし、原子燃料工業株式会社で電子線 (10 MeV, 10 mA) を片面照射した。RADIACHROMIC 線量計 (Far West Technology 社製) で試料の表面・裏面を測定した線量の平均は 5.4 kGy で

あった。

パプリカ (粉末)：都内小売店で購入した同一ロットのビン詰めをピーカで混合攪拌して均一にし、実験前に TL 法で放射線が照射されていないことを確認した。このパプリカの一部を東京都立産業技術研究所の <sup>60</sup>Co 線源 (185 TBq) で 5.0 kGy 照射した。照射線量は、あらかじめ英国 National Physical Laboratory で校正したアラニン線量計及びセリウム線量計 (Ceric Cerous: Nordion 社製) で線量率を決定した位置に試料を置き、照射時間から算出した。標準化のために 1.0 kGy 照射した場合も同様である。

### 2.2 装置

- ・熱ルミネセンス測定装置：HARSHAW QS 3500  
試料室：窒素ガス雰囲気 (2 L/min)  
測定温度：開始温度 70 °C, 終了温度 400 °C  
昇温速度：6 °C/s
- ・恒温槽 (50 ± 5 °C)
- ・遠心分離機  
運転条件：1 000 G, 2 分間
- ・紫外線ランプ：東芝製 GL-15, 19 W

### 2.3 試薬等

- ・ポリタングステン酸ナトリウム (Sodium polytungstate: SPT) 溶液 (比重 2.0)  
 $\text{Na}_6[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  250 g を水 150 mL に溶かした。
- ・タングステン酸ナトリウム：試薬特級飽和溶液
- ・塩酸：1 mol/L
- ・アンモニア水：1 mol/L
- ・アセトン：試薬特級
- ・TLD 100：HARSHAW 製, 直径 3 mm, 厚さ 0.3 mm  
アニール方法：400 °C に保持した電気炉に 1 時間放置し、ただちに 100 °C に保持した恒温槽に移し、2 時間放置後、室温で保存した。
- ・黄砂：標準岩石 (CJ-2)

#### 2・4 TL 測定試料の作製<sup>6)</sup>

電子線 (10 MeV) で 5.4 kGy 照射した黒コショウを, 非照射試料に重量比で一定割合加え, 合計 100 g とした。以下, 照射・非照射試料を混合したものを「混合試料」という。TL 測定には各混合割合 (照射黒コショウ含有率: 2%, 5%, 10%, 20%) ごとに 5 試料を測定した。各試料に約 200 mL の蒸留水を加え, 超音波浴に 15 分間入れた後, 125  $\mu\text{m}$  のナイロンメッシュ上で蒸留水で洗い, 洗浄液の沈殿を遠沈管に集めた。これに SPT 溶液 (比重=2.0) を加え, 有機物との比重差で鉍物を分離精製した。

パプリカは,  $\gamma$  線で 5.0 kGy 照射したものを非照射試料に一定割合加え, 合計 4 g とした。TL 測定には各混合割合 (照射パプリカ含有率: 0.2%, 0.5%, 2%, 5%) ごとに 5 試料を測定した。各試料を飽和タングステン酸ナトリウム溶液に懸濁させ, 沈殿を別の遠沈管に移し, これに SPT 溶液を加え, 鉍物を精製した。

TL 測定用の試料皿は厚さ 0.2 mm のステンレス製で, 直径 6 mm, 縁の高さ 1 mm のものを用いた。

それぞれの試料から分離した鉍物を試料皿に採り, 50  $^{\circ}\text{C}$  で 16 時間アニール後, TL 装置で発光量 Glow 1' を測定後, 引き続き発光量 Glow 1'B (熱影響による発光) を測定し,

$$\text{Glow } 1 = \text{Glow } 1' - \text{Glow } 1'B$$

を求めた。その後, 発光量の標準化のために  $\gamma$  線を 1.0 kGy 照射し, 50  $^{\circ}\text{C}$  で 16 時間加熱後, 再度発光量 Glow 2' を測定した。引き続き再度発光量 Glow 2'B (熱影響による発光) を測定し,

$$\text{Glow } 2 = \text{Glow } 2' - \text{Glow } 2'B$$

を求めた。TL 発光比は Glow 1/Glow 2 で求めた。

#### 2・5 TL 測定における温度の確認

EN 規格 (1788:2001) では, TLD100 のピーク V ( $X^{\circ}\text{C}$ ) と VI ( $X+IS^{\circ}\text{C}$ ) の温度を基に規

