

論文

照射食品検知用 PSL 装置の性能評価に使用する標準物質に関する研究

関口 正之^{*1)} 中川 清子^{*1)} 後藤 典子^{*2)} 山崎 正夫^{*3)}

Investigation of the effectiveness of standard materials used to the performance evaluation of the PSL detectors for irradiated foods

Masayuki Sekiguchi^{*1)}, Seiko Nakagawa^{*1)}, Michiko Goto^{*2)}, Masao Yamazaki^{*3)}

Six different minerals (dolomite, bentonite, montmorillonite, kaolin, talc, activated clay), gloss sheets for laser(LP) and ink-Jet printer(IP), and four types of glass fiber filters (GA-100, GB-100R, GD-120, GF/C) have been investigated for availability as the standard material for maintenance and calibration of photostimulated luminescence (PSL) detectors for irradiated foods. Montmorillonite applied to a paper disc had an adequate PSL intensity caused by natural radiation in comparison with other minerals, but the stability of the PSL was affected by light exposure in the manufacturing process. The PSL intensity of IP was drastically decreased one day after irradiation but LP had an adequate PSL intensity with the exception of high level background counts just after irradiation. The glass fiber filters, except for GF/C, differed little in PSL intensities between the upper and under side, but compression in the filter caused fluctuation in the PSL intensity. Changes in PSL intensities of LP and GA-100 with time differences after irradiation were further studied. The cumulative photon counts were markedly decreased in the first two months for GA-100, and in the first month for LP after irradiation. GA-100 showed relatively less variation in cumulative photon counts compared with LP and the paprika standard in a series of studies.

キーワード：光刺激ルミネッセンス，照射食品，検知法，標準物質，ガラス繊維ろ紙，天然鉱物

Keywords: Photostimulated luminescence, Irradiated food, Detection method, Standard materials, Glass fiber paper, Natural minerals

1. まえがき

照射食品検知のための光刺激ルミネッセンス(PSL)法は、英国スコットランド大学環境科学研究所(SUERC)のSandersonらのグループにより開発された。欧州諸国を中心にパルスPSL(PPSL)照射食品スクリーニングシステムとして普及し国際試験所間試験に使用され⁽¹⁾、EN13751⁽²⁾の標準機ともなっている。しかし、わが国では価格と保守の問題で普及しなかった。著者らは新たにPSL装置を開発し、3つの判定方式(積算発光量、発光の増加及び減少)を備えた廉価な市販機を2006年より提供を開始した⁽³⁾。PSL法は、迅速、簡便、低コストであるため食品事業者及び検査機関に普及が進んでいる。SUERCのPSL装置では、感度管理や装置間の校正を目的に発光量を安定化させたパブリカなどを標準試料として使用している。しかし、食品を標準にした場合は試料の量や偏りが測定値に大きな変動を与える可能性がある。著者らはトリチウムと蛍光物質からなる自発光素子(GlowellTMスタンダードグリーン:LUX biotechnology Inc.)及び赤外光照射により可視光を発光する赤外レーザ検出ターゲット(Edmund Optics Inc.)を用いた校正方法について、高

発光量域で精度よく測定する条件を明らかにした。⁽⁴⁾

本研究では、低発光量域でパブリカに代わる安定した標準物質の探索と評価を目的として、積算発光量による判定閾値(5000カウント)付近で安定した発光を示す物質の検討を行った。

2. 方法

2.1 実験試料

(1) 鉱物試料 カオリン、モンモリロナイト、活性白土、ベントナイト、タルク(和光試薬)及びドロマイト(JDo-1:産総研)を3%ポリビニルアルコール溶液に均一に懸濁させたものをろ紙(ADVANTEC M-85:直径47mm)に添加、乾燥したものを使用した。鉱物試料については熱ルミネッセンス(TL)測定により未照射のものを選んだ。

(2) プリント用紙 粘土鉱物をコーティングした光沢紙:インクジェットプリンタ用紙(ナカバヤシ製,IP)及びレーザプリンタ用紙(コクヨ製,LP)を直径47mmの円形にカットし、遮光包装して使用した。

