

論文

光ルミネッセンス法による照射食品の迅速測定とその特性

関口 正之^{*1)} 山崎 正夫^{*1)} 水野 弘明^{*2)} 後藤 典子^{*3)}
 穂原 昌司^{*4)} 等々力 節子^{*4)} 本田 克徳^{*5)}

The characteristics of rapid detection of irradiated foods by photostimulated luminescence (PSL)

Masayuki Sekiguchi^{*1)}, Masao Yamazaki^{*1)}, Mizuno Hiroaki^{*2)}, Michiko Goto^{*3)}, Shoji Hagiwara^{*4)},
 Setsuko Todoriki^{*4)}, Katsunori Honda^{*5)}

The Photostimulated luminescence (PSL) method offered a rapid, convenient and sensitive way for detecting irradiated food. We developed a new PSL system with the tree classification modes for identifying irradiated foods. The present study reports the changes of the signal intensities and the typical decay curves of PSL for irradiated the powdered leaf products and several kinds of silicate minerals under dark storage. Any of powdered leaf products under dark storage at 4-50 showed the typical decay curves of PSL even after 5 months, and irradiated paprika and yellow ochre could be still identify after heat-treatment at 120. PSL intensities of silicate minerals increased with the increase of radiation dose and show a linear relationship up to a about 1kGy, but varied among silicate minerals.

キーワード：光ルミネッセンス (PSL)，照射食品，検知法，迅速測定，鉱物質

Keywords: Photostimulated luminescence(PSL), Irradiated foods, Detection method, Rapid measurement, Silicate minerals

1. はじめに

光ルミネッセンスは、正確には光刺激ルミネッセンス (Photostimulated Luminescence : PSL と略す) と呼ぶ。

照射食品検知の分野では、1990年代に英国スコットランド大学原子力研究センター (SURRC) が PSL 測定装置の開発を行い⁽¹⁾⁽²⁾、その後欧州における実証研究⁽³⁾を経て2002年に欧州連合 (EU) の欧州標準規格 (公定法 : EN13751:2002) に採用された⁽⁴⁾。PSL 法は、食品に付着又は混入したケイ酸塩からなる鉱物質や骨を構成するハイドロキシアパタイト、貝殻などのカルシウム化合物が対象となる。

鉱物質等が放射線照射されると励起と電離が起こり、飛び出した電子が結晶の格子欠陥や不純物に捕獲され準安定な状態で留まる (捕獲電子)。これを光で刺激すると、蓄積されたエネルギーは蛍光 (光ルミネッセンス) として放出される。PSL 法ではこの蛍光を測定し照射の有無を判定する。PSL 法は、前処理を必要とせず短時間測定が可能のため現場対応可能な新しい検知技術として期待されている。

本稿では、当センターと (独) 農研機構 食品総合研究所、日本放射線エンジニアリング (株) の三者の共同開発研究 (H16 年度) をもとに開発した PSL 装置の概要と鉱物及び

乾燥食品を対象に PSL 法の特性を検討した結果を報告する。

2. 方法

2.1 PSL 測定装置の開発 装置の開発では、(1) 励起光源の適正化、パルス間隔、波長特性、(2) 最大光量を得る光源配置、(3) 試料室の遮光対策、(4) 蛍光用バンドパスフィルタ及びフォトマルの選択、(5) データサンプリング間隔、(6) データ処理と判別方法などの点の改良を重ねた。その過程では試作機を用いた PSL の研究も実施し、装置の基



図1. 照射食品検知用 PSL 測定装置

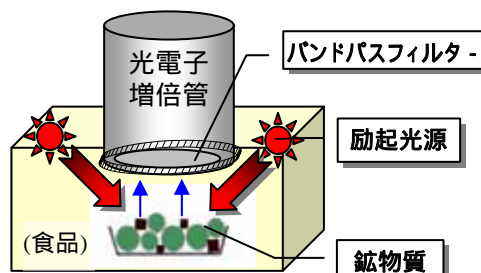


図2. PSL 測定装置構造 (概念図)