定した温度範囲 [ $X-IS^{\circ}\text{C}$   $\sim$   $X^{\circ}\text{C}$ ] で, 発光量を積算することを推奨している。EU の機関が実施した共通試料による研究室間試験<sup>7)-9)</sup> では, 全温度域 (本研究では 70  $\sim$  400  $^{\circ}\text{C}$  の範囲) で積算するより, 放射線照射に起因する発光と考えられるこの規定温度範囲で発光量を積算したほうが, 照射, 非照射の TL 発光比による判別が明確になるとの結論が得られている。そこで, 本研究で使用した TL 装置で TLD100 を 10 回測定し, この規定温度範囲を求めたところ 167  $\sim$  232  $^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 2・6 紫外線照射試料の作製

標準鉍物の黄砂 (CJ-2) は, 滅菌のために  $\gamma$  線が照射されていたので, 400  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間アニールしたのち, 5 cm の距離から紫外線ランプで照射した。また, 非照射の黒コショウ 100 g 及びパプリカ 5 g をそれぞれバットに薄く広げ, 50 cm の距離から紫外線ランプで照射した。紫外線ランプから 50 cm の位置で, 220  $\sim$  390 nm の波長域の強度を測定したところ 0.28  $\text{mW}/\text{cm}^2$  であった。紫外線照射後, 容器に移しアルミニウム箔で遮光し保存したものについて, 混合試料と同様に鉍物を分離した。ただし, 1 試料から分離した鉍物を五つに分けて測定した。

#### 2・7 判定基準

「照射」, 「一部照射」の判定は EU で公定法として制定されている EN 規格に従った。

TL 法を規定した EN 規格 (1788:2001) では, 照射の判定基準は「TL 発光比が 0.1 以上」かつ「150  $\sim$  250  $^{\circ}\text{C}$  に発光極大が認められること」としている。この基準を満たした場合に「照射」と判定した。なお, この規格の注記に「食品の一部が照射された場合は, TL 発光比が 0.1 未満でも発光極大は認められる。」とあるので, TL 発光比が 0.1 未満で, 発光極大が 150  $\sim$  250  $^{\circ}\text{C}$  に認められた場合は「一部照射」と判定した。

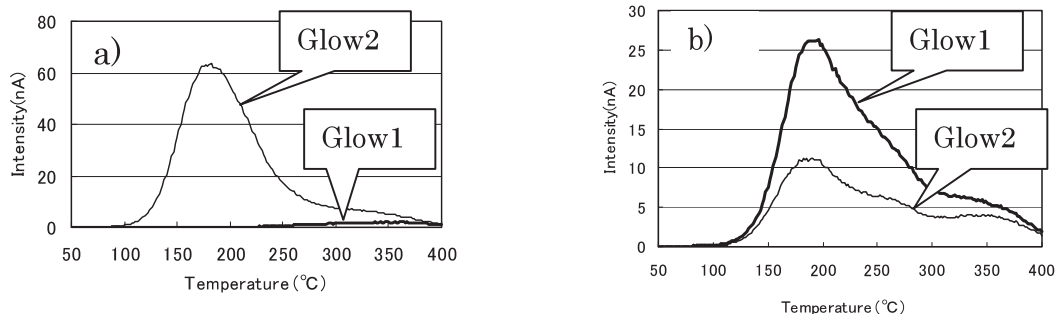


Fig. 1 TL glow curves of black pepper.

a) Glow1 and Glow2 curves of un-irradiated black pepper.

b) Glow1 and Glow2 curves of 5.4 kGy-irradiated black pepper.

Table 1 TL glow ratios and shapes of glow curves for the blend of the 5.4 kGy-irradiated and un-irradiated black pepper

Irradiated ratio	0 %		2 %		5 %		10 %		20 %		100 %	
Sample No.	Ratio	Shape	Ratio	Shape	Ratio	Shape	Ratio	Shape	Ratio	Shape	Ratio	Shape
1	0.041	—	0.053	S	0.11	P	0.12	S	0.20	P	2.0	P
2	0.064	—	0.10	—	0.030	—	0.019	P	0.39	P	2.0	P
3	0.041	—	0.070	S	0.052	S	0.13	—	0.17	P	2.1	P
4	0.042	—	0.070	—	0.060	P	0.060	—	0.16	P	2.0	P
5	0.021	—	0.070	S	0.069	—	0.15	P	0.16	P	2.5	P

Irradiated ratio: The ratio of irradiated black pepper on samples

Ratio: TL glow ratios.

Shape: Shapes of glow1 curves were classified as “S”, “P” and “—”.

S: Shoulder at 190-220°C

P: Maximum peak at 170-190°C

—: Neither shoulder nor maximum peak appeared.

