

[ 報文 ]

熱ルミネッセンス法における TL 発光曲線の  
積分温度範囲の TL 比に対する影響  
- 厚生労働省通知法と CEN 標準分析法の比較 -

等々力節子, 斉藤希巳江, 辻本佑佳

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 2-1-12)

**TL glow ratios at different temperature intervals of integration  
in thermoluminescence method  
- Comparison of Japanese standard (MHLW notified) method  
with CEN standard methods -**

Todoriki Setsuko, Saito Kimie and Tsujimoto Yuka

*National Food Research Institute, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan*

**Summary**

The effect of the integration temperature intervals of TL intensities on the TL glow ratio was examined in comparison of the notified method of the Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW method) with EN1788. Two kinds of un-irradiated geological standard rock and three kinds of spices (black pepper, turmeric, and oregano) irradiated at 0.3kGy or 1.0kGy were subjected to TL analysis. Although the TL glow ratio exceeded 0.1 in the andesite according to the calculation of the MHLW notified method (integration interval; 70 ~ 490 °C), the maximum of the first glow were observed at 300 °C or more, attributed the influence of the natural radioactivity and distinguished from food irradiation. When the integration interval was set to 166 ~ 227 °C according to EN1788, the TL glow ratios became remarkably smaller than 0.1, and the evaluation of the un-irradiated sample became more clear. For spices, the TL glow ratios by the MHLW notified method fell below 0.1 in un-irradiated samples and exceeded 0.1 in irradiated ones. Moreover, Glow1 maximum temperatures of the irradiated samples were observed at the range of 168 ~ 196 °C, and those of un-irradiated samples were 258 °C or more. Therefore, all samples were correctly judged by the criteria of the MHLW method. However, based on the temperature range of integration defined by EN1788, the TL glow ratio of un-irradiated samples remarkably became small compared with that of the MHLW method, and the discrimination of the irradiated sample from non-irradiation sample became clearer.

**Key words:** Thermoluminescence, TL glow ratio, integration intervals, EN1788, MHLW notified methods

## はじめに

熱ルミネッセンス(TL)法は、食品に混入した主にケイ酸塩鉱物に由来する発光計測を原理とする検知法である。欧州では、ハーブやスパイス、バレイショなどを対象に試験室間共同試験<sup>1)-3)</sup>による分析法の妥当性が確認され、1996年に欧州規格EN1788<sup>4)</sup>が制定された。さらに2001年に、適用食品の拡大と判定基準に一部照射された混合品に対するTL比とピーク形状の解釈を加えた改訂がなされた<sup>5)</sup>。EU加盟国の多くは、EC指令EC1999/2に基づく市場食品のサーベイランスにこの分析法を用い、その結果を公表している<sup>5)</sup>。現在、このEN1788:2001を含む9つの欧州規格は、食品の国際規格を定めるコーデックス委員会により、コーデックス照射食品の標準分析法として採択されている<sup>6)</sup>。

一方、我が国では厚生労働科学研究の成果に基づき、EN1788:2001に独自の評価基準を取り入れた熱ルミネッセンス法が開発され、平成19年7月、この方法<sup>7)</sup>を用いて検疫所における香辛料のモニタリングを開始する旨が通知された<sup>8)</sup>。この厚生労働省の定める分析法(以下通知法)は、その後、分析対象品目の追加や若干の分析手順の変更を含む改訂がなされ<sup>9),10)</sup>、さらに、平成20年8月12日には、照射試料の判定のための発光ピーク温度を厚生労働省が定める標準物質のピーク温度(あるいはTLD-100のピークV温度から29 高温側)に変更する改訂がなされている<sup>11)</sup>。

EN1788は、TL装置による測定を終了温度を少なくとも350 以上とし、TL比算出のための積分温度範囲を、食品照射による発光ピークが出現すると考えられる温度範囲(TLD-100素子のピーク温度で規定)に狭めて計算している。そして、照射された試料の判定基準を「第一発光曲線(Glow1)の発光ピークが150 ~ 250 に観測され、TL比が0.1より大きい。(ただし、TL比が0.1より小さくても、試料の一部が照射された混合(ブレンド)品の場合は、明確なGlow1ピークが150 ~ 250 の範囲に観測される)」と規定している。

EN1788の付属書BではTLD-100を用いた装置の温度校正の他、TL比算出のための積分温度範囲設定の有用性を紹介している。また、TL比算出の際、食品からの鉱物質分離に伴う汚染を評価するために

MDL (Minimum detectable Integrated TL-intensity Level) を併せて規定し、正しい判定を得るのに必要な発光量の条件も定めている。

一方、通知法では、TL装置による測定温度範囲を70 ~ 490 に固定し、TL比算出のための積分温度範囲も70 ~ 490 としている。さらに、測定(鉱物)試料を外部の照射施設に輸送して再照射するため、TL比の算出式に発光量を測定鉱物試料の重量(1mg程度の小数点以下2桁の値)で除す補正を加えている。照射の判定基準は、「TL比が0.1以上、かつGlow1のピーク温度が標準物質のピーク温度(X)以下に観測される」とされている。通知法においても、「TL測定に用いる試料鉱物量を1 ~ 1.5mg」とし、「照射試料の発光ピークの判断はS/N比3以上とする」など、分析を成立させる条件が記述されているが、これらにもEN1788との間に相違が認められる(別表)。

このように、EN1788と通知法では、同じ「TL比 = 0.1」を判定の基準に盛り込んでいるが、その定義は異なっている。関口らは、異なる積算温度範囲で求めたTL比の比較を行い、TLD-100素子ピークを基準(EN1788推奨167-230 あるいは177-238)で算出したTL比は、照射試料の場合、70 ~ 400の積算温度範囲で得たTL比に比べ大きく、非照射試料のそれは小さくなる傾向があることから、積分温度範囲を狭くしたほうが、判定が明確になると報告している<sup>12)</sup>。通知法では、70 ~ 490 の温度を積分範囲に指定しており、EN1788によるTL比算出結果との違いがさらに大きくなる可能性がある。