(3) ガラス繊維ろ紙 PSL装置の測定に使用されるシャーレのサイズに対応した直径47mmの円形のものを使用した。アドバンテック製GA-100(110g/m²)、GB-100R(95g/m²)、GD-120(123g/m²)及びワットマン製GF/C(53g/m²)の4種類を遮光包装して用いた。なお、包装箱に入っている紙

*1) ライフサイエンスグループ

*2) 東京都福祉保健局(元駒沢支所)

*3) 東京都環境科学研究所(前ライフサイエンスグループ)

の上方を表, 下側を裏とした。ろ紙の加圧処理は約 20 g/cm² の条件で1昼夜行った。

(4) パブリカ標準物質 SUERC の標準パブリカ (reference: sp 9932, 照射日 2006/6/27, 8.7 kGy) を使用した。

2.2 実験装置

(1) γ 線照射 産技研の ⁶⁰Co- γ 線照射装置 (185TBq) を用い, 常温で照射した。

(2) 照度測定 測定環境の照度測定は, 照度計 (デジタルライトメーターLX-105 ((株) カスタム製)) を使用した。

(3) PSL 測定 PSL 測定装置は, 日本放射線エンジニアリング (株) (JREC) 製の市販機 (ES-7340A 型) を用い, 比較のため実験では SUERC 製 PPSL 装置を使用した。

JREC の PSL 装置では, 10 秒間のバックグラウンド測定後, 90 秒間の光照射で生じる PSL 発光量を測定した。判定には「積算発光量」及び光照射直後から測定終了時での「発光量の減衰」, ダークカウントから光照射直後の「発光量の増加」を使用した。SUERC の PPSL 装置では, 60 秒間の積算発光量を使用した。

(4) 熱ルミネッセンス (TL) 測定 Harshaw 3500 型装置で 70~400 の測定温度範囲, 6 /min の昇温速度で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 標準試料に適した鉱物の選択と標準発光試料の試作

標準試料に用いる鉱物は, 強い PSL 発光を持たないこと, 経時的な減衰のない自然放射線に起因する PSL 発光を示すことが必要である。一方, 未照射で発光の観察されない鉱物の場合でも, 照射により適度の発光を持ち, 保存後に発光量が安定することが必要である。検討した鉱物の PSL と TL の発光特性を表 1 に示す。ドロマイトは PSL 発光量が大きく濃度調整が難しく不適であるが, モンモロロナイト及びベントナイトは適正な発光を示した (図 1)。しかも TL 測定で Glow1 の発光ピークが 250 以上で観察され (図 2), TL 比が 0.1 以下であること (表 1) から人為的照射を受けていないことを確認した。

モンモロロナイト, ベントナイト, 活性白土について 3% PVA に一定量の鉱物を懸濁した試料を作り, 未照射でろ紙に添加したもの, またそれを遮光包装して照射したものについて PSL 発光量の変動を調べた (表 2)。

照射なしでは, 発光量の小さい活性白土の変動が大きかった。照射した 3 つの鉱物では変動が大きくなり, ろ紙に付着した鉱物質が照射により発光し, そのばらつきが影響を与えている可能性がある。一方照射なしの場合は, この影響を受けないため変動が小さい。しかし, ろ紙への添加乾燥段階で外光が入ると急速に発光量が減少するという欠点があり (図 3), 変動は比較的少ないが, 全くの暗所で素子の作製をするのは難しいことがわかった。

3.2 光沢紙及びガラス繊維ろ紙の選択 自作の難しい素子に代わり, 光沢紙及びガラス繊維ろ紙といった規格化された市販品を対象に特性を調べた。LP と IP の光沢紙

の照射前後の発光曲線の変化を図 4 に示す。LP は, 照射直後は励起光照射なしの場合でも発光が継続して観察されたが, 翌日にはその発光は消失し励起光照射による発光だけが残った。一方 IP の場合は, LP に比べ照射直後の発光量も