### 3. 結果及び考察

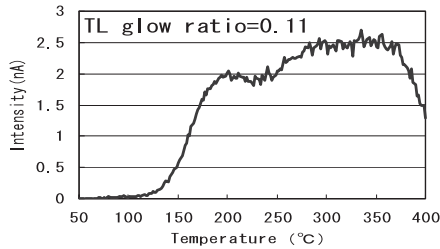
#### 3.1 黒コショウの混合試料

黒コショウの非照射試料、及び5.4 kGy照射試料から分離した鉍物の発光曲線をFig. 1に示す。照射試料を2～20%の割合で非照射試料に混合し調製した黒コショウ混合試料のTL測定結果をTable 1に示す。

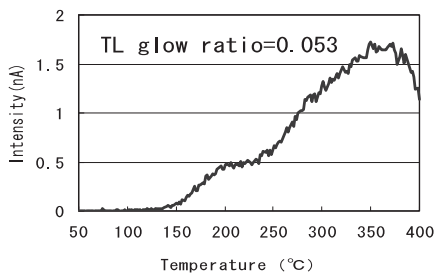
発光曲線 (Glow 1) の形により、次の3種類に分類した。Fig. 1に示したように、170～190°Cに発光極大が認められたものを「P」と

した。また、190～220°Cにかけて肩が認められたものを「S」、150～250°Cの範囲に肩も発光極大も認められなかったものを「—」とした。Fig. 2にこれら3種類の発光曲線の例を示す。

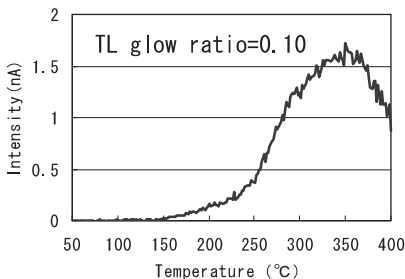
100 gの黒コショウから分離できた鉍物の量は1.1～31.3 mg (平均5.1 mg, 40回測定) とバラツキが大きく、5試料中すべてが「照射」と判定されたものは照射試料を20%混合した場合のみであった。照射試料の割合が5～10%の場合には、「照射」、「一部照射」と判定され



An example of “P” (the blend included 5% of irradiated black pepper)



An example of “S” (the blend included 2% of irradiated black pepper)



An example of “—” (the blend included 2% of irradiated black pepper)

Fig.2 TL glow1 curves of the blend of 5.4 kGy-irradiated and un-irradiated black pepper. Shapes of glow1 curves were classified as “S”, “P” and “—”.

たものが各1試料ずつ, 他の3試料はいずれにも判定されなかった。また, 混合割合が2%の試料では, 照射されたことを明確に確認するこ

とはできなかった。

### 3.2 パプリカの混合試料

パプリカの非照射試料と, 5.0 kGy 照射した試料から分離した鉍物の発光曲線を Fig.3 に示す。照射したパプリカの発光曲線には 170°C と 220°C 付近に発光極大が認められた。また, 混合試料の発光曲線 (Glow 1) を Fig.4 に示す。これらのグラフに TL 発光比が最大の例と最小の例を示した。

パプリカでは, 照射試料の割合が高くなるにつれ, TL 発光比は大きくなった。照射試料を 0.2% 混合した場合, TL 発光比 (5 回の平均) は 0.017, 0.5% では 0.037, 2.0% では 0.08, 5.0% では 0.23 であった。照射試料を 0.2 ~ 5.0% 混合したいずれの場合も, 5 試料中すべてにおいて 170 ~ 220°C 付近に発光極大が認められた。4 g の粉末パプリカから分離できた鉍物量は 6.2 ~ 9.2 mg (平均 8.3 mg, 20 回) とバラツキが少なく, 鉍物の分布が均一なため黒コショウより照射試料の割合が少なくても, 発光極大が確認できたと考えられる。照射したものを 5% 混合した場合は全ての試料で「照射」と判定され, 0.2 ~ 2.0% では「一部照射」と判定された。

K. Malec-Czechowaska ら<sup>10)</sup>が4種類の非照射 flavour blends に 7 kGy 照射したパプリカを混合した報告では, 0.05% でも照射に特有の発光極大が認められ(「一部照射」), TL 発光比が 0.1 以上になる割合は 1.0% 以上とされている。非照射 flavour blends 中の鉍物量が不明であるが, 混合割合に対する判定結果は本研究と類似の関係を示していた。

