

歯のルミネッセンス特性と線量測定への応用の可能性

下岡 順直*・長友 恒人
奈良教育大学教育実践開発講座 (古文化財科学)
(平成18年5月8日受理)

Luminescence Properties of Human Tooth and Its Potential as a Dosimeter

Yorinao SHITAOKA* and Tsuneto NAGATOMO

(Department of Archaeological Science, Nara University of Education, Nara 630-8528, Japan)
(Received May 8, 2006)

Abstract

The human tooth has been used for dose estimation at Hiroshima and Nagasaki or accident dosimetry by the technique of electron spin resonance at room temperature or liquid nitrogen temperature. Thermoluminescence technique was also applied to the tooth enamels, but chemiluminescence and the stench from them at high temperature make the TL technique impracticable to use as a dosimeter. Optically stimulated luminescence (OSL), which has been developed in the last two decades, is a phenomenon at relatively low temperature. In this study, the OSL from a dentin and an enamel separated from a human tooth is observed, and its potential as a dosimeter is discussed.

Infra-red stimulated luminescence (IRSL) was observed both for the dentin and enamel, but blue-light stimulated luminescence (BLSL) was observed only for the enamel. The dose dependences was observed for the IRSL and BLSL from the dentin and enamel employing the single aliquot technique. It was found that luminescence of the dentin and enamel show supralinear dose response. BLSL of the enamel caused the fading of ca. 10%, but the BLSL of the dentin shows no fading.

It is suggested that BLSL of the dentin is suitable for the accident dosimetry and age determination of human fossil.

Key Words : human tooth (enamel and dentin), TL,
OSL, dose dependence

キーワード : 人歯 (エナメル質と象牙質), TL, OSL,
線量依存性

1. はじめに

電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いたヒトや動物の歯から分離したエナメル質を試料とする線量評価は、アクセシビリティや化石人骨の年代測定などの分野で幅広く応用されてきた^{(1)・(2)・(3)}。歯のエナメル質は、主にヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ によって構成されている。ヒドロキシアパタイトに含まれる不純物 CO_3^{2-} は放射線照射により CO_2^- ラジカルが生じる。ESR法では、 CO_2^- ラジカル量に比例したESR信号強度を計測する。

人歯は、解剖学的に歯冠と歯根に分類される。歯冠の表面をエナメル質、歯根の表面をセメント質が覆っており、その内部は厚い象牙質によって構成されている(図1)⁽⁴⁾。エナメル質、セメント質、象牙質は、人歯を構成する硬組織である(表1)⁽⁵⁾。エナメル質の成分は、無機塩が約96~98%、残りの約2~4%を有機質と水分が占める。エナメル質の無機塩のうち、約90%がヒドロキシアパタイトである。象牙質は、約72%が無機塩、残りの約28%が有機質と水分である。象牙質のヒドロキシアパタイトは、無機塩のうち約67%を占める。そして、エナメル質と象牙質の硬さは、それぞれモース硬度で6~7と4~5であり、石英が7、長石が6~6.5と比較してみるとその硬さは明らかである。ちなみに、鉱物として産出されるアパタイトの硬度は5程度である⁽⁶⁾。

図2に典型的な歯牙のエナメル質中に含まれる CO_2^- ラジカルのESRスペクトルを示す⁽⁷⁾。象牙質にもヒドロキシアパタイトが多量に含まれているにもかかわらず、ESR法でエナメル質のみを試料とする場合が多いのは、象牙質に多量に含まれている有機質から生じる放射線被ばくに起因しない有機ラジカルのg値が CO_2^- ラジカルのg値とほぼ同じであるために、スペクトルの分離を行わなければ、被ばく線量を過大評価する恐れがあるからである。