表 1. 鉱物の TL 比, Glow1 発光ピーク, PSL 積算発光量

鉱物名	TL 比* (G1/G2)	150-250 の発光ピーク	積算発光量 (counts)**
ドロマイト	0.09	なし	490000
ベントナイト	0.03	なし	72000
モンモロロナイト	0.03	なし	7000
カオリン	0.12	なし	<300
タルク	0.10	あり	<300
活性白土	0.02	なし	<300

* 積算温度範囲 (TLD-100 で設定した 167-232) で評価した。
* TL 試料皿に満たした条件で PSL を測定した。

表 2. 鉱物の PSL 積算発光量

n=10	ベントナイト	モンモロロナイト	活性白土
	0.4mg/disc	0.4mg/disc	0.2mg/disc
照射なし	30625.4 (15.9%)	1719.6 (16.8%)	62.7 (509%)
100Gy 線照射	56687.4 (21.8%)	2552.4 (47.1%)	2079.4 (36.0%)

* 表中の数値は積算発光量 (counts), 括弧内の数字は変動係数

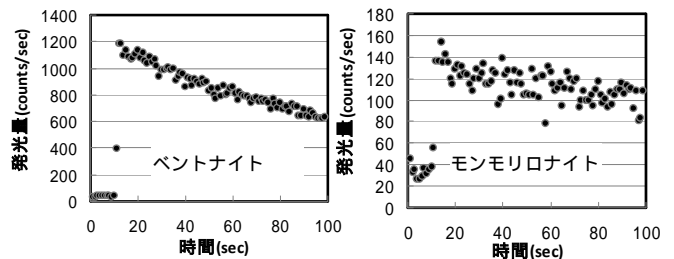


図 1. ベントナイト, モンモロロナイトの PSL 発光曲線

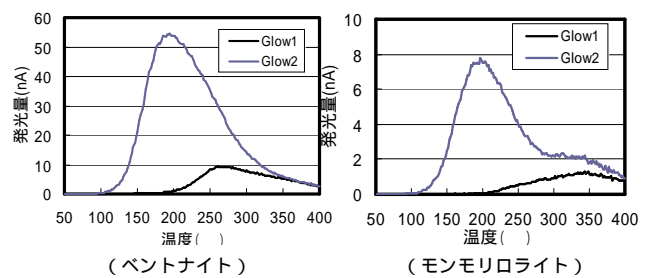


図 2. ベントナイト, モンモロロナイトの TL 発光曲線

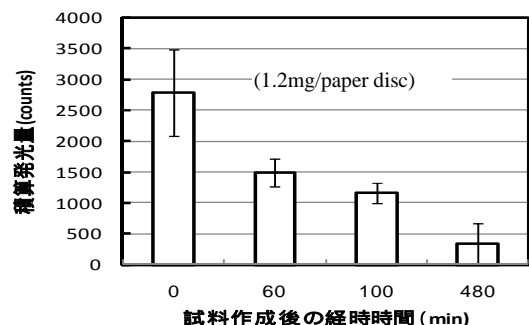


図 3. モンモロロナイト添加後の積算発光量の減衰 (n=5)

小さく，励起光照射による発光が1日後には減衰して観察されなくなった。そのためその後の検討にはLPを用いた。

次に，ガラス繊維ろ紙では裏と表で発光量に違いのないことが望ましい。4種類のガラス繊維ろ紙について表及び裏側のPSL発光量の違いを調べた結果を図5に示す。GF/Cは，裏側が表側より発光量が約2倍大きくなった。他の試料では最大で10%台の差に収まっていた。

また，ガラス繊維ろ紙は柔らかく包装する際に変形が起りやすい。そのため，加圧処理した場合の発光量への影響を調べた。加圧処理したガラス繊維ろ紙の場合，GA-100及びGB-100Rでは発光量が未加圧のものより18~30%大きくなった。最も厚さのあるGD-120では未加圧のものより発光量が13%小さくなる傾向を示した。以上の結果から廉価で取扱の容易なGA-100を候補としてPSLの特性を調べた。