### 3.3 発光量の積算温度範囲の TL 発光比への影響

Glow 1 及び Glow 2 について, TLD100 のピーク V (X °C) と VI (X+IS °C) の温度を基に規定した温度範囲 (167 ~ 232 °C) で積算した TL 発光比と, 70 ~ 400 °C の範囲で積算した

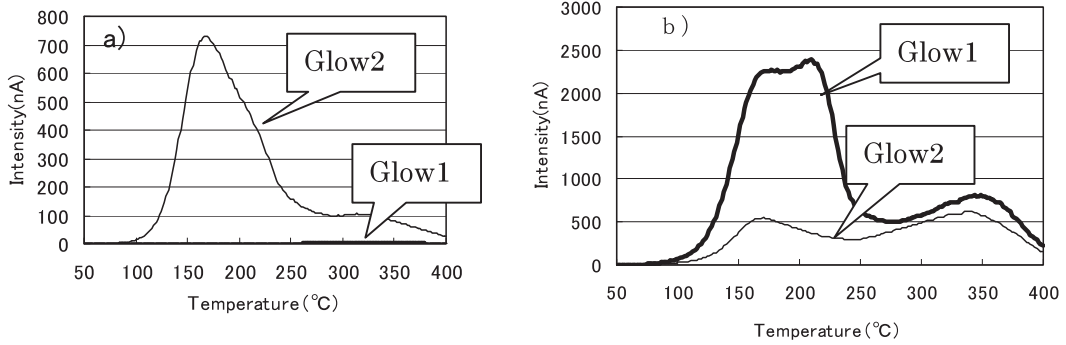
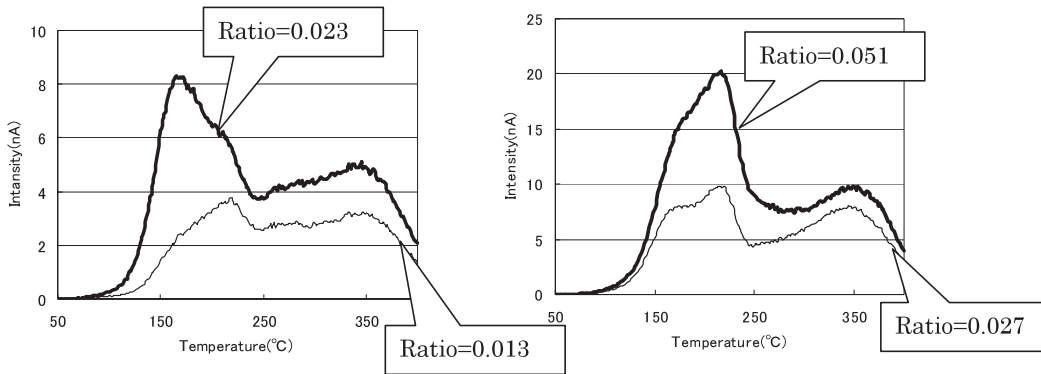


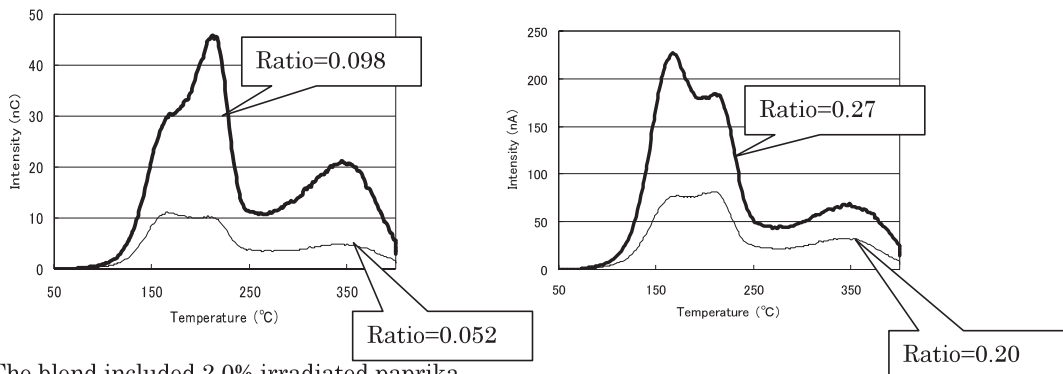
Fig. 3 TL glow1 curves of paprika.

- a) Glow1 and Glow2 curves of un-irradiated paprika. TL glow ratio was 0.008.
- b) Glow1 and Glow2 curves of 5.0 kGy-irradiated paprika. TL glow ratio was 2.6.



The blend included 0.2% irradiated paprika.

The blend included 0.5% irradiated paprika.