本研究では、2種の地質学的標準岩石と食総研で照射した香辛料を用い、特に積分温度範囲と判定ピーク温度基準の違いに着目して、EN1788と通知法の比較を行った。

## 実験方法

## 1. 実験試料

## 1.1 標準岩石

産業技術総合研究所の提供する地球化学標準試料2種JG-1(Granodiorite:花崗閃光緑岩)、JB-1b(玄武岩Basalt)は、ゼネラルサイエンスコーポレーションより購入した。約1 ~ 1.5mgを秤量し、アセトンに懸濁して試料皿に滴下し、50 ± 5 の恒温槽中でアニーリング後、測定に用いた。

(別表) 厚生労働省通知法と EN1788 の分析条件と判定基準の比較

	通知 (0706002) (最終改正:平成 20 年 8 月 12 日)	EN1788 (2001)
TL 装置の機能	機器の温度誤差は室温付近で 5%以内	加熱最高温度が 350 以上 速度約 6 /sec で昇温度出来る装置 黒体放射を防止するフィルターの使用
試料皿規格	内径: 6mm, 高さ: 2mm, 重さ 107mg ± 10%, 底の厚さ 0.193 ~ 0.200mm	装置に合う円盤または浅いカップ (普通 9 ~ 10mm) 厚さ: 0.25mm ~ 0.5mm
鉱物試料重量	Glow1 測定時, 試料 1 ~ 1.5mg を皿に載せる	0.1mg ~ 5mg を推奨 Glow2 が 10 × MDL 以上の発光量を示し, かつ発光が飽和しない鉱物量が必要
測定温度範囲	70 ~ 490	70 ~ 350 ないし 500
積分温度範囲	70 ~ 490	概ね 150 ~ 250 (TLD-100 素子のピーク温度)
TL 比の計算式	TL 比 = G1/G2 G1 = (G1-B1) / (B1W-DW) (nC/mg) G2 = (G2-B2) / (B2W-DW) (nC/mg)	TL 比 = Glow1/Glow2  (限定された積分温度範囲を用いる)
MDL (空試験)	定義されていない	全分析プロセスについて, 試料を除いた抽出, 測定操作を行う空試験で得た Glow1 平均値と標準偏差から算出
照射試料の判定基準	TL 比と Glow1 のピーク温度 (T1) で判断する TL 比 ≥ 0.1 かつ T1 ≤ X それ以外は照射と判断しない  基準温度: X は標準鉱物ピーク温度の平均値 (あるいは TLD-100 素子のピーク V 温度 (T <sub>100</sub> ) + 29 )	TL 比と Glow1 のピーク温度で判断する TL 比 > 0.1 かつ 150 から 250 の間に Glow1 のピーク (一般的な照射試料 = 全体的な照射の場合) ----- TL 比 < 0.1 でも, 上記の温度帯にピークが観測される (一部照射の場合 ピーク温度のみの条件)
測定の成立条件	S/N 比 > 3 以上 (照射と判定するためのピーク条件) (定義の詳細の記述なし)	Glow1 > MDL (= 空試験平均値 + 3SD) Glow2 > 10MDL
再照射線源	<sup>60</sup> Co 及び 10MeV 電子	<sup>60</sup> Co, または条件を満たせば他の線源も可

## 1.2 香辛料

香辛料は, 市販の業務用黒コショウ (ホール), ターメリック (粉末), オレガノを用いた。

## 1.3 TLD-100 素子

TLD-100 (LiF: Thermo 製) の角形チップ (3.2mm × 3.2mm × 0.89mm 厚, +/-5% sorting) を用い積分範囲を決定する基準範囲を測定した。使用前にアニールを行うために電気炉 (400 ) に移し 1 時間処理後, 直ちに恒温槽 (100 ) に移し 2 時間放置し, その後室温で保存した。

## 1.3 TL 測定用試料皿

ステンレス製試料皿 (内径: 6mm, 高さ: 約 2mm) は, 前田製作所より購入した。使用した試料皿の重量は 106.52 ~ 108.61 mg の範囲であった。

## 2. 実験方法

### 2.1 香辛料の照射

香辛料は, ポリエチレンバックに入れ, 食品総合研究所のガンマ線照射装置 (Gammacell220, Nordion 社製 368.3 TBq) を用いて, 平均 0.3 ± 0.01kGy

および、 $1.0 \pm 0.05\text{kGy}$  の線量で照射した。線量測定は、アラニン線量計 (Bruker Biospin 製) を用いた。TL 測定は、照射後 1 ヶ月 ~ 2 ヶ月の間にを行った。

## 2.2 鉱物質の分離

各試料からの鉱物質の分離は EN1788 及び通知法に準拠して行った。試料のうち黒コショウ粒は 100g を 200ml, オレガノは 3g を 20ml の脱イオン水中で超音波処理, 遠心分離して沈降物を集める予備濃縮を行った。ターメリックは 5g を 30ml のポリタングステン酸ナトリウム (SPT) 溶液 (比重: 2.0) と混合攪拌後, 超音波処理 (15 分) を行った後, 遠心分離により下層部分を集めた。それぞれの沈降区分に, 再度 SPT 溶液 (比重: 2.0) 5ml を加え。有機物と鉱物質の重液分離を行い, さらに塩酸処理, 中和処理アセトン洗浄の後に精製した鉱物質を得た。

## 2.3 TL 測定

TL 測定装置には HARSHAW 製, QS-3500 型を使用した。測定は, 窒素雰囲気下 (2L/分), 昇温速度  $6 / \text{秒}$ , 昇温温度範囲 70 から 490 で行った。減光のための ND フィルター及び黒体輻射を避けるための赤外線カットフィルターは使用しなかった。