3.3 GA-100及びLPの発光量の経時変化 GA-100は260Gy照射したもの，LPについて158Gy照射したものについて，積算発光量及び発光の増加と発光量の減少の3つの判定基準について経時変化を調べた(図6)。

GA-100は4ヶ月後に「積算発光量」は5000カウント程度となり，減衰も次第に緩やかになった(図6左上)。「発光量の増加(図6左中)」及び「発光量の減少(図6左下)」についても積算発光量と同様な減衰傾向を示した。各測定時におけるPSL発光量の3つの測定値の変動係数は，積算発光量は7.4~19.2%，発光量の増加は8.9~23.6%，発光量の減少は16.5~58.2%と変化した。発光量の減少は，他に比べてばらつきが大きく指標には適していなかった。LPは，照射1ヶ月以後は減衰が小さくなった。変動係数は「積算発光量」で7.7~29.6%，「発光量の減少」で8~17.4%，「発光量の増加」で6.2~14.2%と変化した。

次に，GA-100の積算発光量の線量応答曲線(照射13日後測定)は直線的関係を示すが，高線量域で変動が大きくなった(図7左)。各線量値における測定値の変動係数は14.7~20.9%であった。LPの場合(7日後測定)は，800Gy以上では飽和する傾向を示した(図7右)。変動係数は7.7~15.6%と変化した。以上より，GA-100及びLP共に低線量域では照射に対して積算発光量は，ほぼ直線的に増加した。

3.4 GA-100及びLPに与える室内照明の影響 150Gyを照射6日後のGA-100及びLPを用いて，PSL測定時に室内照明が積算発光量に与える影響を調べた(図8)。

暗所及び蛍光灯が点灯している条件(630Lux)ですぐにシャーレに移し，測定0秒及び20~180秒間照明に曝露する条件で行った。GA-100の場合，暗所に比べ明所での試料の測定容器への移動により約10%発光量が増加した。0秒に比べ照明曝露20~60秒は約2%，180秒では発光量は12~15%減少した。また，この間の変動係数は，8.5~16.2%であった。LPの場合は，照明曝露時間の増加により連続して積算発光量は減少し180秒後には27.5%まで減少した。この間の変動係数は14~18.5%であった。

ダークカウント(counts/sec)は，曝露時間の増加に伴い

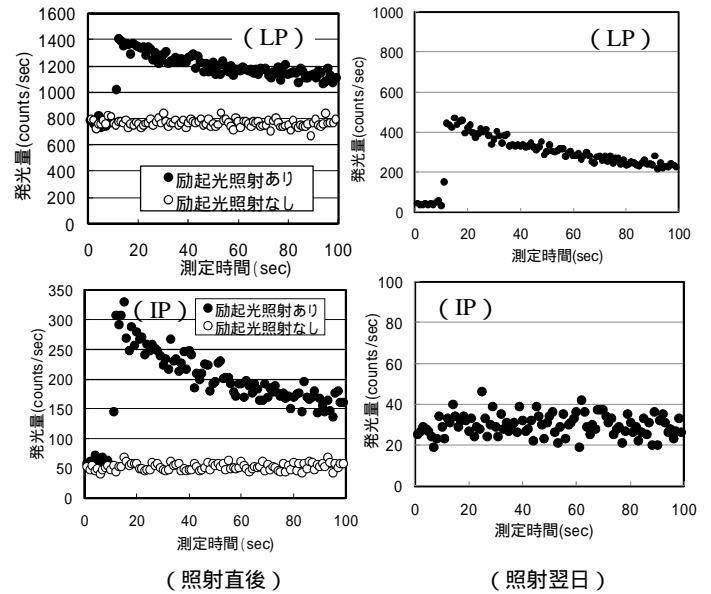


図4. 照射直後及び翌日の各光沢紙のPSL発光曲線の変化(上図：レーザー用光沢紙，下図：インクジェット用光沢紙)