The blend included 2.0% irradiated paprika.

The blend included 5.0% irradiated paprika.

Fig. 4 TL glow1 curves of the blend of 5.0 kGy-irradiated paprika. Figures of the example of highest TL glow ratio and lowest TL glow ratio.

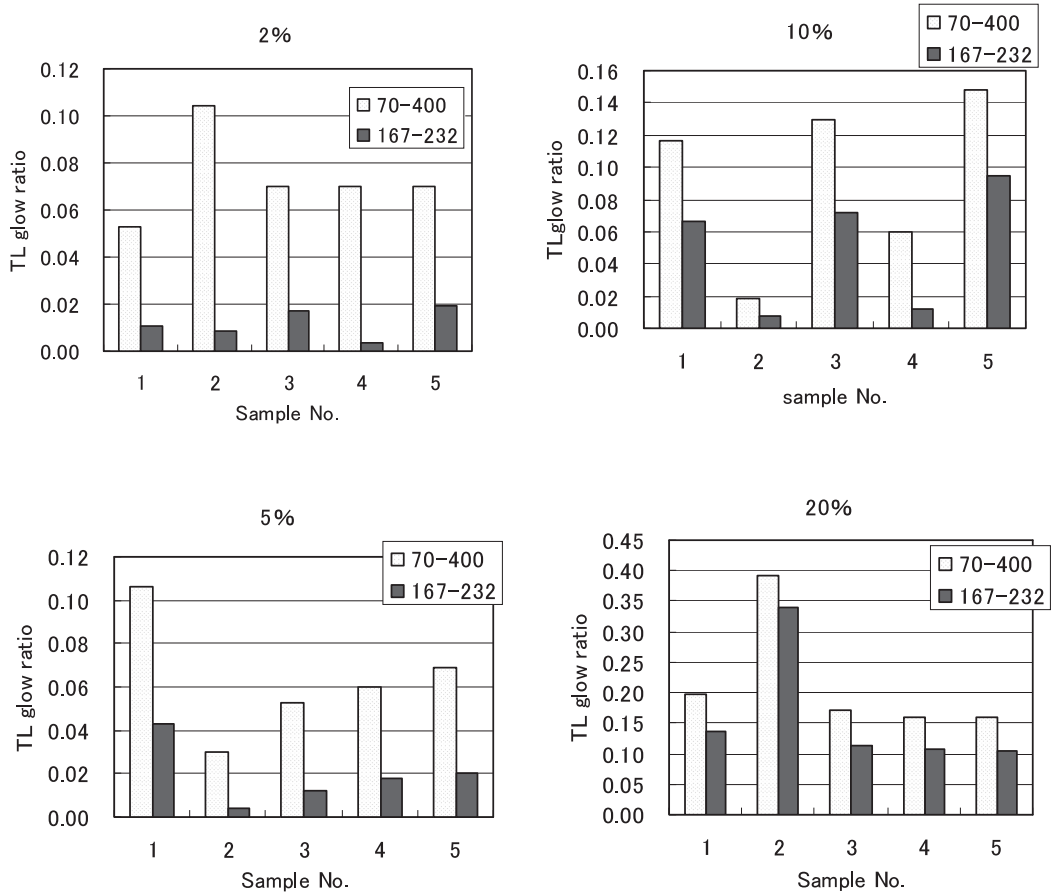


Fig. 5 Effect of temperature range on the TL glow ratios in black pepper.

Quantity of light emission were integrated in the temperature range of 70 - 400 °C and 167 - 232 °C. Value above the top of the figure shows proportion of irradiated black pepper in the blended samples by weight.

TL 発光比を比較したグラフを, Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。167 ~ 232 °C の温度範囲で積算した混合試料の結果では, TL 発光比がすべて低下した。

黒コショウでは, 照射したものを 5 又は 10% 混合した試料では, 「照射」と判定されたものが TL 発光比 0.1 未満になり, 「一部照射」と判定された。照射したものを 20% 混合した試料では, TL 発光比が低下したが判定は変わらず「照射」であった。照射試料を 5.0% 混合したパプリカでは, TL 発光比は低下したものの 0.1 以上から 0.1 未満になった例はなく, 判定は変わらなかった。

本研究では 70 ~ 400 °C の範囲で積算するため, 熱影響を差し引いた。しかし, 熱による影響 (TL 発光) は 350 °C 付近から徐々に大きくなり, 300 °C 以下の範囲で積算する場合は熱影響を考慮する必要がない。このため, Glow 1'B や Glow 2'B の測定をする必要がなくなり, Glow 1', Glow 2' の 1 回測定で良いため測定時間の短縮が図れる。