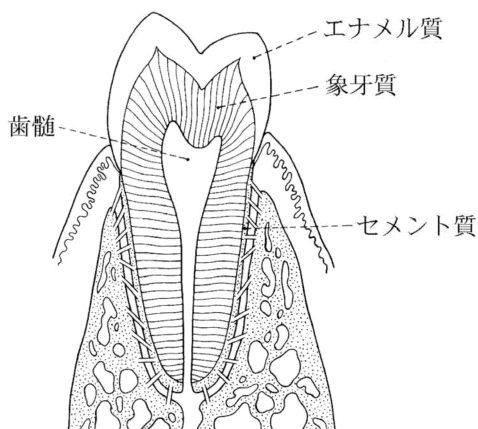


図1 歯の内部構造 (縦断面) (文献(4)を一部改変)。

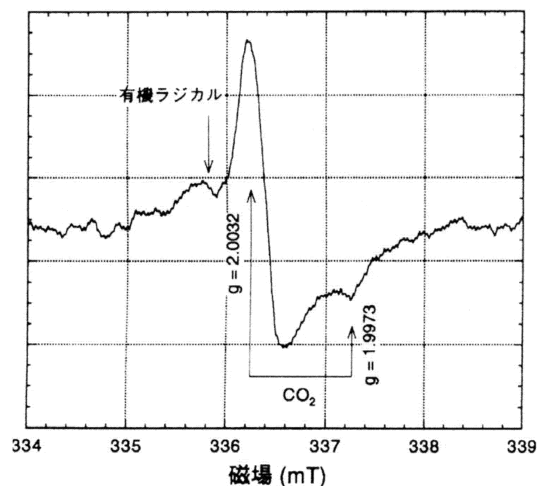


図2 典型的な歯のESRスペクトル (文献(7)より引用)。

ESR法による人歯のエナメル質を用いた被ばく線量評価は、旧ソ連における原発事故や核実験場跡における線量評価に用いられてきた。さらに、ヒトの歯だけではなく、野ネズミや牛などから抜歯したエナメル質を用いた被ばく線量評価も可能になってきた^{(8)・(9)}。また、甲斐らをはじめとして、多くの化石人骨の歯がESR年代測定に応用されてきた⁽¹⁰⁾。化石人骨の歯は堆積後に周辺土壌からウランを取り込むので、年代測定の蓄積線量評価において、どのようにウランを取り込むのかというモデルを仮定しなければならない問題がある⁽¹¹⁾。その他、歯科学におけるX線ラジオグラフィによる線量評価の試みなどが行われている^{(12)・(13)・(14)}。このように、生物によって生成されたヒドロキシアパタイトを用いた線量評価は、フッ素分析やウラン系列法以外ではおもにESR法によって研究がなされてきた。これに対して、鉱物として産出されるアパタイトでは、生物起源のアパタイトより相対的に低い温度でフィッシュントラック (FT) が消失することからFT測定に適した鉱物であり、また熱ルミネッセンス (TL) や光ルミネッセンス (OSL) 測定も試みられてきた^{(15)・(16)}。

一方、 CO_2^- ラジカルなどに着目したESR年代測定に応用されてきたカルサイト (CaCO_3) のルミネッセンスとしては、方解石や貝殻のTL測定が行われた例がある^{(17)・(18)・(19)}。UgumoriとIkeyaは、カルサイトに295nmと350nmの幅広い欠陥の光吸収があることに着目し、窒素レーザー光

表1 歯の硬組織の化学組成 (文献(5)より作成)。

	無機物 (%)	ヒドロキシアパタイト (%)	有機物+水分 (%)	硬度
エナメル質	96-98	90	2-4	6-7°
象牙質	72	67	28	4-5°
セメント質	65	54	35	4-5° 以下

(337nm)で励起することで430nmの発光を観察し、この現象を年代測定に応用することを試みた^{(20), (21)}。このときの発光は、電子が光励起後に別の状態へ遷移してから、もとの基底状態にもどる際に発光するストークス・シフト現象⁽²²⁾に基づくものであり、発光波長は励起光波長よりも長波長側で生じる。これに対して、OSLは光励起後の励起状態から放射遷移する際に発光するアンチストークス・シフト現象⁽²²⁾であり、励起光波長よりも短波長側に発光を生じる。

今回、人歯から分離したエナメル質および象牙質のOSL測定を試み、歯のOSL信号の線量依存性を観察し、線量計測の可能性について基礎的な検討を行った。人歯のTLについては、居相によって実験が行われている⁽²³⁾が、未だ公表されていないので、居相による人歯のエナメル質および象牙質のTL測定結果についても紹介する。

