

[情報]

熱ルミネセンス (TL) 法の原理と測定の実際

山崎正夫, 関口正之, 中川清子, 柚木俊二

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)

Principle and practical application of thermoluminescence (TL) method

Yamazaki Masao, Sekiguchi Masahiro, Nakagawa Kiyoko and Yunoki Shunji

Tokyo Industrial Technology Research Institute (TIRI), 2-11-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0081 Japan

TL 法の原理

ガンマ線や電子線などのいわゆる電離放射線が物質に照射されると、物質を構成する分子や原子の持つ電子が弾き飛ばされる。電子が抜けた部分は正に帯電し、余分な電子が加わった部分は負に帯電する。電子は動き易いので、大部分はすぐに元の状態に復帰するが、結晶性の物質では含まれる不純物などの影響で、照射後も電子の過不足が生じた準安定状態が形成され易い。この準安定状態は、熱や光の刺激で解消され、その際「発光」が起こる。

そこで、食品そのものではなく、食品に付着している僅かな鉍物質に注目すれば、それに熱あるいは光刺激を与えて発光が認められれば「照射品」、認められなければ「未照射品」と判断できることにな

る。熱刺激で発光の有無を調べる方法を「熱ルミネセンス法」あるいは「Thermoluminescence (TL) 法」と呼ぶ。土壌・砂などの付着が期待できる農作物などの検査に適している。

TL法では 350℃ 以上の温度を加えるため、食品自体が熱分解して煙が出るなどして鉍物質から生じる発光の測定を妨害する恐れがあるので、予め鉍物質を抽出しなければならない。したがって、この鉍物質の抽出操作に時間を要することになるが、その反面、必要量の鉍物質さえ抽出できれば確実に照射品を判別することが可能であり、信頼性が極めて高い手法といえる。

TL 法の実際

TL法による照射食品検査の手順は、「鉍物質の抽

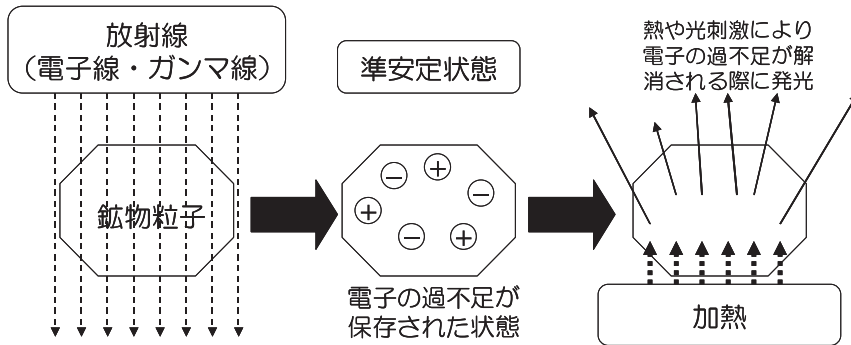


図1 鉍物質粒子への放射線照射の効果と加熱による発光

出→アニール→発光スペクトル (Glow1) 測定→基準照射→アニール→発光スペクトル (Glow2) 測定→判定」である。

以下に、各基本操作の概要を示す。

(1) 鉍物質の抽出

鉍物質と食品 (有機物) は、その比重差を利用して分離する。石英や長石などの鉍物質は比重 2.5 以上と重く、農作物の多くは比重 1 前後と軽いことを利用する。両者の中間の比重を持った溶液に食品を分散してやれば、食品自体は浮き、附着していた鉍物質は沈降するので分離可能となる。

比重の大きな溶液は「重液」と呼ばれる。ポリタングステン酸ナトリウム (SPT) は、比重 2.0 前後の重液を容易に調製できる薬品としてよく用いられる。この薬品は大変高価なので、粉末試料以外では予め予備的な鉍物質の分離操作が必要である。例えばチップやフレーク状の食品は、予め水に浸して超音波洗浄器にかけて鉍物質が食品表面から剥離しやすいようにした後、水を満たしたビーカーにセットしたナイロンメッシュに少量ずつを移して水で濯ぐ。食品本体はメッシュ内に残り、微細な鉍物質と

食品の断片がメッシュを通り抜けて沈降する。沈降物を小型の遠沈管などに集め、遠心分離で水を除いた後、SPT 溶液を加えて混合し、さらに遠心分離して鉍物質を沈殿分離する。酸洗浄による炭酸塩の除去、乾燥などの精製を行い測定試料とする (図 2 参照)。