*1) ライフサイエンスグループ、
 *2) 東京都下水道局 (元産技研)
 *3) 東京都福祉保健局 (元産技研)
 *4) (独) 農研機構 食品総合研究所
 *5) 日本放射線エンジニアリング株式会社

本特性も調べた⁽⁵⁾。なお、パブリカの加熱処理実験(3.5)を除き本研究では試作機を使用した。

2.2 鉱物付加ペーパーディスク試料の調製 PSL装置の感度を管理するための指標の作製と鉱物質の照射線量と照射後のPSL発光量の変化を定量的に評価することを目的として、鉱物質を付加したペーパーディスク(鉱物付加ディスクと略す)を作製した。

鉱物試料には、地球化学的岩石標準試料(花崗閃緑岩 JG-1, 長石 JF-1, 黄土 CJ-1, 黄砂 CJ-2: ゼネラルサイエンス(株)製), 及び特製黄土(E-55: ヤマニファーストセラミックス製)を用いた。鉱物試料は、ナイロンメッシュの篩(50 μ m)をかけた後、それぞれアニール処理(400 $^{\circ}$ C 2hr 加熱)を行った。

次に鉱物粉末の一定量を、予め高圧蒸気滅菌したポリビニルアルコール3%水溶液(重合度 2000: 和光純薬製)20mlに懸濁し、スターラーで攪拌しながらマイクロピペットで50 μ lを滅菌ペーパーディスク(径8mm, 厚さ1.5mm: アドバンテック製)に滴下させ、クリーンベンチ内で1昼夜以上乾燥させた。なお、ペーパーディスクへの各鉱物の付加量は、黄土 CJ-1, 黄砂 CJ-2 は0.25mg, 特製黄土 E-55 は0.4mg, 花崗閃緑岩 JG-1 は0.05mg, 長石 JF-1 は0.005mg となるようにした。作製した鉱物付加ディスクは、アルミキャップ(径10mm)の底にいれプチルゴム栓で遮光し照射用の素子とした。ガンマ線に対するPSL発光量の線量応答は、0.1kGyから2kGyの線量範囲で調べた。また、1kGy照射した試料の経時変化(常温保存)を調べた。

2.3 食品試料 市販の粉末の葉菜類を使用し、熱ルミネッセンス(TL)法によって放射線照射されていないことを確認した。この試料にガンマ線を照射した(0.5kGy, 5kGy, 10kGy)後、試料を保存した。室温下(約25 $^{\circ}$ C)で直射日光の当たらない室内光下で保存したものを“明所保存試料”とし、また約8, 25, 50日に保持した恒温器内で遮光保存したものを“暗所保存試料”とした。保存開始から、“明所保存試料”は、15分から4時間後まで、また、“暗所保存試料”は、1日から5ヶ月後までPSL測定を実施した。

同一試料に対して複数回測定を行った場合、及び高温処理(120 $^{\circ}$ C 乾熱処理)した場合の発光量の減少についても評価を行った。

2.4 PSL測定と発光量の評価 PSL測定には専用のステンレスシャーレ(径50mm, 深さ15mm)を使用した。鉱物付加ディスクは中央にディスク固定用の穴を開けた円板(径50mm)に固定し、食品試料はシャーレ底部の全面を覆うよう均一に入れ測定した。

PSLの積算発光量は、励起光照射後90秒間の積算カウント数からダークカウントに相当するバックグラウンドの積算値を減じて求めた。また、PSL発光曲線は、0.1秒毎のカウント数を1秒当りに換算したカウント数で表示した。