2. 基礎実験

2. 1. 試料および試料処理

測定試料として、ヒトから抜歯した大白歯1本を使用した。歯の表面を洗浄後、まずモニターを用いて、歯が熱を持たないようにゆっくりとエナメル質と象牙質の部位を切断、分離した。次に、分離したエナメル質と象牙質を万力を用いて60メッシュ(250 μ m)以下に粉碎後、歯の周囲および内部の有機物を除去するためにNaOH20%溶液で5時間処理をした。蒸留水とエタノールで洗浄し乾燥後、標準メッシュで再度篩い分けを行い、50~250 μ mに粒度を揃えた。処理した歯試料は、セリック社製人工太陽システム(約60000 lx)を用いて信号の人為的ゼロリセットのために3時間光照射した。その後、Co-60 γ 線またはSr-90 β 線を人工照射した。Co-60 γ 線は、3rdスタンダードである広島大学原爆放射線

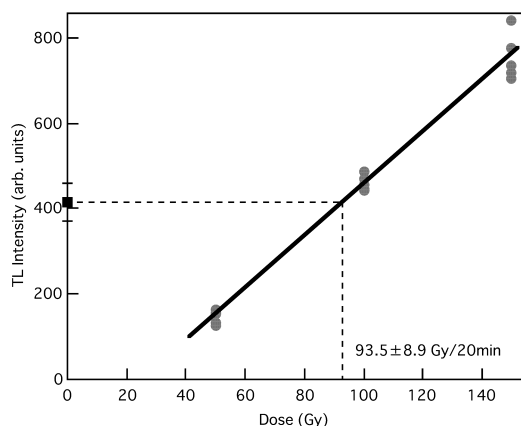


図3 Sr-90 β 線源のCo-60 γ 線源による較正。

Sr-90 β 線源で20分間照射したときの線量が、Co-60 γ 線源で93.5 \pm 8.9Gyと見積もられた。

医科学研究所にあるCo-60 γ 線によって較正した線源を用い、照射率約0.2Gy/分で γ 線照射を行った。Sr-90 β 線源の線量率は、Co-60 γ 線を用いて較正した。500 $^{\circ}$ Cで30分間アニール処理した福島県石川町産ペグマタイト鉱床の石英を用いて、Co-60 γ 線を50, 100, 150Gy照射して較正曲線を作成した(図3)。Sr-90 β 線を20分間照射したときのTL強度と比較し、Sr-90 β 線の線量率を4.7 \pm 0.4Gy/分と評価した。

2. 2. 測定装置と実験

2. 2. 1. TL測定

ここでは、1986年の居合による人歯のTL測定について述べる。測定はHarshaw社製2000AモデルのTL装置を使用して行われた。昇温速度5 $^{\circ}$ C/秒、室温から500 $^{\circ}$ Cまで連続昇温法により、検出波長350~570nmで測定し、データはX-Yレコーダーで記録した。

TL測定では、Co-60 γ 線で約10Gy程度照射した歯のエナメル質と象牙質のTLグローブ形状とそれぞれのTLピーク温度を観察した。

2. 2. 2. OSL測定

OSL測定は、自作のOSL/TL自動測定装置NRL-99-OSTLを使用した。青色光励起ルミネッセンス(BLSL)は、励起光波長470 \pm 40nm、励起光強度30.7mW/cm²、検出波長250~380nmとし、赤外光励起ルミネッセンス(IRSL)は、励起光波長890 \pm 20nm、励起光強度86.9mW/cm²、検出波長350~600nmとした。一般に石英や長石のOSL測定の際に行われる測定前の熱処理(プレヒート)は実施せず、測定は室温で50秒間行った。

OSL測定では、以下の3項目に着目して実施した。

(1) 励起光波長とOSL減衰曲線形状の関係

Co-60 γ 線で約500Gy照射した歯のエナメル質および象牙質を、IRSL測定とIRSL測定後のBLSL測定(IR-BL)、BLSL測定とBLSL測定後のIRSL測定(BL-IR)の4種類の測定を行い、OSL減衰曲線形状を観察した。