#### 3.4 紫外線照射の影響

400 °C で 2 時間アニールした後, 紫外線を 60 分間照射した黄砂の発光曲線を Fig. 7 に示す。自然放射線による発光がないので, 紫外線



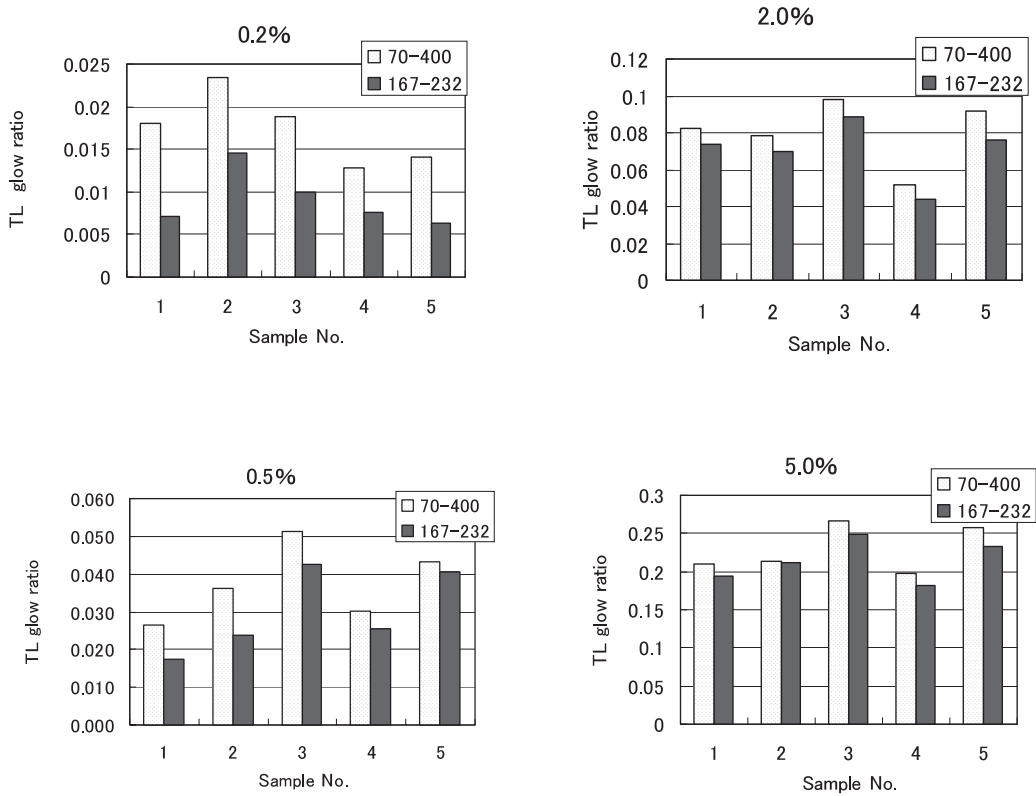


Fig. 6 Effect of temperature range on the TL glow ratios in paprika. Quantity of light emission were integrated in the temperature range of 70 – 400 °C and 167 – 232 °C. Value above the top of the figure shows proportion of irradiated paprika in the blended samples by weight.

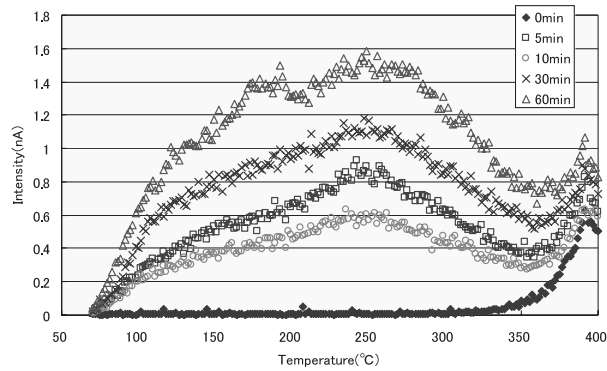


Fig. 7 The effects of differences in irradiation time of ultraviolet ray to TL glow curves of yellow sand. Numerical number in the column shows the minutes of ultraviolet rays irradiation. Yellow sand was annealed at 400 °C before UV irradiation.