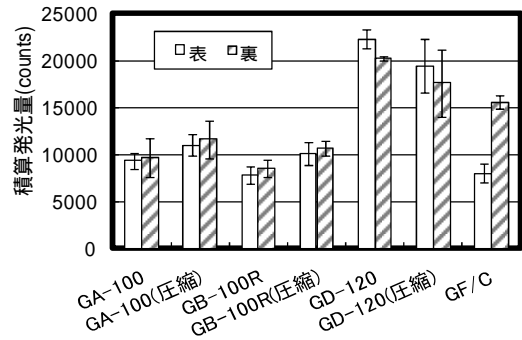


図5. ガラス繊維ろ紙の裏・表及び圧縮による積算発光量への影響(n=5)

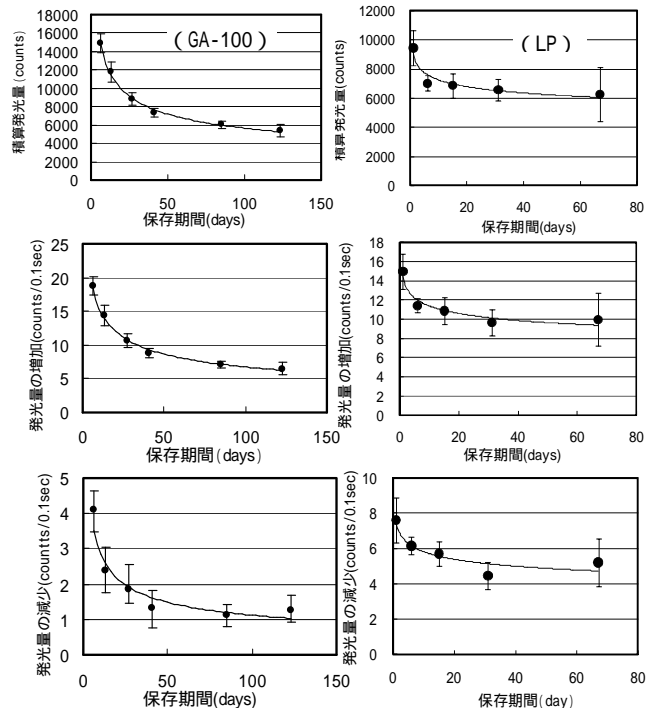


図6. GA-100及び光沢紙(LP)の積算発光量(上)及び発光量の増加(中)，減衰(下)の経時変化(n=10~12)

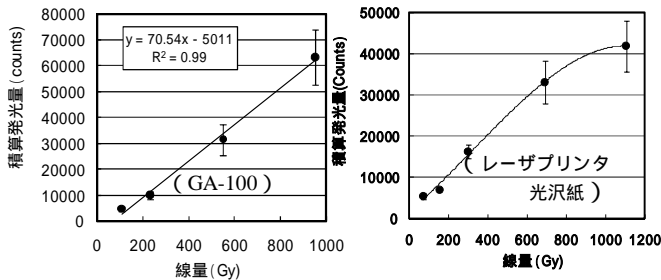


図7. ガラス繊維ろ紙(GA-100)及び光沢紙(LP)の積算発光量の線量応答曲線(n=10)

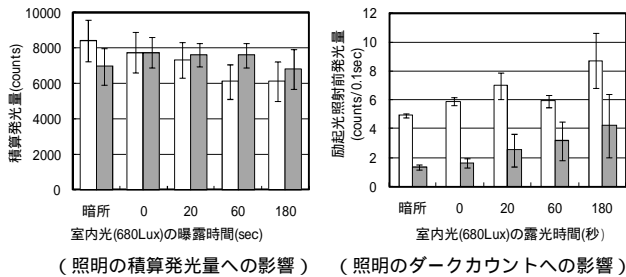


図8. GA-100(n=5)及び光沢紙(LP: n=10)の積算発光量の測定時の照明の影響
* 白棒:LP, 黒棒: GA-100

表3. GA-100及びLP, パブリカ標準による装置感度の比較

測定装置	JREC_ES7340A	SUERC_PPSL
GA-100	8383 (7.8%)	10338 (15.7%)
LP	8113 (20.4%)	7102 (15.6%)
パブリカ標準	452385 (18.6%)	168546 (17.9%)