分離した鉱物質試料は, 恒温槽 ( $50 \pm 5$ ) で 16 時間保持したのち, 最初の TL 発光量 (glow1') を測定した。連続して同一試料について TL 測定を行い, バックグラウンドの発光量 (glow1'B) を測定した。また, 通知法の指示に従い, 測定後の試料皿を含む試料重量から試料皿の風袋を減じた重量を Glow1 測定時の試料重量 (B1W-DW) として求めた。

続いて, この試料に標準化のため  $1\text{kGy}$  の線量をコバルト 60-ガンマ線で照射し, 再び, 恒温槽 ( $50 \pm 5$ ) で 16 時間保持した後, TL 発光量 (glow2') およびバックグラウンド (glow2'B) を測定した。また, この測定後の試料皿を含む試料重量から試料皿の風袋を減じた重量を Glow2 測定時の試料重量 (B2W-DW) として求めた。

## 2.4 TL 積算温度の設定

EN1788 の付属書に従い  $0.5\text{Gy}$  の線量を照射した TLD-100 のチップを用い, TL 比を算出する際の発光曲線の積分温度範囲を決定した (Fig. 1)。TLD-100 チップは照射後, 室温で 3 時間放置してから, 試料の TL 測定と同一の条件で発光曲線を記録した。このとき観察されるピーク V と VI の温度をもとに,

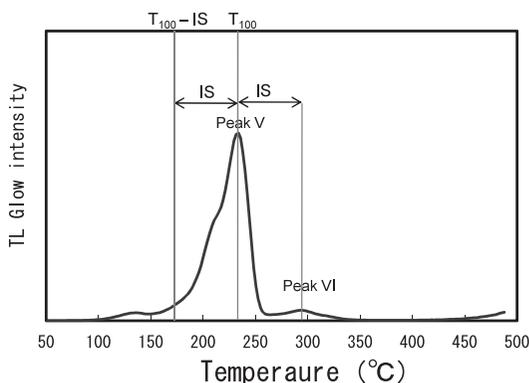


Fig. 1 Glow curve of a TLD-100 (LiF) chip  
Definition of temperature interval for evaluation is indicated according to EN1788.

実用的な積分温度範囲 [ $T_{100-IS} ( ) \sim T_{100} ( )$ ] を規定した。

測定ピーク V の平均温度は,  $226.8$  (標準偏差  $1.4$ , 変動係数  $0.6\%$ ), ピーク VI は  $287.0$  (標準偏差  $2.1$ , 変動係数  $0.7\%$ ) となり, IS は  $60.2$ , 積分温度範囲は  $166.6 \sim 226.8$  でと算出された。なお, TL 比の算出では TL 測定装置のデータ処理のチャンネル数 (200) の制約から  $166 \sim 227$  を積算温度範囲とした。

同時に, EN1788 の照射判定の基準となる発光ピークの温度範囲の表示値 ( $150 \sim 250$ ) と, 後藤<sup>13)</sup>らが平成 17 年の厚生労働科学研究において用いた最終測定温度 ( $400$ ) と積分温度範囲 ( $70 \sim 400$ ) に相当するチャンネルを選定し,  $150-251$  及び  $70 \sim 400$  の範囲についても積分発光量を求めて TL 比の計算を行った。

## 2.5 TL 比の計算

以下の定義で, 4 つ積算温度範囲での TL 比を算定した。

70-490 (通知法):

$$\text{TL 比} = G1/G2$$

$$G1 = (\text{glow1}'_{70-490} - \text{glow1}'B_{70-490}) / (B1W-DW) \quad (\text{nC/mg})$$

$$G2 = (\text{glow2}'_{70-490} - \text{glow2}'B_{70-490}) / (B2W-DW) \quad (\text{nC/mg})$$

70-400 :

$$\text{TL 比} = \frac{\text{glow1}'_{70-400} - \text{glow1}'B_{70-400}}{\text{glow2}'_{70-400} - \text{glow2}'B_{70-400}} \quad (\text{nC})$$

150-251 :

$$\text{TL 比} = \text{glow1}'_{150-251} / \text{glow2}'_{150-251}$$

166-227 (EN1788):

$$\text{TL 比} = \text{glow1}'_{166-227} / \text{glow2}'_{166-227}$$

通知法に従った TL 比の計算では、バックグラウンド積算値 (glow1'B および glow2'B) を差し引くとともに重量補正を行った。70 ~ 400 °C での TL 比の計算の場合もバックグラウンドの影響が大きいと考えられるので<sup>12)</sup>、対応する温度範囲のバックグラウンド発光積算値を減じた。温度範囲を限定した場合は、バックグラウンド発光積算値の減算は行っていない。また、通知法以外では重量補正は行っていない。

なお、本稿では発光強度の積分値 (単位: nC) については glow (小文字) 表記に統一し、測定バックグラウンドの差引のない値にはすべて「'」を付加した。また、発光曲線 (グロウカーブ) そのものや第 1 発光及び再照射後の第 2 発光の一連の測定について述べる場合は、Glow1, Glow2 の表記を用いた。別表の中では、各方法の原文に従っている。

## 実験結果および考察

### 1. 測定バックグラウンドと MDL

#### 1.1 TL 装置バックグラウンド

Fig. 2 に本実験で用いた TL リーダーのバックグラウンド発光 (装置加熱板に試料及び試料皿を載せずに温度プログラムを実施した際に記録される発光曲線) を示す。高温の加熱によって生じる黒体放射の影響で、400 °C 以上で急激な発光の増加が認められた。本研究で用いた装置における 70-490 °C の温度範囲での発光量は、 $153.80 \pm 0.54 \text{ nC}$  ( $n=10$  変動係数 0.35%) で、再現性は良好であった。