(2) BLSL信号の線量依存性

一本の歯から分離したエナメル質と象牙質をそれぞれ多分割(Multiple aliquot)したのち、それぞれ5皿ずつをCo-60 γ 線で5Gy, 50Gy, 500Gy照射後BLSL測定を行い、線量依存性を観察した。また、これとは別に、エナメル質と象牙質それぞれ5mgずつはかり分けた10皿を用意し、1皿ごとにSr-90 β 線を5Gy照射後BLSL測定、続いてSr-90 β 線を50Gy照射後BLSL測定、さらにSr-90 β 線を500Gy照射後BLSL測定という方法(Single aliquot法)を用いてそれぞれはかり分けた試料の線量依存性を評価した。なお、Single aliquot法では、それぞれの線量に対するBLSL強度をSr-90 β 線で1Gy照射したときのBLSL強度(テストドーズ)で標準化した。

(3) γ 線照射後のBLSL信号のフェーディング

歯のエナメル質および象牙質にCo-60 γ 線を150Gy照

射後, 1, 24, 96, 144, 192, 264, 312時間経過後にBLSL測定を行い, BLSL信号のフェーディングについて解析した。

3. 結果と考察

3. 1. TL測定

エナメル質および象牙質のTLグローカーブを図4に示す。象牙質では, 約330℃と約450℃にTLピークが観察された。また, エナメル質では, 約130℃, 約290℃,

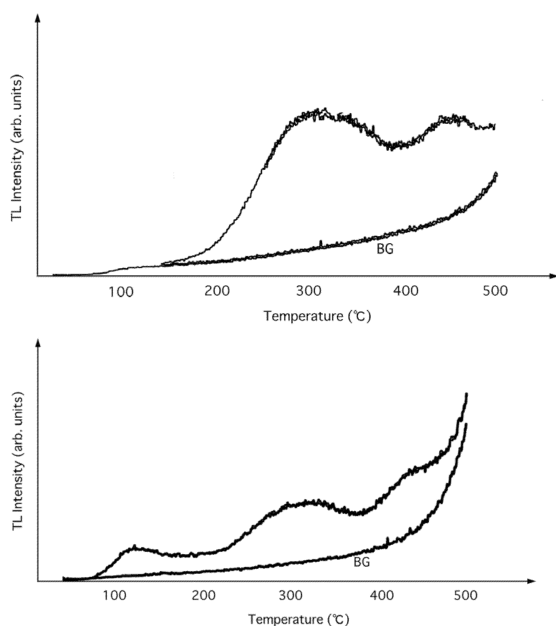


図4 人歯の象牙質(上)とエナメル質(下)のTLグローカーブ。

TL測定装置Harshaw2000Aで測定。BGは, バックグラウンド。象牙質では, 約330℃, 約450℃にTLピークが観察された。エナメル質では, 約130℃, 約290℃, 約430℃においてTLピークが観察された。

約430℃においてTLピークが観察された。TLグローカーブは, エナメル質, 象牙質ともに幅の広いスペクトルであるので, 観察されたTLピークは合成されたスペクトルと考えられる。鉱物であるアパタイトでは, Ishiiによって図5のようなTLグローカーブが観察され, 約250℃と約380℃にTLピークが観察されている⁽²⁴⁾。これは, 人歯のエナメル質において観察された約290℃, 約430℃のTLピーク温度と近似している。

人歯のTL測定では, 加熱の際に生じる骨粉臭が漂う。これは, 加熱によって人歯に含まれている有機質が燃焼することに起因すると考えられるが, それによってケミルミネッセンスが生じている可能性があるため, 人歯のTL測定を線量評価に応用するのは適していないと考えられる。