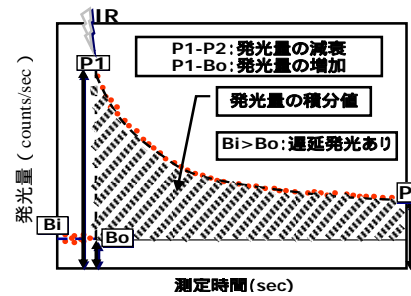


図3 . PSL 発光曲線と照射判定方式

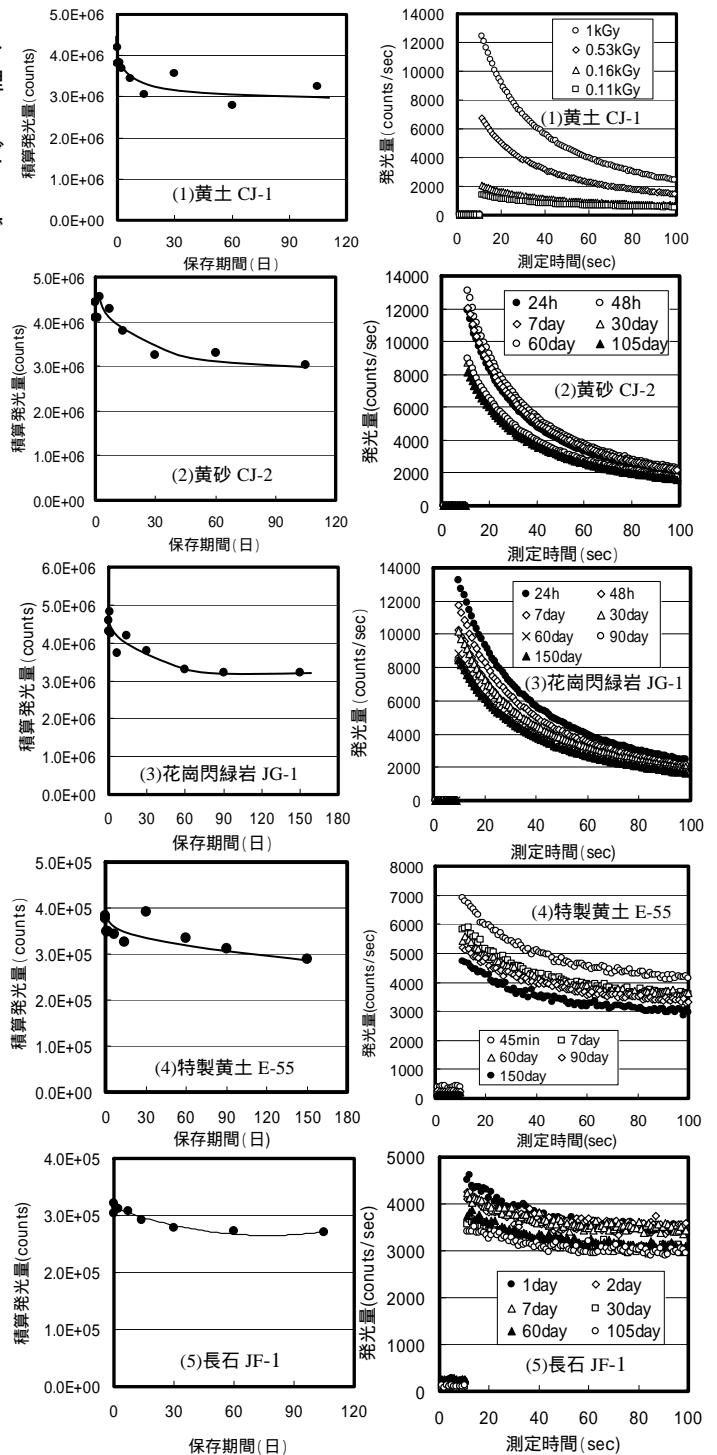


図4 . 鉱物付加ディスクの積算発光量と発光曲線の変化

3. 結果及び考察

3.1 PSL 測定装置の開発 完成型の試作機は，平成18年の初めに完成した。同年9月には日本放射線エンジニアリング(株)がコンパクトな市販型 PSL 測定装置の販売を開始した(図1)⁽⁶⁾。

装置の検出部にはシングルフォトンカウンティングシステムを使用した。さらに励起光源の出力を大きくするとともに，フォトマルに入る励起光のカットと励起された蛍光の特定波長範囲の光を選択的に取り込むためのフィルターセットを適正化して，バックグラウンドの低減化と感度の向上を実現した(図2)。