#### 1.2 クリーンディスクブランク

測定に用いる試料皿の清浄度をチェックする目的で、EN1788 に従い、洗浄・乾燥後の試料皿を 1kGy 照射した際の発光量 (クリーンディスクブランク) を測定した。70-490 °C における 10 個 試料皿についての平均値は  $182.87 \pm 5.33 \text{ nC}$  であり、測定した試料皿すべてにおいて、TL 測定値のバックグラウンドの平均値 + 3SD ( $155.41 \text{ nC}$ ) より大きな値を示した。EN1788 の付属書 A では、このように TL リーダーのバックグラウンドより大きなクリーンディスクブ

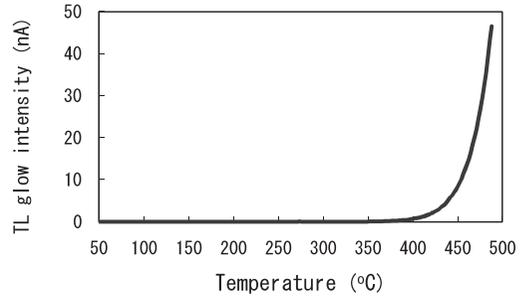


Fig. 2 An example of background of TL reader without filters to reject black body radiation.

ランクの値が示される場合、試料皿表面の汚れの可能性を指摘している。しかし、本研究のように赤外カットフィルターによる熱放射の影響を除いていない場合、クリーンディスクブランクの測定時には、加熱板だけでなく試料皿の熱放射の影響が高温側 (400 °C 以上) に加わって発光量がさらに大きくなると予想される。実際、70 ~ 400 °C までの TL 測定装置のバックグラウンドは  $2.18 \pm 0.17 \text{ nC}$ 、クリーンディスクブランクの平均値は、 $2.58 \pm 0.20 \text{ nC}$  であった。そこで、照射試料の TL 観測温度範囲において、極端な発光をもたらす塵等による試料皿表面の汚染は無いと判断した。

#### 1.3 全行程ブランクと MDL

EN1788 では、食品検体からの鉱物の分離操作と並行して、検体を除いた全プロセスを含む空試験を実施して全行程ブランクの発光量 (glow1') を求め、平均値と標準偏差から、最小検出レベル (MDL: Minimum Detectable Level) [平均値 + 3 標準偏差 (SD)] を算出する。Table 1 に各積分温度範囲について計算した MDL の値を示す。MDL の値は、クリーンディスクブランクの場合と同様、70-490 °C を積分範囲に設定した場合、熱放射の影響から極端に大きくなった。ただし、MDL の算定のもととなる、全行程ブランクの各測定値は、クリーンディスクブランクの [平均値 + 3 標準偏差 (SD)] より小さく、EN1788 の付属書 A の考え方に従うと、この分析に器具や試薬からのコンタミネーションはないと判断された。

MDL の値は、実験工程における器具や試薬、試料皿等からのコンタミネーションの有無の評価に利用されるとともに、各機関で用いる測定系 (装置、

Table 1. MDLs for different temperature ranges of integration (nC)

	Temperature Range			
	70-490	70-400	150-251	166-227
Full process blank				
average	180.6	2.84	0.095	0.061
S.D.	10.4	0.19	0.017	0.012
MDL	211.9	3.40	0.146	0.097
10 × MDL	2119	34.0	1.46	0.97

MDL: full process blank level (glow1') + three standard deviations over a stated temperature intervals. (n=10)

器具)毎に有効な、発光量の下限値 (glow1' および glow2')の決定に用いられる。EN1788 では、分析が成立するためには再照射後の発光量 (glow2') が MDL の 10 倍より大きいことが必要とされ、この基準を満たさない場合には測定を棄却して判定を実施しない。これは、分離精製した測定試料に十分量の鉱物質が含まれ、放射線照射 (基準線量の再照射)の際に、ブランクノイズによる発光に比べて十分大きな熱ルミネッセンスを示すことを確認した上で TL 比を算出することを保証している。

本研究において、通知法の測定温度範囲 (70 ~ 490 )に対してこの考え方を適用すると、10xMDL は 2119nC となった。適切なフィルターを搭載していない TL 測定装置の場合、赤外領域の熱輻射による発光をノイズとして加えてしまうため 10xMDL には、非常に大きな値になると考えられる。通知法の基礎となる宮原らの研究<sup>14, 15)</sup>では、高温領域における熱輻射によるノイズ発光を、連続する 2 回の測定で得たブランク値の差し引きによりキャンセルできるとの考え方をとっているため、本研究では、あえて、光学フィルターによるノイズ除去は行なわなかった。しかしながら、70 ~ 490 を積分範囲とした際、試料皿を搭載した全行程ブランクの繰り返し測定標準偏差は 10nC 程度あり、この変動は、TL 発光のほとんど観測されない非照射試料の発光量と比較すると無視できない大きさである。積分温度範囲を狭くして、高温域のノイズを含めないようにするか、EN1788 にあるように TL 装置に適切なフィルターの使用を推奨すれば、MDL は減少することが期待される。

## 2. 標準岩石のピーク温度と TL 比

2 種の地球化学標準試料; JG-1 (Granodiorite : 花崗閃光緑岩), JB-1b (玄武岩 Basalt)をそれぞれ 1mg 程度試料皿に搭載して、自然放射線に由来する Glow1 と、1kGy の基準線量の照射後に Glow2 を測定した。Fig. 3 に対応するチャンネルのバックグラウンド値を差し引いた発光曲線を示す。

JB-1b では glow1' glow2' とともに発光量が小さく、70 ~ 490 を積算範囲とした場合、glow1' は、229.8 ~ 245.3nC (n=5) で、MDL (211.9nC) よりやや大きな程度で、試料測定のバックグラウンド (glow1' B) を差し引いた正味の発光量は 20.9 ~ 31.9nC であった。また、glow2' の発光量は 345.3 ~ 379.4nC の範囲であり、10xMDL を満足する発光量は得られなかったが、積分範囲を 70 ~ 400 にした場合の glow2' は、115.6 ~ 140.0nC で MDL (3.40nC) の 10 倍以上の基準を満足した。