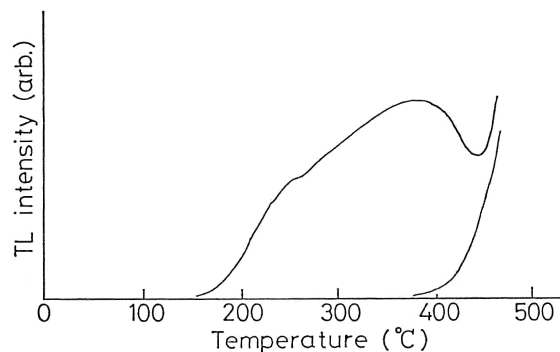


図5 メキシコ産アパタイトのTLグローカーブ(文献⁽²⁴⁾より引用)。

昇温速度5℃/秒。TLピークは, 約250℃, 約380℃付近で観察される。

3. 2. OSL測定

3. 2. 1. 励起光波長とOSL減衰曲線形状の関係

象牙質とエナメル質のOSL減衰曲線を図6に示す。象牙質では, BLSLおよびIRSLにおいて減衰曲線を観察することができ, 両方に関与する発光中心が存在することがわかる。なお, IRSL強度はBLSL強度に比べて約30%程度であり, IRSLよりもBLSLに関与する電子捕獲中心または発光中心が多いと考えられる。また, BL-IR測定とIR-BL測定では例外はあるもののほとんど発光しないことから, IRSLとBLSLに関与する発光中心は同一である可能性が示唆される。

エナメル質では, BLSLで弱い発光が観察されたが, IRSLはほとんど発光しなかった。また, BL-IRでは発光しないものの, IR-BLではいくらかの発光があり, 減衰曲線を観察することができた。このことから, エナメル質はBLSLのみに関与する発光中心を有していることがわかった。

3. 2. 2. 歯のBLSL線量依存性

Multiple aliquotによる象牙質とエナメル質の線量依存性を図7に示す。一個体の試料を多分画したにもかかわらず, それぞれの試料皿における放射線に対するBLSL感度が異なる結果になった。測定試料は, 生物によって生成されたものであるため, 一個体であっても不純物の含まれる割合が個体内で不均一であることが原因である可能性がある。次に, Single aliquot法による試料皿ごとの線量依存性を観察した。試料皿ごとに照射量に対するBLSL強度は異なるものの, 線量依存性に関してはそれぞれ同一傾向を観察することができた。このことから, Multiple aliquot法による線量依存性の評価は不相当であると判断し, Single aliquot法による測定結果のうちから, 象牙質とエナメル質の各一試料についてフィッティングを行った(図8)。象牙質とエナメル質ともにスープリニアリティーな線量依存性が観察さ