照射判定は，図1右のモニターで発光量の減衰を目視確認し行う。しかし，判定が困難な場合は機械判定を使用する。機械判定では，励起光照射後発光が時間と共に減衰する特性(発光量の減衰)，励起光を照射した場合の発光量の増加，発光量の積分値と閾値によるものの3つの判定方式の利用を可能とした(図3)。

選んだ判定方式に応じてモニター画面に判定結果が表示される。また，ダークカウント測定(10秒間測定)により，外光を受けた試料そのものが測定時に発光(遅延発光)していることを確認することも可能となっている。

3.2 各鉱物付加ディスクの積算発光量及び発光曲線と保存期間の関係(常温保存) 5種類の鉱物を付加したペーパーディスクに1kGy照射して暗所常温で保存した場合のPSL積算発光量の変化を図4の左側の図に示す。多少のばらつきはあるものの30~60日までに発光の減少は小さくなりほぼ一定の値に近づくことが明らかになった。3ヶ月以上経過した試料についても，PSL発光曲線は照射に特有な発光の増加に続く減衰のパターンを示し，目視確認が十分可能であった(図4右)。

また，TL法による検知で微量でも顕著な発光を示す石英閃緑岩や長石は，PSL法においても強い発光を示し，鉱物の種類によって発光量に大きな違いのあることがわかった。

3.3 鉱物付加ディスクの積算発光量の線量依存性 黄土及び黄砂の鉱物付加ディスクに線照射した場合の積算発光量の変化を調べた結果(図5)，1kGy以下ではほぼ直線的に発光量は増加する傾向にあった。

しかし，それ以上の線量では次第に発光量は飽和又は減少する現象が認められた。発光量の大きい長石では，1kGyまでの照射線量と発光量は直線的な関係を示し(図6左)，0.1kGyを照射した試料の発光曲線(図6右)においても発光の増加に続く減衰のパターンが認められた。

3.4 暗所保存した葉菜類の積算発光量の経時変化 暗所保存した葉菜類では，5ヶ月経過してもすべての試料で検知が可能であった。発光量は照射後しばらくは大きく減少するが，1~2ヶ月後以降は発光量の減少は緩やかとなった。また，保存温度が高いものほど発光量が小さくなる傾向が認められた(図7)。