JG-1 の発光量は、JB-1b に比べて著しく (100 倍以上) 大きく、70 ~ 490 の積算で glow1' は 3909 ~ 6292nC、glow2' は 48117 ~ 80004nC (n=8) の範囲にあり、どの温度域を積分範囲としても glow2' >10xMDL が成立した。JG-1 の重量は、0.95 ~ 1.02mg の範囲であり、半量の 0.5mg 程度での TL 比は 1mg 程度の時と同等であったが、この glow2' の値は測定装置の光量の飽和限界に近い。TL 発光量は鉱物によって著しく異なるため、測定試料重量を 1 ~ 1.5mg と狭い範囲に限定すると、TL 測定にとって最適な glow2' の発光量を得るのが難しい場合もありうる。

Fig. 4 に JB-1b および JG-1 について異なる積分範囲で計算した TL 比と Glow1 のピーク温度の分布を

熱ルミネッセンス法における TL 発光曲線の積分温度範囲の TL 比に対する影響  
 - 厚生労働省通知法と CEN 標準分析法の比較 -

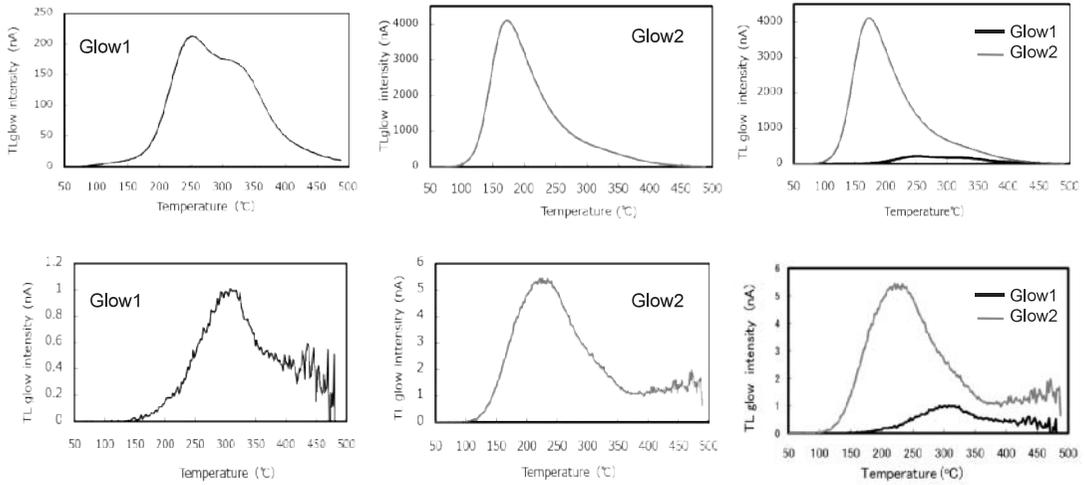


Fig. 3 TL glow curves of two geological standard rocks, Baslat (JB-b1; upper) and Glanodiorite (JG-1; lower) . Samples in the stainless steel dish (ca. 1mg) were annealed at 50 °C for 16h and recorded the glow1' and glow1'B, then irradiated with gamma-rays from <sup>60</sup>Co at 1.0 ± 0.03kGy. After annealing (50 °C, 16h) the samples, glow2' and glow2'B were recorded. Each glow curves were drawn with the subtraction of sample background; Glow1 = glow1' - glow1'B, Glow2 = glow2' - glow2'B.

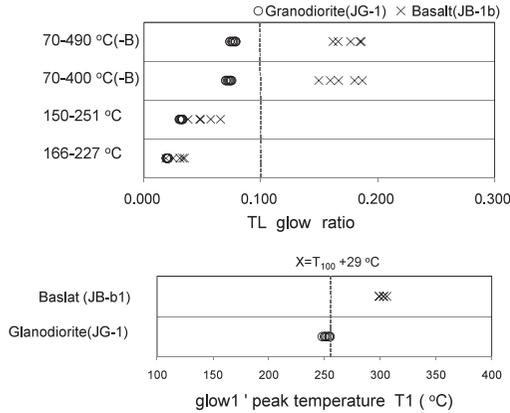


Fig. 4 The glow1' peak temperature, T1 (°C) (lower), and TL glow ratios (upper) for geological standard rocks; Baslat (JB-b1) and Glanodiorite (JG-1). TL glow ratios were calculated for four different temperature intervals of integration.

示した。JB-1b の TL 比は、70-490 , 70-400 の積分範囲ではすべて 0.1 を超えていた。ただし積分温度範囲を 150 ~ 251 もしくは 166 ~ 227 に限定した場合、TL 比は極端に小さくなり、境界値である

0.1 を大きく下回った。JG-1 の場合は 70 ~ 490 の積分範囲で TL 比は 0.074 ~ 0.079 であり (n=8) , どの積分温度範囲をとっても TL 比が 0.1 を超えることは無かった。JB-1b と同様、積算範囲を狭くするのに従い、TL 比が小さくなる傾向が確認された。

最新の改定通知法<sup>(1)</sup>におけるピーク温度の境界値 X ( ) は、所定の標準物質を用いて定められており、ピーク温度既知の鉱物等を用いるか、TLD-100 (LiF 素子) のピーク V 温度の平均値 T<sub>100</sub> を用い、 $X = T_{100} + 29$  としている。通知法の文書だけでは、標準物質の具体的名称や発光曲線が示されていないため、ここでは、TLD-100 の測定結果を用いて X を算出して T1 値と比較した。本実験の測定結果で得られた T<sub>100</sub> の温度は 226.8 , 判定基準温度は X = 255.8 となった。

