

技術ノート

市販香辛料の熱ルミネセンス特性

田邊寛子*

Thermoluminescence characteristics of spices obtained from the market

Hiroko TANABE

1. はじめに

熱ルミネセンス(TL)とは、温度上昇に伴って発光する現象をいう。石英などの結晶状態のものに放射線が照射されると電子がトラップされ、加熱により解放され、発光する。この微弱な光を測定することで、照射食品の検知に利用される。当所での照射食品の検知の研究^{1)~3)}では、モデルとして火山灰からの石英や当所で照射したコショウを使用し、熱ルミネセンス特性を調べてきた。

照射食品の検知では、TL測定に必要な鉱物質が食品から抽出されることが必須である。一方照射後の経過日数、照射線量が明確でない場合が多いので、CEN法⁴⁾では、再照射による標準化のTL比やTL曲線のパターンから照射の判定を行う方法が提唱されている。

市販黒粒コショウから抽出された鉱物質にTL法を適用し、TL比や発光曲線からTL特性をパターン化し、照射の有無の判定の実際的検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

試料はスーパー等で購入した黒粒コショウを用いた。黒コショウを1ピン(袋)ごとピーカーに移し、試料に水を加え、超音波洗浄器にかけ、コショウ表面の不純物を水中に洗い出した。網皿を用いてコショウと懸濁液を分け、さらに遠心分離器で懸濁水溶液中の不純物を分離した。この不純物を飽和タングステン酸ナトリウム溶液(d=1.5g/ml)及びポリタングステン酸ナトリウム溶液(d=2g/ml)中で懸濁し、超音波振盪により分散させた後、遠心分離しCEN法に従い鉱物質の分離を行った。

試料をアルミ皿に約1mgを目途に可能な限り取り、HARSHAW-BICRON製TLDリダ M-3500により、窒素雰囲気下、昇温開始温度 50、最終昇温温度 450、昇温速度 10 /sec の条件でTL測定を行った。さらに同じ条件で再度 TL 測定を行い、高温側に現れる疑似発光成分の値(TL-bl)を求め、最初の値より差し引き、真の TL 値を求めた(glow1)。その後この試料の入ったアルミ皿を1kGy 照射し、50 で一夜放置後再度TL測定を行い(glow2)、TL発光比(glow1/glow2)を求めた。

3. 結果及び考察

表1に glow1, glow2 及び TL 発光比(glow1/glow2)の試験結果を測定順に示す。

CEN 法では、一般に照射された試料の TL 比は 0.5 より大きく、非照射試料の比は 0.1 以下とされている。TL 比が 0.5 ~ 0.1 の場合には 150 ~ 250 の温度範囲での TL 曲線の形を照射の有無の判定に利用することが推奨されている。そこで、測定結果から各試料を、パターン : TL 比 < 0.1 で非照射のもの。パターン : TL 比 0.5 ~ 0.1 で TL 曲線の形が非照射に近いもの。パターン : TL 比 0.5 ~ 0.1 で TL 曲線の形がより判断不能なもの。パターン : TL 比 0.5 ~ 0.1 で TL 曲線の形より照射に近いもの。パターン : TL 比 > 0.5 で照射の可能性大なものとして分類した。

鉱物質が抽出されずに TL 比は算出できるが信頼性に欠け判断を誤る場合がある。疑似発光成分の値(TL-bl)を検出限界とすると、この 3 倍値を鉱物質を含んだ有効な試料と見なしている。この TL-bl は通常 20nC 前後あり、このとき glow2 は 40nC となる。従って glow2 が 40nC 以下の場合には測定に必要な鉱物質が得られなかったとして再測定または測定不能と判断する(表1中-)。また glow1, glow2 とともに 10nC 以下の場合には、測定データは全く信頼性に欠けると判断する(表1中×)。

表1 粒黒コショウのTLパターン

試料	試料量 mg	glow1 nC	glow1/mg nC/mg	glow2 nC	glow2/mg nC/mg	TL比	パターン
A-1	0.27	12.59	46.63	1537.72	5695.26	0.008	
A-2	0.39	2.98	7.64	13.03	33.41	0.229	-
B	0.77	21.48	27.90	772.00	1002.60	0.028	
D	0.34	221.67	651.97	116.10	341.47	1.909	
E-1	1.31	2921.84	2230.41	3740.81	2855.58	0.781	
E-2	0.53	1479.09	2790.74	2783.77	5252.40	0.531	
F-1	0.63	9.54	15.14	91.63	145.44	0.104	
F-2	0.38	1.42	3.74	19.46	51.21	0.073	-
G-1	0.58	3.15	5.43	12.54	21.62	0.251	-
G-2	0.47	9.91	21.09	20.67	43.98	0.479	-
H-1	0.60	4.63	7.72	47.28	78.80	0.098	
H-2	0.30	2.34	7.80	2.02	6.73	1.158	×
I	0.79	78.06	98.81	438.82	555.47	0.178	
J	0.20	26.56	132.80	106.94	534.70	0.248	
K	0.83	68.05	81.99	385.58	464.55	0.176	
K-2	0.59	10.66	18.07	77.00	130.51	0.138	
L-1	0.77	28.83	37.44	1746.08	2267.64	0.017	
L-2	1.11	6.27	5.65	495.03	445.97	0.013	
M-1	0.97	1.72	1.77	26.80	27.63	0.064	-
M-2		3.01		493.81		0.006	
N-1	1.07	0.67	0.63	1.38	1.29	0.486	×
N-2	0.18	4.28	23.78	135.97	755.39	0.031	
O	0.65	46.16	71.02	181.79	279.68	0.254	
P	0.23	3.99	17.35	252.50	1097.83	0.016	