(2) アニール

アニールとは、「焼きなまし」の意味で、この試

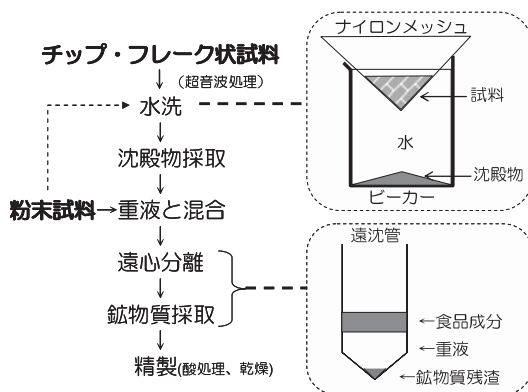


図 2 食品からの鉍物質抽出手順の概要

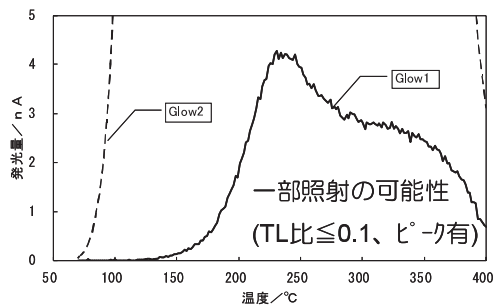
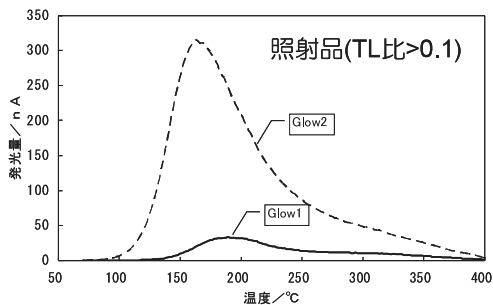
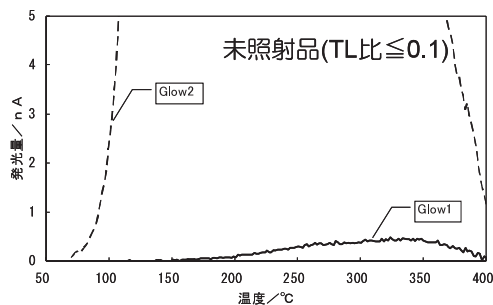
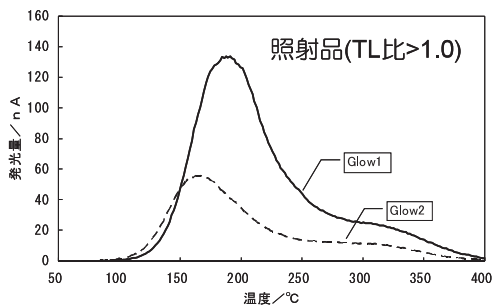


図 3 TL 発光スペクトルの測定例 (照射品：左上下，未照射品：右上，一部照射品の疑い：右下)

験では50℃で16時間放置して鉱物質内に存在するごく不安定な部分を消去し、比較的安定な部分だけを残して測定結果のバラツキを抑えるための操作である。

(3) 基準化のための放射線照射 (基準照射)

コバルト60ガンマ線あるいは電子線などを1kGy照射する操作をいう。基準照射後の発光量Glow2を1としたGlow1の比率、すなわちTL比を求めめるために行う。TL比は、照射品であるか否かを判定するための重要な指標となる。基準照射を行うもう一つの理由は、Glow1の発光量が小さかった場合、未照射品であったためなのか、あるいは鉱物質が採取できていなかったためなのかを明確にするためである。鉱物質がほとんど採取できていなかった場合には、Glow1とGlow2の双方とも小さな値となるので、食品試料からの鉱物質の採取ができなかったものと判断できる。

(4) 発光スペクトルの測定と判定

現在日本国内で照射食品検査に適用できるTL測定装置は、2社から入手可能である。いずれも加熱部に直径6mm前後の皿がセットでき、70℃～350℃以上までのプログラム昇温が可能である。

食品から鉱物を分離、採取して最初に測定した発光スペクトルをGlow1と呼び、その後に基準照射を行ってから測定したものをGlow2と呼ぶ。

EN規格によれば、①Glow1の発光曲線の150～250℃の温度範囲に発光極大(ピーク)が認められ、かつ②TL比が0.1を超えた場合、照射品と判断される。ただし、稀にピークが認められてもTL比が0.1以下の場合があり、このときは一部に照射品が含まれた可能性があるとして判断される。図3に測定例を示す。

通知法とEN規格

TL法に関する公的規格としては、①The European Standard EN 1788:2001 Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated と、②厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食安発第0706002号(平成19年7月6日)

放射線照射された食品の検知法について」があり、後者は既に3度の改訂を経て現在に至っている。^(注)

(注)平成20年11月時点では3度の改訂が行なわれた。その後さらに3度の改訂が行なわれ、平成21年8月末現在では6度の改訂で試験可能な食品が追加された。最新のもの食安発0807第1号(平成21年8月7日)となっている。