0.5kGyを照射した葉菜類を4及び50で保存した場合

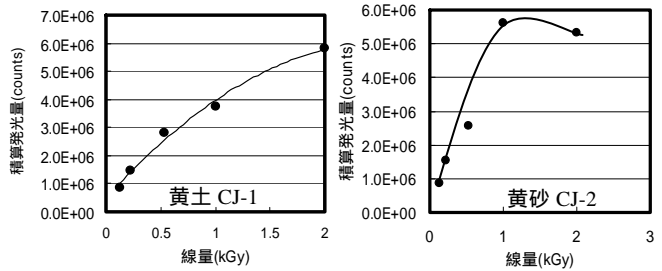


図5. 黄土及び黄砂の積算発光量の線量応答

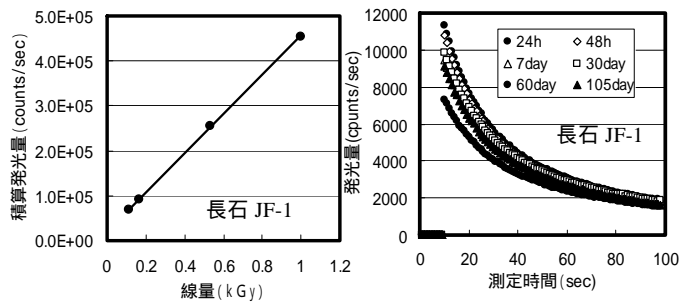


図6. 長石 JF-1 の積算発光量の線量応答と発光曲線の変化

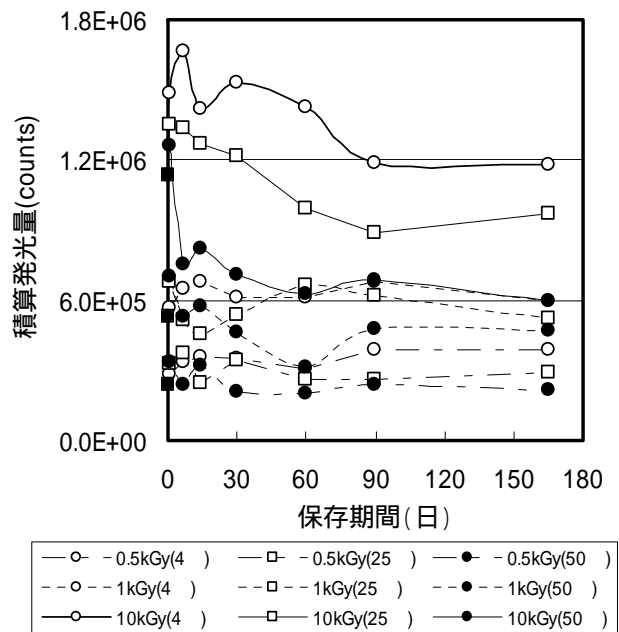


図7. 葉菜類のPSL積算発光量の経時変化 (4, 25, 50で暗所保存)

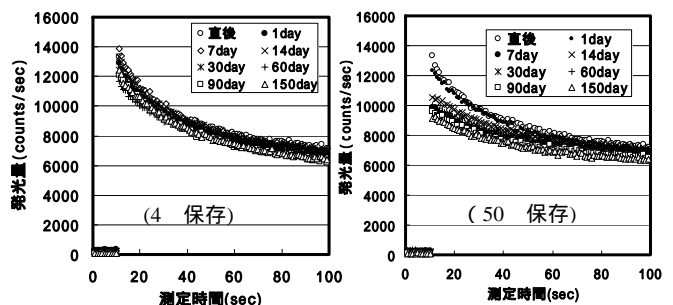


図8. 葉菜類(0.5kGy照射)の保存温度と発光曲線の変化 (暗所保存)