JG-1 の Glow1 の低温側のメインピークの温度は、248 ~ 255 に観測され、すべての測定値で通知法での基準温度を下回ったが、通知法の積算範囲(70-490 ) での TL 比は、最大で 0.079 であるため、TL 比とピーク温度の両方の判定条件が照射試料の基準を満たすことは無い。逆に JB-1b の TL 比は 0.1 より大きい、ピーク温度は境界値 X より明らかに高温側 (300 ) であり、この場合は、ピーク温度の条件を

満たさない。従って、通知法の判定基準によって、両岩石の自然放射線に由来する TL 測定の結果が食品照射に由来すると誤って判定されることは無い。

ただし、JG-1 のように自然放射線由来の発光ピークが通知法の基準温度 X 付近にあり、glow2' の発光量が非常に大きな試料については、TL 装置における発光量の飽和や重量補正における秤量誤差に十分な注意を払わないと、TL 比がさらに境界値 (= 0.1) に近づく可能性がある。EN1788 の推奨する狭い温度範囲を用いた TL 比の計算では、自然放射線による発光の極大温度に比べて低温側 (本実験の場合 20 度以上低温側) の範囲を積算することで TL 比は 0.02 程度と非常に小さくなる。

### 3. 香辛料の Glow1 ピーク温度とピーク形状

3 種類の香辛料を非照射, 0.3kGy, 1.0kGy 照射し、分離した鉱物 (0.95 ~ 1.5mg) について得られた TL 発光曲線を Fig. 5 ~ 7 に示す。また、Fig. 8 に各検体について 10 回ずつ測定した Glow1 のピーク温度の分布を示した。

黒コショウ、オレガノに付着する (鉱物) 試料の放射線照射に対する応答はターメリックに比べて小さく、70 ~ 490 における glow2' の値は、427.0 ~ 800.9nC、756.6 ~ 1213nC の範囲にあり、それぞれ 10xMDL を満足できなかった。ターメリックの glow2' は 2148 ~ 4127nC であり、測定試料のすべてがこの温度範囲での 10xMDL より大きな値を示した。ただし、本実験で用いた他の 3 つの積分温度範囲においては、glow2' の値はいずれの試料に対しても対応する 10xMDL に比べて桁違いに大きな値を示し、判定に十分な発光量がえられていた。glow1' の値はどの積分範囲をとってもすべての香辛料について、MDL より大きかった。

非照射試料の Glow1 発光曲線は、ターメリックでは比較的低温側の 258 ~ 277 の範囲に、黒コショウとオレガノではすべて 300 以上に極大を示した。また、照射試料では、0.3kGy, 1.0kGy いずれの場合も 168 ~ 196 の範囲に Glow1 発光極大が認められ、これらは EN1788 の基準である 150 ~ 250 の範囲内及び通知法の基準温度;  $T_{100+29}$  (本実

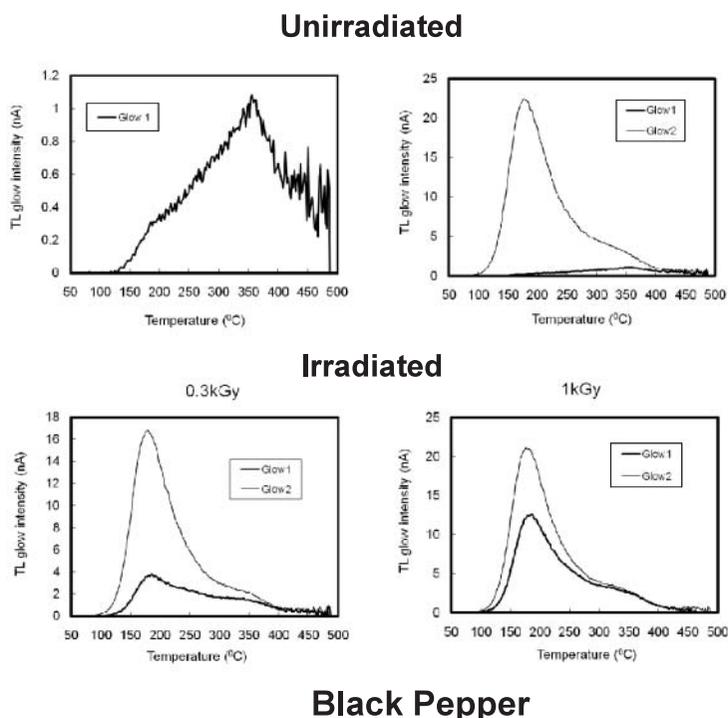


Fig. 5 TL glow curves for un-irradiated and irradiated black pepper corns .

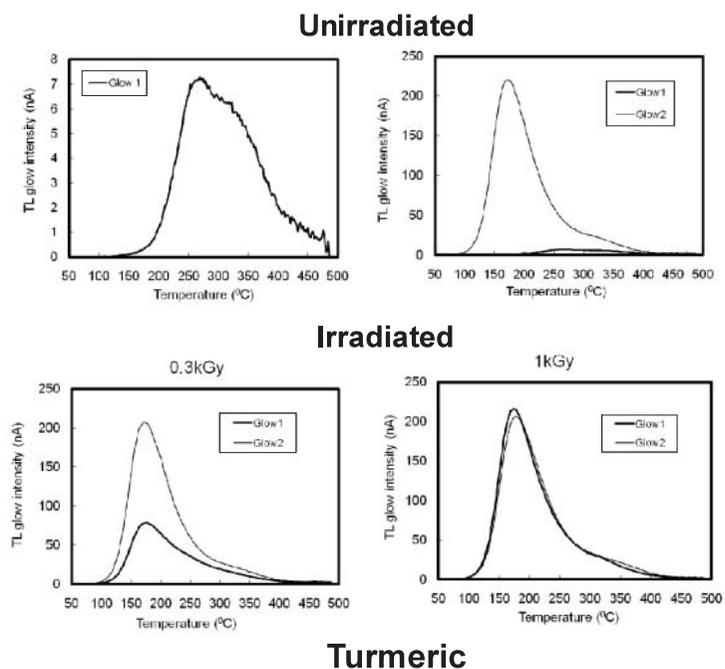


Fig. 6 TL glow curves for un-irradiated and irradiated turmeric powder .