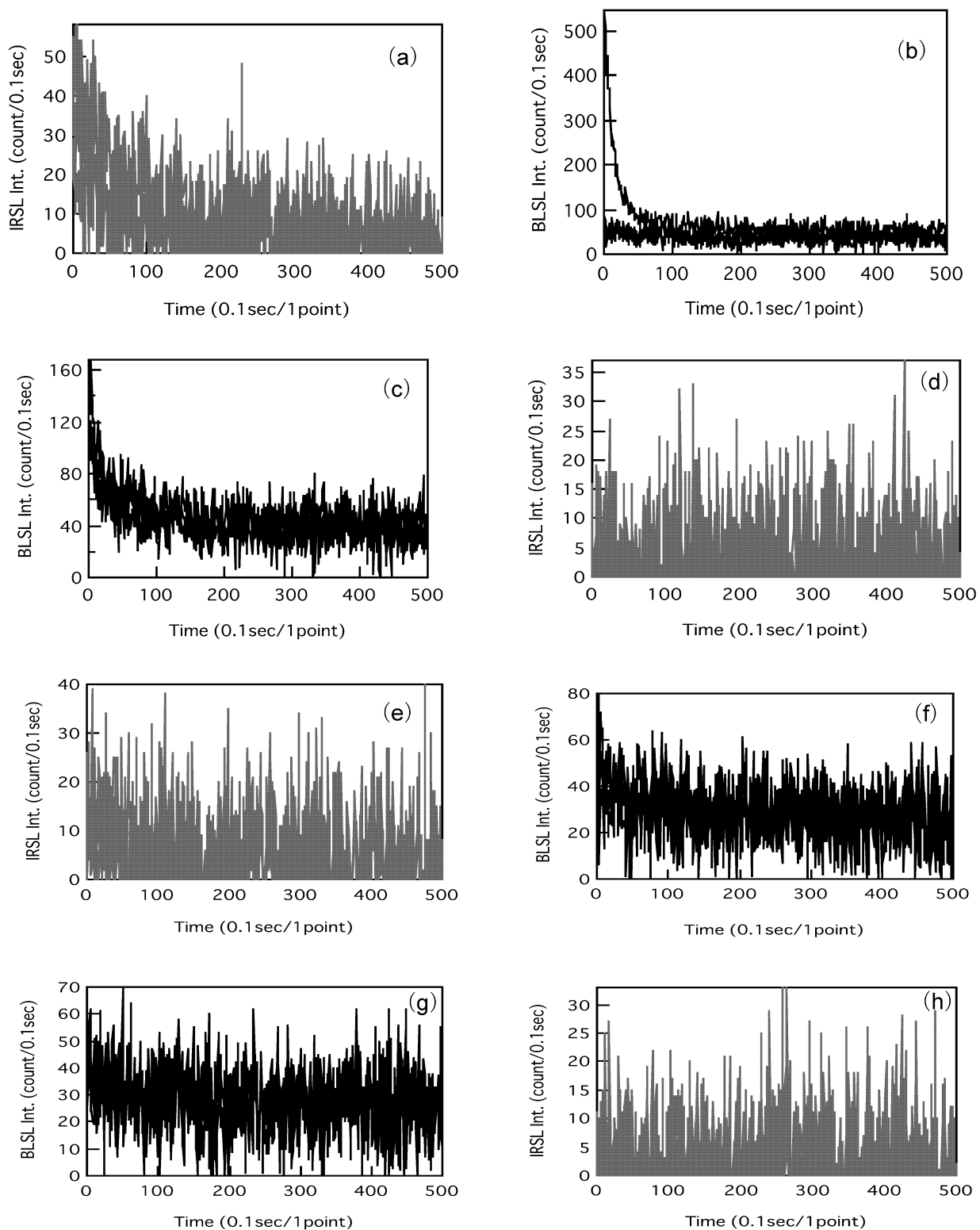


図6 IRSLとBLSLによる減衰曲線形状の相違.

(a) ~ (d) : 象牙質, (e) ~ (h) : エナメル質. (a) (e) IRSL測定, (b) (f) IRSL測定後のBLSL測定 (IR-BL), (c) (g) BLSL測定, (d) (h) BLSL測定後のIRSL測定 (BL-IR).

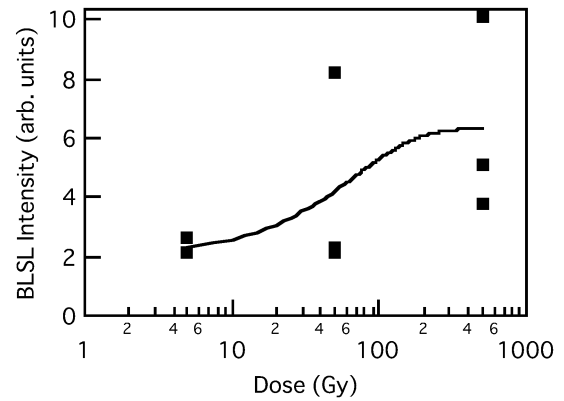
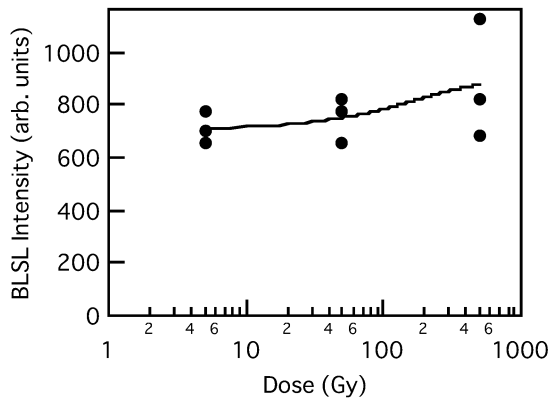


図7 Multiple aliquotによる象牙質（左）とエナメル質（右）のBLSL線量依存性.