* n=10-12, 数値は積算発光量(counts), 括弧内は変動係数

GA-100では暗所1.3から180秒後には4.2に増加し, LPの場合は, 暗所4.9から180秒後には8.7に増加した。暗所に比べ外光による遅延発光又は蛍光物質による発光の影響が考えられた。以上から0~60秒以内で測定することで一定の結果が得られることが分かった。

3.5 GA-100, LP及びパブリカ標準を用いたPSL装置感度の比較 装置間の感度比較及び発光量のばらつきを調べた結果を表3に示す。JRECのPSL装置では, GA-100で測定した場合に変動係数は7.8%とLP及びパブリカ標準より測定値の変動は小さくなった。SUERCのPPSL装置でGA-100を測定した場合, 変動係数は15.7%と大きくなった。LP及びパブリカ標準の場合は, GA-100よりも変動係数が高くなり, 試料の均質性と測定条件が影響を与えられた。SUERCのプロジェクト研究の報告書⁽⁵⁾によるパブリカ標準の複数機関での測定値は, 10回測定で変動係数は, SUERCで34.2%, 26カ国の平均は36.4%であり, SUERCの測定値を1としたときの相対感度は0.53から1.98まで変動した。以上からGA-100はPSL法の標準物質として使用できるものと考えられる。一方, パブリカ標準のPSLは装置により感度が大きく異なり, 励起光及びPSLの発光スペクトル, 装置のフィルターセットの波長範囲の異なる

ことが影響を与えたと推定される。

4. まとめ

鉱物(6種)及び光沢紙(2種), ガラス繊維ろ紙(4種)のPSL発光特性を調べた結果, 以下のことが分かった。

- (1) モンモリロナイトは, 自然放射線を受けPSL発光を示す鉱物として標準素子作製に適した発光強度を持っていた。しかし, 暗所で安定した素子の作製は困難であった。
- (2) 光沢紙の場合, IPは照射後急速に発光が消失し使用できないが, LPは照射後も比較的安定した発光を示した。
- (3) ガラス繊維ろ紙の中ではGA-100が裏表の差が少なく圧縮に配慮すれば廉価なので有用と考えられた。
- (4) 照射したLP及びGA-100のPSLの経時変化は, GA-100の場合, 照射後4ヶ月で積算発光量がPSL法の上限閾値の5000カウント程度まで減衰し, LPでは照射後1ヶ月以降で緩やかに減衰する傾向を示した。
- (5) 発光量の経時変化を3つ判定方式で調べた結果, GA-100では, 「発光量の減少」で測定値のばらつきが大きくなり, LPの場合はいずれの判定方式でも変動は比較的大きくなった。
- (6) 測定時における短時間の光曝露(630Lux)は, GA-100及びLP共に測定値を減少させた。
- (7) GA-100及びLP, パブリカ標準をJRECのPSL装置とSUERCのPPSL装置で測定した結果, GA-100とLPはほぼ同じ値を示したが, パブリカ標準ではJRECの方がSUERCの装置より大きな値を示した。

(平成21年7月6日受付, 平成21年9月18日再受付)

文 献

- (1) Sanderson, D. C. W. et al. : "Photostimulated luminescence detection of irradiated herbs, spices and seasonings. International interlaboratory trial", Journal of AOAC International., 86, 5, pp.990-997(2003)
- (2) EN13751:Foodstuffs - Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002)
- (3) 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)
- (4) 籾原昌司, 等々力節子, 鍋谷浩志, 関口正之, 山崎正夫, 後藤典子, 本田克徳, 多田幹郎 : [PSL計測装置の校正方法の検討 - 発光素子による装置間差の校正について], 第45回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p.45(2008)
- (5) Sanderson D. C. W. et al. : "Development of Proficiency Testing For Detection of Irradiated Food", Project E01068, Result of second round PSL Trial, SUERC September (2006)