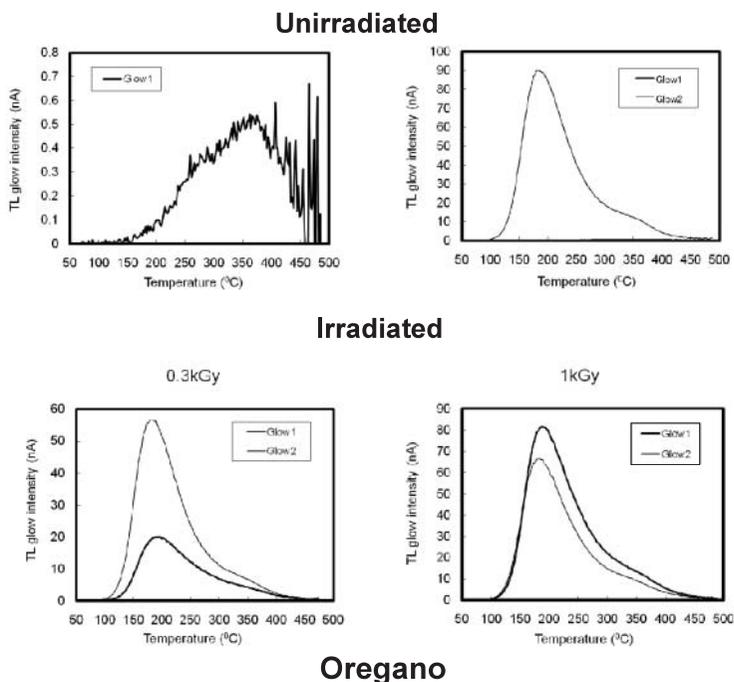


Fig. 7 TL glow curves for un-irradiated and irradiated oregano powder .

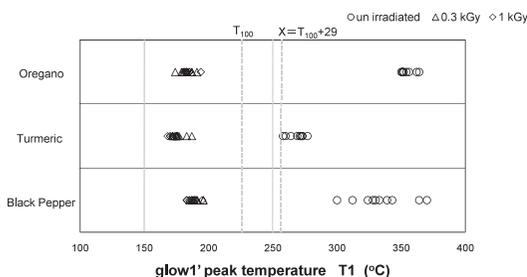


Fig. 8 Distribution of glow1' peak temperature, T1 (°C) of minerals form un-irradiated or irradiated spices at 0.3kGy and 1kGy. (n=10)

験で 255.8 )以下の条件を満たした。

通知法に例示されている  $T_{100}$  の温度は「232.1」とあることから、標準的な X の温度は 261.1 付近と思われる、本研究での 255.8 にほぼ近い値であった。このように X の値が、250 ~ 260 付近に設定された場合、本実験で用いたターメリック非照射試料の極大温度は TL 装置の特性や測定の際のばらつきによって、通知法の判定基準温度を下回る可能性が否定できない。

宮原ら<sup>15)</sup>は、厚生労働科学研究費における試験室間共同試験において、5種の香辛料の照射試料の Glow1 発光極大は 220 よりすべて低温側に観測され、非照射の試料と明確に区別されたと報告している。最新通知法において、判定基準温度を  $T_{100}$  より 90 高温側に変更した理由は記されていない。

#### 4. 香辛料の TL 比と積分温度範囲

Fig. 9 に 3 種の香辛料について TL 比を積算温度範

囲毎に求めた結果を示す。

通知法による TL 比の計算結果は、照射試料ではすべて 0.1 を上回り、非照射試料ではすべて 0.1 を下回った。従って、Glow1 のピーク温度と通知法の判定基準ですべての試料についての判定が正しくなされた。

非照射試料において、通知法と 70 ~ 400 で計算した TL 比との差は少ないが、積分温度範囲を 150 ~ 251 , 166 ~ 227 と狭めた場合には、通知法の計算に比べて、TL 比が著しく小さくなった。照射試料において、EN1788 による TL 比の計算結果は、TL 比が 1.0 を超える場合には、通知法に比べてやや大きくなった。TL 比が 1.0 を下回る場合には通知法より若干小さくなったが、0.3kGy の場合でも境界値の 0.1 を割り込むことはなく、総合的に見ると、EN1788 による TL 比の計算のほうが、照射試料と非照射試料の弁別が良くなることが示された。

宮原ら<sup>15)</sup>の香辛料の試験室間共同試験の結果では、非照射試料の TL 比が 0.1 を上回る例が報告されているが、積分温度範囲を EN1788 に従って狭くすれば、非照射試料の TL 比がすべて 0.1 より小さくなるかも知れない。

なお本研究では測定試料を輸送せず、重量変化も少ないことから、通知法の TL 比における重量補正の影響はほとんどみられなかった。重量補正の妥当性については、天秤誤差や料皿中での鉱物試料の移動の影響などをふまえた別の議論が必要であろう。

以上のように通知法と EN1788 では、TL 比の定義が異なっており、同じ測定試料に関しても TL 比

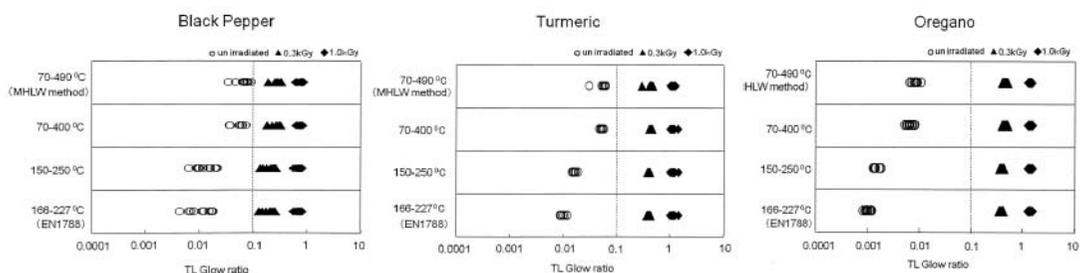


Fig. 9 TL glow ratios for three spices, black pepper, turmeric and oregano, calculated for four different temperature intervals of integration.