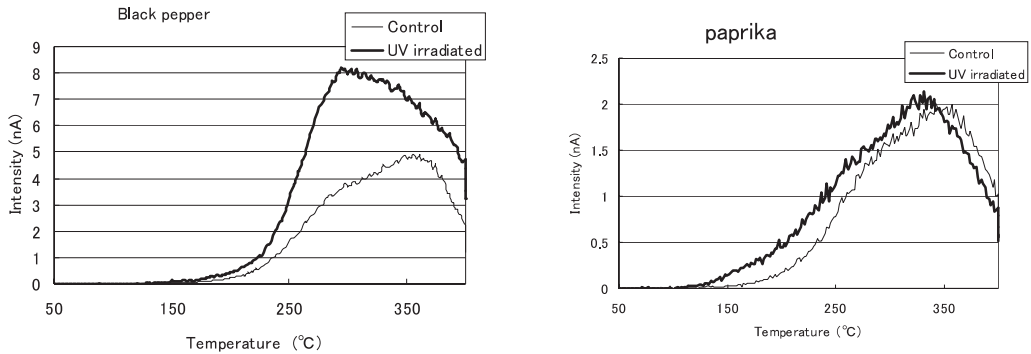


Fig. 8 TL glow curves of ultraviolet rays irradiated black pepper (left) and paprika (right). Samples were irradiated with ultraviolet rays for 60 minutes, and after 4 days TL glow curves were measured.

Table 2 Effect of ultraviolet ray irradiation on the TL glow ratio in black pepper and paprika

	Black pepper		Paprika	
	Control	UV irradiated	Control	UV irradiated
Average	0.061	0.038	0.0065	0.0069
Standard deviation	0.008	0.008	0.0015	0.0007

Control: Un-irradiated neither by  $\gamma$ -ray nor ultraviolet rays

の影響がはっきりと現れている。発光極大は 250 °C 付近にあり、放射線照射による発光極大に類似していた。

そこで、放射線非照射の黒コショウとパプリカに紫外線を照射した。黒コショウとパプリカに紫外線を照射し、4 日後に TL 測定した結果を Fig. 8 及び Table 2 に示した。TL 発光比について、紫外線を照射したものと非照射試料 (control) の平均値の差の検定 (t-検定) を行ったところ、パプリカでは危険率 5% で有意差がなかったが、黒コショウでは有意差があった。黒コショウでは平均値に差があったが、紫外線を照射することによって、TL 発光比が大きくなることはなく、0.1 以下であった。

Fig. 8 に示すように、紫外線を照射すると、未照射試料により低温側に発光極大が出現したが、250 °C より高温側であり、放射線を照射したときのように 250 °C 以下ではなかった。紫

外線照射により、放射線照射と類似の発光が得られる懸念があったが、以上の結果から黒コショウとパプリカでは、紫外線照射が放射線照射による「照射」又は「一部照射」と誤判定されることはないと考えられる。

しかし、Göksu-Ögelman ら<sup>11)</sup>はハーブの一種であるセージに付着している鉱物について紫外線と  $\gamma$  線を照射後の TL 発光曲線の特徴を検討し、 $\gamma$  線で照射した場合 (照射条件は不明) は 225 ~ 250 °C に発光極大があり、紫外線を照射した場合は 175 °C に発光極大があると報告している。食品の種類や生産地が判定に及ぼす影響を評価することも重要と考えられる。

#### 4. 結 論

本研究では、一つの混合割合に対して 5 試料を測定した。

5.4 kGy 照射した黒コショウを 2% 混合し

た場合では、すべての試料において照射による発光極大が認められなかった。照射試料を5又は10%混合した場合は、「照射」、「一部照射」、「どちらでもない」と判定された。これは黒コショウに付着している鉍物量に大きなバラツキがあるためと推定された。照射したものを20%混合した場合はすべてで「照射」と判定された。

粉末パプリカでは、5.0 kGy 照射した試料を5.0%混合した場合はすべて「照射」と判定された。照射試料を0.2%以上混合したものでは、明瞭な発光極大が認められ、すべての試料で照射試料の混入を確認できた。粉末パプリカにおいては、同一の混合割合で判定結果に差がなく、試料に含まれる鉍物質の均一性が関与していると推定された。

照射試料を混合した香辛料では、種類によって照射されたことを確認できる割合に違いが認められた。

TL 発光量の積算範囲を70～400℃とTLD 100に基づく150～250℃に近い範囲（本研究では167～232℃）にすると、すべての混合試料でTL発光比は低くなったが、「照射」と判定されるものはほぼ同じ判定であった。