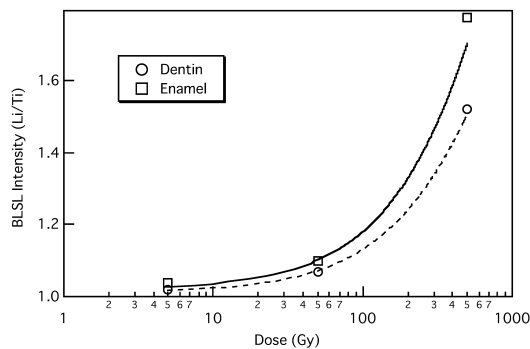


図8 Single aliquotによる象牙質（○）とエナメル質（□）のBLSL線量依存性.

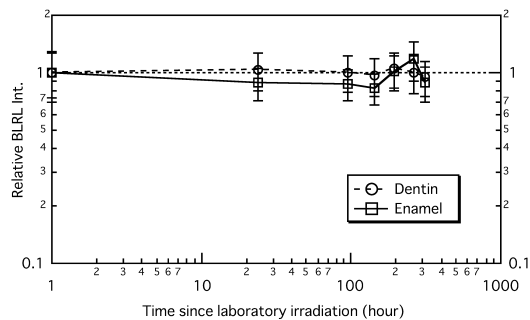


図9 γ 線照射後の歯のBLSL信号のフェーディングテスト結果.

歯のエナメル質および象牙質にCo-60 γ 線を150Gy照射後、1、24、96、144、192、264、312時間経過後にBLSL測定。

れたことから、象牙質とエナメル質のどちらにおいても線量評価が可能であると考えられる。

3. 2. 3. γ 線照射後の歯のBLSL信号のフェーディング

照射後1時間にBLSL測定をした時のBLSL強度を基準として、BLSL強度のフェーディングを観察した（図9）。象牙質では、照射後312時間経過してもほとんど信号は減衰しなかった。エナメル質では、照射後192時間までは減衰し、264時間経過後のBLSL強度がいったん

増加したものの、312時間経過後には約10%以上の減衰がみられた。この結果より、アクシデントドジメトリーにおいて、エナメル質を用いた線量評価を行う場合には、被ばく経過時間を正確に記録しておく必要があるだろう。これに対して、象牙質は照射後312時間経過後もBLSL強度に変化がなく、フェーディングを起こしにくいことがわかった。象牙質のBLSLは、化石人骨の歯の年代測定にも適しているといえるだろう。BLSLに参与する象牙質の格子欠陥の電子の寿命について、今後検討していく必要がある。

4. まとめと課題

人歯から分離したエナメル質と象牙質のTLおよびOSLを観察した。TLでは、エナメル質と象牙質それぞれの組織に含有される有機質が加熱時に燃焼されるために骨粉臭がひどく、ケミルミネッセンスが生じている可能性もあるので、TL測定には向かないことがわかった。これに対して、OSLでは測定の時に加熱を行わないことから、悪臭がないので測定には適していると考えられる。歯のOSLでは、IRSLよりBLSLの方が強く発光し、さらにエナメル質のBLSL強度よりも象牙質のBLSL強度の方が強く、安定している（フェーディングが少ない）ことがわかった。

象牙質は有機質の含有量がエナメル質よりも多いことから、ESR法やTL法では、測定に適さないとされていた。しかし、OSL測定では、象牙質のBLSLは線量評価が可能な線量依存性が観察され、かつ照射後の信号の減衰が生じにくいことから、エナメル質よりも線量評価に適していると考えられる。今後、象牙質のBLSLを用いた線量評価が行われるならば、エナメル質を用いたESRによる線量評価とクロスチェックが可能になるだろう。また、象牙質ではBLSLとIRSLが、エナメル質ではBLSLのみが検出されることから、物理的にこの二つの組織を分離することが不可能であっても、エナメル質をBLSL

測定前にIRSL測定を行うことで、分離できなかった象牙質由来のルミネッセンス信号を除去できる可能性もある。

歯のOSLを用いた線量評価の実用化に向けて、データの蓄積によって、より厳密な線量依存性の観察と、どこまで低線量もしくは高線量を評価できるかについての確認を行う必要がある。歯のOSL強度が小さいので、大出力レーザーを励起光として用いること、また、古人骨の歯は貴重であることから、物理的な破壊を避けるために、非破壊で測定する方法の検討などが必要であろう。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基礎研究A「放射線損傷年代測定法の精度向上と東アジア旧石器遺跡への適用」(平成15年度：課題番号15200059)によるものである。