The “MHLW method” means TL glow ratios calculated according to the notified Japanese standard protocols of Ministry of Health, Labour and Welfare.

の計算結果には大きな違が認められた。また、本実験では、発光極大の基準温度についても、通知法での Glow1 極大の温度の基準が EN1788 より 6 高温側に設定されたが、それに伴って通知法では、JG-1 中の長石由来と考えられる自然放射線の発光極大がすべて照射と判定される低温側に含まれることとなった。EN1788 の基準温度範囲についても、測定装置の表示温度の 250 をそのまま適用すると、JG-1 の Glow1 極大温度がオーバーラップする例が出ている。EN1788 では混合（ブレンド）品についての TL 比の限界値が存在しないため、照射品の判定基準温度が特に重要になる。実用上の運用を考えると、装置間差を考慮した基準素子の測定に基づく温度基準を、より低温側に設定することが望ましいかもしれない。そのためには、より多数の非照射試料や自然放射線由来の TL 発光極大温度の情報と、照射試料の発光極大の熱アニール後の変化などの情報を集積、整理して検討を加える必要があると考えられる。

#### まとめ

2 種の地質学的標準岩石と非照射および 0.3kGy, 1.0kGy のガンマ線照射香辛料（黒コショウ、ターメリック、オレガノ）において、発光量の積分温度範囲が TL 比に与える影響を検討した。

非照射の標準岩石の安山岩では、通知法の積分範囲（70 ~ 490）での TL 比が 0.1 を超え、また、花崗閃緑岩の発光極大温度は通知法の照射判定基準より低温側の 250 付近にあったが、通知法における照射判定の TL 比と発光極大温度の両方の基準を同時に満足することはなく、正しく判定された。ただし、EN1788 の定義による積分温度範囲（166 ~ 227）で計算した TL 比は両岩石とも 0.1 よりはるかに小さく、非照射試料の場合、EN1788 による狭い積分範囲を用いるほうが明瞭に判定されると考えられた。

3 種の香辛料の glow1 発光極大は、照射試料で 168 ~ 196 の範囲に、また、非照射試料の場合はすべて 258 以上であった。通知法による TL 比の計算結果は、照射試料ではすべて 0.1 を上回り、非照射試料ではすべて 0.1 を下回った。従って、通知法の判定基準ですべての試料についての照射、非照射の判定が正しくなされた。

ただし、EN1788 に従って、積分温度範囲を狭くすると、非照射試料では通知法の計算に比べて、TL 比が著しく小さくなり、EN1788 による TL 比の計算のほうが、照射試料と非照射試料の弁別が良くなること示された。

#### 文 献

- 1) Schreiber, G. A. et al. Thermoluminescence analysis to detect irradiated spices, herbs and spice- and herbs mixtures - an intercomparison study. Bericht des Instituts für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes, SozEp-Heft 2/1993, German Federal Health Office, Bundesgesundheitsamt, Berlin (1993).
- 2) Sanderson, D. C. W. et al. Thermoluminescence detection of irradiated fruits and vegetables: international interlaboratory trial. *Journal of AOAC International*, **86**(5), p.971-975 (2003).
- 3) Schreiber, G. A. et al. An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixtures by thermoluminescence analysis. *Journal of AOAC International*, **78** (1), p.88-93 (1995).
- 4) EN 1788: 1996, Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, European Committee for Standardization (1996).
- 5) EN 1788: 2001, Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, European Committee for Standardization (2001).
- 6) FAO (2003) General codex methods for the detection of irradiated foods codex stan 231-2001, rev.1 2003.  
[http://www.codexalimentarius.net/download/standards/377/CXS\\_231e.pdf](http://www.codexalimentarius.net/download/standards/377/CXS_231e.pdf)
- 7) 厚生労働省医薬食品局．放射線照射された食品の検知法について．食安発第 0706002 号（平成 19 年 7 月 6 日）．
- 8) 厚生労働省医薬食品局．モニタリング検査の実施について（放射線照射食品）．食安輸発第 0706003 号（平成 19 年 7 月 6 日）．
- 9) 厚生労働省医薬食品局．放射線照射された食品

- の検知法について．食安発第 1213002 号（平成 19 年 12 月 13 日）．
- 10) 厚生労働省医薬食品局．放射線照射された食品の検知法について．食安発第 0529004 号（平成 20 年 5 月 29 日）．
- 11) 厚生労働省医薬食品局．放射線照射された食品の検知法について．食安発第 0812002 号（平成 20 年 8 月 12 日）．
- 12) 関口正之 ほか．熱ルミネッセンス法による照射食品の検知 - TL 発光曲線の積分温度範囲と TL 比の関係 - ．*食品照射*, 42 ,p.14-23(2007)．
- 13) 後藤典子 ほか．照射食品検知のための TL 法に関する研究．放射線照射食品の検知技術に関する研究（平成 17 年度総括研究年度終了報告書）, p.51-83（2006）．
- 14) 宮原 誠 ほか．照射食品検知 TL 法の実験室内再現性に関する研究．放射線照射食品の検知技術に関する研究（平成 18 年度総括・分担研究年度終了報告書）, p.70-90（2007）．
- 15) 宮原 誠 ほか．照射食品検知 TL 法の室間再現性に関する研究．放射線照射食品の検知技術に関する研究（平成 18 年度総括・分担研究年度終了報告書）, p.91-130（2007）．
- （2008 年 8 月 29 日受理）