殺菌に紫外線を利用することも予想されるが、今回試料とした黒コショウとパプリカに関して、紫外線照射は放射線を照射したと判定されることはなかった。

本研究の一部は平成17年度厚生労働科学研究費によるものである。

## 文 献

- 1) 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)
- 2) 澁谷智見, 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)
- 3) Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A. and Fisk, S., Photostimulated luminescence detection of irradiated herbs, spices, and seasonings: international interlaboratory trial, *J. AOAC Int.*, **86**, 990-997 (2003)
- 4) 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, **39**, 8-12 (2004)
- 5) 中馬 誠, 齊藤希巳江, 等々力節子, TL 法による照射馬鈴薯の検知, 日本食品科学工学会, **51** (6), 298-303 (2004)
- 6) 平成17年度厚生労働科学研究費補助金(食の安心・安全確保事業) 研究報告
- 7) Schreiber, G. A., Wagner, U., Leffke, A., Helle, N., Ammon, J., Buchholtz, H.-V., Delincée, H., Estendorfer, S., Fuchs, K., von Grabowski, H.-U., Kruspe, W., Mainczyk, K., Münz, H., Nootenboom, H., Schleich, C., Vreden, N., Wiezorek, C. and Bögl, K. W., 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, SozEp-Heft 2/1993, German Federal Health Office (Bundesgesundheitsamtes, Berlin)
- 8) Schreiber, G. A., Wagner, U., Helle, N., Ammon, J., Buchholtz, H.-V., Delincée, H., Estendorfer, S., von Grabowski, H.-U., Kruspe, W., Mainczyk, K., Münz, H., Schleich, C., Vreden, N., Wiezorek, C. and Bögl, K. W., Thermoluminescence analysis to detect irradiated fruit and vegetables—an intercomparison study. Bericht des Instituts für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes, SozEp-Heft 3/1993, German Federal Health Office (Bundesgesundheitsamtes, Berlin)
- 9) Schreiber, G. A., Wagner, U., Ammon, J., Brunner, J., Butz, B., Carmichael, L., Delincée, H., Eisen, S., Fienitz, B., Frohmuth, G., Hammerton, K., Helle, N., Jahr, D., Kispéter, J., Klein, H., Kruspe, W., Kuhn, T., Mainczyk, K., Meyer, H., Münz, H., Nootenboom, H., Pfordt, J., Sanderson, D. C. W., Schleich, C., Vreden, N., Zachäus, U., Zoost, C. and Bögl, K. W., An Interlaboratory Study on Identification of Irradiated Potatoes and on the Estimation of Applied Doses by Thermoluminescence Analysis. Report of the Federal Institute

- for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine, 1997 BgVV-Hefte 13/1997 (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin)
- 10) Malec-Czechowska, K. and Stachowicz, W., Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method, *Nukleonika*, **48**, 127-132 (2003)
- 11) Göksu-Ögelman, H. Y. and Regulla, D.F., Detection of irradiated food, *Nature*, **340**, 23 (1989)

## Abstract

### Detection of Irradiated Spice in Blend of Irradiated and Un-Irradiated Spices Using Thermoluminescence Method

Michiko GOTO, Masao YAMAZAKI\*, Masayuki SEKIGUCHI\*,  
Setsuko TODORIKI\*\* and Makoto MIYAHARA\*\*\*

Tokyo Metropolitan Leather Technology Center  
3-3-14 Higashisumida, Sumida-ku, Tokyo, 131-0042, Japan

\*Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute  
2-11-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158-0081, Japan

\*\*National Food Research Institute

2-1-2 Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki Pref. 305-8642, Japan

\*\*\*National Institute of Health Sciences

1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8501, Japan

*Five blended spice sample were prepared by mixing irradiated and un-irradiated black pepper and paprika at different ratios. Blended black pepper containing 2% (w/w) of 5.4 kGy-irradiated black pepper showed no maximum at glow1. Irradiated black pepper samples, mixed to 5 or 10% (w/w), were identified as "irradiated" or "partially irradiated" or "un-irradiated". All samples with un-irradiated pepper up to 20% (w/w) were identified as "irradiated". In the case 5.0 kGy-irradiated paprika were mixed with un-irradiated paprika up to 5% (w/w), all samples were identified as "irradiated". The glow1 curves of samples, including irradiated paprika at 0.2% (w/w) or higher, exhibited a maximum between 150 and 250°C.*

*The results suggest the existence of different critical mixing ratio for the detection of irradiation among each spices. Temperature range for integration of the TL glow intensity were compared between 70 – 400°C and approximate 150 – 250°C, and revealed that the latter temperature range was determined based on the measurement of TLD100. Although TL glow ratio in 150 – 250°C was lower than that of 70 – 400°C range, identification of irradiation was not affected. Treatment of un-irradiated black pepper and paprika with ultra-violet rays had no effect on the detection of irradiation.*

(Received September 20, 2006)