*精密分析技術グループ

[パターン] 試料 A-1 は TL 比 < 0.1 であった。同一商品からの A-2 は $0.5 \sim 0.1$ となったが、その glow1 と glow2 の差は少なくまた発光量も少なかった。TL 測定に有効な鉱物質が極めて少なかったためと推定できる。

試料 B は TL 曲線を見ると 360 付近に自然放射線由来の小さなピークがある(図1)。TL 比も 0.03 で典型的な TL 比 < 0.1 の場合であった。

試料 M-1 は glow1, glow2 とともに小さくデータに信頼性を欠くが、M-2 の測定をみると、glow2 が大きな値で鉱物質が存在し、パターン に分類された。

試料 N-1 は最も誤りやすい場合である。TL 比は大きく照射済とみなされるが、glow2 は 10nC 以下であり判断不能である。一方同じ商品の N-2 の glow1 はかなり小さい。glow2 も少ないが明らかに鉱物質が含まれていることがわかり、データは有効である。TL 比も 0.016 と < 0.1 で明らかにパターン に分類された。

[パターン] 試料 F-1 は TL 比 0.1 であり、glow1 も 360 付近に自然放射線由来の小さなピークがある。glow2 は鉱物質が標準化のために照射されたというスペクトルを示している。F-2 は鉱物質が足りないため glow2 と glow2-bl の差がなく、明確に断定できなかった。

試料 H-2 も試料 N-1 のように誤りやすい場合である。glow1, glow2 とともに 10nC 以下であり判断不能である。結果は試料 H-1 で判断できパターン であった。

[パターン] 試料 I(図2)~ K 及び O では、TL 比は $0.5 \sim 0.1$ の間にあり、TL 曲線で検討することになる。glow1 は自然放射線によるものが大きく量も若干大きい。glow2 もまた鉱物質のシグナルを示し、パターン と見なされた。

[パターン] 試料 D は glow1 自体も大きく、TL 曲線も $150 \sim 250$ の間に最大 TL ピークがある。TL 比も 1.9 と大きく試料量が 0.34mg と少なくとも明確に判断できる典型的パターン を示している(図3)。

試料 E-1, -2 は、目視で区別できる鉱物質が多く存在し glow1 が大きく、TL 比も > 0.5 であり glow1 測定だけでも判断できる典型的パターン を示した。

[その他] 試料 G-1 及び G-2 は glow1 及び glow2 共に小さい。これは鉱物質が分離されなかったためであり、TL 比は $0.5 \sim 0.1$ を示しているが判定不能なパターンである。

以上の結果から、鉱物質が抽出され glow2 $> 40\text{nC}$ であり、明らかに TL 比が < 0.1 または > 0.5 を示されればパターン化が容易であるが、市販のコショウでは TL 比が $0.5 \sim 0.1$ の場合には鉱物質が抽出されても TL 曲線の形のみで判断できない場合もある。また同一商品でも鉱物質が抽出されたり、抽出されない場合があり、TL パターンが異ってくる。パターン化には TL 比ばかりでなく glow1 及び glow2 も考慮しなくてはならないことが明らかになった。

参考文献

- 1) 田辺寛子, 宝月大輔: 都立アイソト - プ総合研究所年報, 平成8年度, 47 - 49 (1997).
- 2) 田辺寛子: 食品照射, 33, 19-28 (1998).
- 3) 田辺寛子: 東京都立産業技術研究所研究報告, 2, 157 - 158 (1999).
- 4) CEN: European standard, EN 1788 (1996).

(原稿受付 平成13年7月31日)

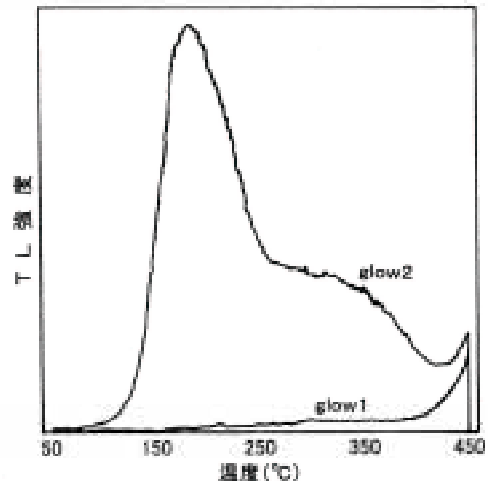


図1 黒コショウ(試料B)の TL 曲線

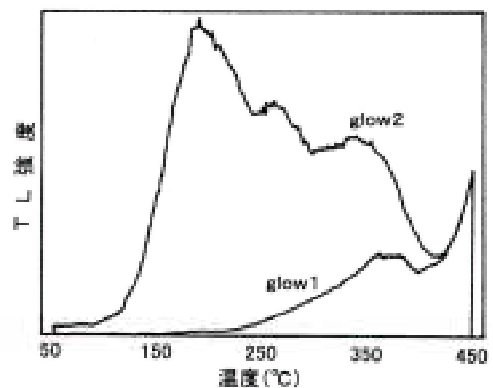


図2 黒コショウ(試料I)の TL 曲線

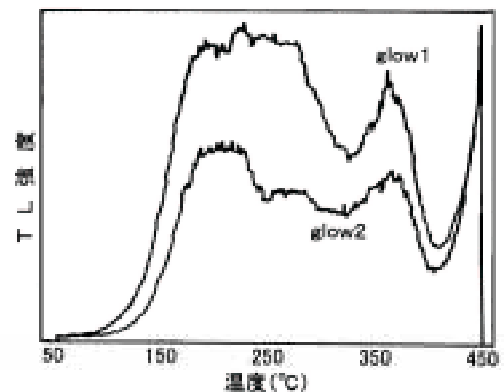


図3 黒コショウ(試料D)の TL 曲線