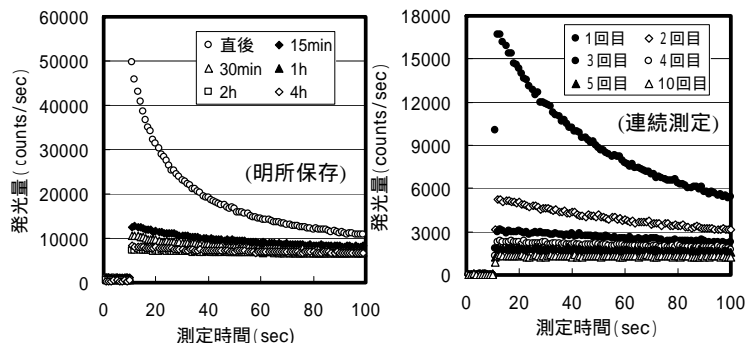


図9．明所保存（10kGy照射葉菜類粉末）と同一試料（5kGy照射）を連続測定した場合の発光曲線の変化

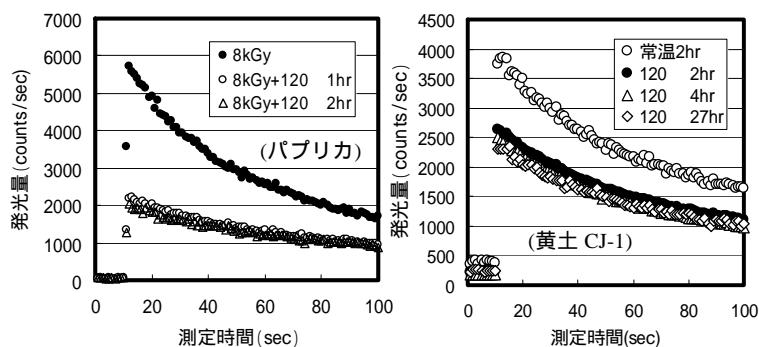


図10．パプリカ及び黄土CJ-1付加ディスクの加熱処理による発光曲線の変化

の発光曲線の変化を図8に示す。照射に特有な発光の増加に続く減衰のパターンは5ヶ月経過後であっても保存温度に関係なく確認できた。

暗所保存であれば東南アジアからの船舶による輸送（50 で2週間）後でも照射の確認は可能と考えられる。

3.5 明所保存した葉菜類の積算発光量の経時変化

葉菜類において、明所保存で照射の有無が検知可能な保存時間は、10kGyで4時間であった（図9左）。また、線量が5kGy, 1kGy, 0.5kGyと少なくなるに従ってその時間も1時間, 30分, 15分と短くなった。また、葉菜類の場合、同一試料を連続測定した場合、発光量は次第に減少するが発光曲線のパターンからも照射判定は可能であった（図9右）。

自然光等に曝露された場合、急速に発光は減少するが、粉体等では光の当たらない内部からの試料を測定に用いることにより照射判定は可能と考えられる。

3.6 加熱処理による発光曲線の変化 照射した食品を加熱処理した場合、PSLで照射判定が可能かどうかを検討するため、パプリカ（8kGy照射）と黄土付加ディスク試料（1kGy）に120 で加熱処理を行い発光曲線の変化を調べた（図10）。

120 の加熱により急速に発光量は減少した。しかし、パプリカでは1時間と2時間の処理、黄土付加ディスクでは2時間から27時間の処理の間で発光量に大きな違いがなく、いずれの場合も照射に特有な発光曲線のパターンが目視でも確認できた。このことから光ルミネッセンスは熱に対して、安定性が高いと推測できる。

4. 結論

（独）農研機構 食品総合研究所及び日本放射線エンジニアリング（株）との協力によりH18年度に実用性能を持つPSL測定装置のプロトタイプを完成させた。続いて、市販器に搭載する3つの照射食品の判定方式の参考データを得るため、各種食品及び鉱物付加ディスク試料について多様な条件でPSL測定を行った。

本研究では、以下に示すことが明らかとなった。

- (1) 鉱物試料場合、種類によりPSL発光量に大きな違いが認められた。長石の発光量は大きく0.1kGyの線量でも照射検知が可能であった。
- (2) 積算発光量は照射1～2ヶ月後までの減衰は大きかったが、3ヶ月後でも照射に特有な発光曲線のパターンが観測された。
- (3) 1kGyまでは線量の増加に対して積算発光量はほぼ直線的に増加し、それ以上の線量では飽和又は減少する傾向を示した。
- (4) 暗所保存の葉菜類の場合、高線量照射又高温保存されたものほど発光量の減少は大きくなった。しかし、0.5kGy照射、50 で5ヶ月保存の条件でも照射検知が可能であった。
- (5) 120 の加熱処理は発光量を減衰させるが、暗所保存の場合検知は可能であった。しかし、明所保存は発光の減少が大きく検知が困難となった。

（平成19年7月2日受付，平成19年7月24日再受付）

文 献

- (1) Sanderson D. C. W., Carmichael L. A., Naylor J. D., (1996) : Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods, in Detection Methods for Irradiated Foods, ed McMurray et al, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 124-138
- (2) Sanderson D. C. W., Carmichael L.A., S. Fisk. (1996) : Establishing Luminescence methods to detect irradiated food, Food Sci. Technol. Today, 12(2), 97-102(1998)
- (3) Sanderson D. C. W., Carmichael L.A., S. Fisk.: Photostimulated Luminescence Detection of Irradiated Herbs, Spices, and Seasonings: International Interlaboratory Trial: J. AOAC International, Vol.86, No.5, 990-997(2003)
- (4) EN 13751: Foodstuffs – Detection of irradiated food using photostimulated luminescence(2002)
- (5) 後藤典子, 菰原昌司, 等々力節子, 本田克徳, 山崎正夫, 関口正之, 水野弘明: 「照射粉末食品の光ルミネッセンス法による検知」, 食品照射, Vol.40, No.1-2, pp.11-14(2005)
- (6) 関口正之: 展望「光ルミネッセンス法を利用した照射食品検知装置の開発と実用化」, Isotope News, No.637, pp.2-6, May(2007)