厚労省の通知法は、EN規格を一つの手本として検討を行った後に作成されたものである。最終的にはそのEN規格と同一の判定結果に至ると考えられるものの、実際の試験に関わる作業者の視点から見ると、様々な点における差異が試験作業に費やす労力などに対して大きな影響を与えていることがわかる。表1に通知法とEN規格を対比させ、その問題点の主なものを示す。

全般的に見て、通知法は限定的で、EN規格は必須条件のみを規定し包括的である。例えば、試料皿に関して言えば、通知法では材質、厚み、直径、深さの他、重量までが規定されているのに対し、EN規格では材質と厚みだけを明確に規定している。この背景として、日本国内では入手できるTL装置がごく限られたものしかないという事情がある。皿の形状を細かく限定しても問題ないことは理解できるが、EN規格では様々な装置の使用を想定して、種々の形状の皿あるいはディスクが使用できるような配慮がなされている。

まとめ

ようやく日本でもTL法による照射食品の検知に関する公定法が定められ、すでに検疫所や一部の企業等による試験業務も実施されるようになった。これは大変喜ばしいことであるが、試験作業のより一層の普及や作業の効率化を図るためにも、通知法の更なる検討、改善が期待される。

(本情報は2008年12月5日に開催された第44回大会・技術セミナーの講演に基づくものである。)

表 1 厚生労働省通知法と EN 規格との比較

項目	厚労省通知 (0812002) 2007/7/6	EN1788:2001	相違点について
鉍物重量	試料皿に 1 ~ 1.5mg	0.1 ~ 5mg を推奨 Glow2 が MDL × 10 以上の発光量を示し、かつ発光量が飽和しない鉍物量が必要	TL 装置の適正な発光感度範囲にあるように鉍物量を設定されるべきである。例えば、鉍物量が多いと発光量が飽和する可能性がある。 0.1mg 程度鉍物でも分析可能な方法であるのに、鉍物量 1mg を必要とすると鉍物の分離に多くの時間と労力を要し、非経済的。
試料皿	内径：6mm，高さ：約 2mm， 重さ 100mg ± 0.5% 底の厚さ： 0.2mm ↓ ステンレス製で底が密着するもの (2008/08/12 改定) 内径：6mm，高さ：約 2mm， 重さ 107mg ± 10%，底の厚さ： 0.193 ~ 0.200mm，ステンレス製で底が密着する	装置に合うディスク又は浅いカップ 厚さ：0.25mm ~ 0.5mm 迄 材質：ステンレス製	EN 規格では、TL 装置の加熱プレート形状の多様性を考慮して熱伝導に最も影響を与える試料皿の厚さと材質だけを規定している。
測定温度範囲	開始温度 70℃ 終了温度 490℃ (終了温度は固定)	開始温度 70℃ 終了温度は 350 ~ 500℃ (終了温度には幅を認める)	照射由来ピークは概ね 150-250℃ に出現するので、350℃ まで測定すれば十分である。高温域での発光は、データ処理 (バックグラウンド差引き) にまで影響し誤差を大きくする要因ともなる。
判定基準	TL 比と Glow1 のピーク温度で判断 TL 比 > 0.1，かつ Glow1 の発光極大温度が PeakV+29℃ 以下 → 「照射試料」 (これ以外は照射と判断しない) 注) PeakV：照射済み TLD100 における発光ピーク V の温度 (約 230℃)	TL 比と Glow1 のピーク温度で判断 TL 比 > 0.1，かつ 150℃ ~ 250℃ の間に Glow1 の発光極大あり → 「照射試料」 TL 比 ≤ 0.1 でも 150℃ ~ 250℃ の間にピークが有り → 「一部照射の可能性」	照射品と非照射品の混合物も流通することや、故意に鉍物質を添加すれば TL 比を低減することも可能であることなどを考慮すると、TL 比 ≤ 0.1 でも照射によるピークが認められた場合の対応も考慮しておく必要がある。
空試験	定義無し	試料を用いず、試料と同様の処理操作を行い Glow1 を測定し MDL を算出 (MDL = 平均値 + 3 標準偏差) Glow1 > MDL であること Glow2 > 10MDL であること	実験室の汚染レベルの確認、及びデータの信頼性確保の観点から空試験は不可欠。 空試験を行えば、鉍物質の量を 1mg 以上に限定する必然性はない。
基準照射用線源	⁶⁰ Co 及び 1 OMeV 電子	⁶⁰ Co，または条件を満たせば他の線源 (電子線，エックス線， ⁹⁰ Sr ベータ線など) も利用可能	線源の利用のしやすさを考えると、通知法であまり限定的にしない方が良いのではないか。