参考文献

- (1) Ikeya, M., Miyajima, J. and Okajima, S. (1984) ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel, *Japanese journal of applied physics*, 23-9, pp. L697-L699.
- (2) W. J. Rink, I. Karavanic, P. B. Pettitt, J. van der Plicht, F. H. Smith and J. Bartoll (2002) ESR and AMS-based ^{14}C dating of Mousterian levels at Mujina Pecina, Dalmatia, Croatia, *Journal of archaeological science*, 29, pp.943-952.
- (3) H. P. Schwarcz (訳：豊田新) (1999) 物理学を用いて人類の過去を探る年代測定法, *月刊地球号外*, 26, pp.103-107.
- (4) 藤田恒太郎, 桐野忠大, 山下靖雄 (1995) 歯の解剖学第22版, pp.6-7.
- (5) 藤田恒太郎 (1965) 歯の話, pp.176-177.
- (6) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂 (1975) 鉱物学, pp. 483-484.
- (7) 谷篤史, 池谷元伺 (1996) ESR年代測定, *月刊地球*, 18-5, pp.326-330.
- (8) 遠藤貴晶, 豊田新 (2004) 牛の歯を用いたESR被曝線量計測に適した試料処理条件, *ESR応用計測*, 21, p.23.
- (9) 豊田新, 谷澤穂波, 星正治, 宮澤忠蔵, A. Romanyukha (2002) 哺乳動物と人の歯を用いたESR線量計測, *ESR応用計測*, 19, p.29.
- (10) 甲斐綾子, 三木俊克, 池谷元伺 (1987) ドアラー洞遺跡のESR年代, 第2回ESR応用計測研究発表会講演要旨集, pp. 30-31.
- (11) 池谷元伺 (1987) ESR (電子スピン共鳴) 年代測定, pp. 121-124.
- (12) 島野達也 (1988) 歯科放射線とESR, 第4回ESR応用計測研究発表会講演要旨集, pp.37-38.
- (13) 岩崎みどり, 宮澤忠蔵, 島野達也, 池谷元伺 (1988) 歯牙のESR線量計測 — REIXとESPRIT330データシステムの使用経験から —, 第3回ESR応用計測研究発表会講演要旨集, pp. 2-3.
- (14) 岩崎みどり, 宮澤忠蔵, 島野達也, 甲斐綾子, 三木俊克, 池谷元伺 (1988) 歯を用いた放射線線量の測定, 第2回ESR応用計測研究発表会講演要旨集, pp.32-33.
- (15) 石井博, 糟谷正雄, 池谷元伺 (1990) アパタイトの物性と地球科学 — マチカネワニとナウマン象 —, *月刊地球*, 12-2, pp.85-90.
- (16) B. W. Smith, M. J. Aitken, E. J. Rhodes, P. D. Robinson and D. M. Geldard (1986) Optical dating : methodological aspects, *Radiation protection dosimetry*, 17, pp.229-233.
- (17) 蛭川清隆 (1982) 貝殻の熱ルミネッセンス年代測定法 — 線量測定 —, *考古学と自然科学*, 15, pp.133-145.
- (18) Aitken, M. J. (1985) *Thermoluminescence Dating*, Academic Press.
- (19) 長友恒人 (1999) 考古学のための年代測定学入門, pp.59-76.
- (20) 池谷元伺, 鶴久森正毅 (1979) II. レーザー励起発光年代測定, *考古学と自然科学*, 第12号, pp.23-26.
- (21) Ugumori, T. and Ikeya, M. (1980) Luminescence of CaCO_3 under N_2 laser excitation and application to archaeological dating, *Japanese journal of applied physics*, 19-3, pp.459-465.
- (22) 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上敏 (1978) 岩波物理化学辞典第3版, pp. 691-692.
- (23) 居相良明 (1986) 熱ルミネッセンス法による放射線量測定の基礎的研究 — 歯を試料とする熱ルミネッセンス線量測定 —, 奈良教育大学卒業論文.
- (24) Ishii, H (1993) Study of radiation induced defects in apatites and application to dosimetry, *Dissertation in Physics*, pp.36-37.