

[報文]

光刺激ルミネッセンス技術を用いた照射食品の検知 - PSL 検知装置の性能評価のためのガラス繊維ろ紙の選択 -

関口正之¹⁾, 山崎正夫¹⁾, 後藤典子²⁾

¹⁾ 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)

²⁾ 元地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

Detection of irradiated foods with the photo-stimulated luminescence technique - Selection of a glass fiber filter for evaluating the performance of the PSL detectors -

Sekiguchi Masayuki¹⁾, Yamazaki Masao¹⁾ and Goto Michiko²⁾

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

²⁾ Former post: Tokyo Industrial Technology Research Institute (TIRI)

Summary

The PSL method is useful as a screening technique of irradiated foods to support efficient uses of TL analysis. Recently, there has been the growing need for the system check or calibration using the standard materials with spread of domestically-produced PSL detector. In this research, we characterized the PSL of several types of glass fiber filters and compared the cumulate photon counts of a selected filter of them (GA-100) with those of the SUERC paprika standard for PSL measurements. GA-100 filter showed a linear relationship between cumulate photon counts and irradiation doses, and the cumulate photon counts in the first 2 months after gamma rays irradiation (261Gy) were markedly decreased and reduced to about 5000 counts (the upper threshold of PSL) after 4 months. However, further long-term storage and dose increase was necessary to produce the filters with more adequate PSL property as a standard material. Light exposure (630Lux) within 3 minutes to GA-100 had little effect on the cumulate photon counts. GA-100 showed relatively less variation in cumulate photon counts compared with the paprika standard in a series of studies.

Key words: photo-stimulated luminescence (PSL), irradiated foods, standard materials, glass fiber filter, paprika standard

はじめに

PSL 法は、英国スコットランド大学環境科学研究所 (Scottish University Environmental Research Centre: SUERC) の Sanderson らの研究) により開

発され、実用的な装置は同大学の原子炉研究所 (Scottish University Research and Reactor Centre: SURRC) からバルス PSL (PPSL) 照射食品スクリーニングシステムとして販売されている。

欧州諸国を中心にこの装置を用いた研究や国際

的試験室間共同試験^{1), 2)}の実施により, 2002年には欧州標準委員会(CEN)はPSL法の標準規格(EN13751)³⁾を制定している。

わが国でもSURRCの装置が, 基礎研究や国際的な「照射検知法に関する技能試験(PT)」⁴⁾に使用された。しかし, 高価で保守が容易でないこと, PSL法の認知度が低かったため一般には普及しなかった。国内でのPSL法の普及を目的に, 国産のPSL装置の開発研究が行われ^{5), 6)}, 2006年より3つの判定方式(積算発光量, 発光の増加及び減少)を備えた市販機が導入された結果⁷⁾, 食品事業者への普及が急速に進んだ。

現在, 装置の普及に伴い, 保守・校正のための標準物質の供給が必要となっている。SUERCでは照射パブリカを標準物質として供給している⁸⁾。しかし, パブリカを標準物質とする場合, その均質性と毎回同じ状態で測定容器に入れる必要がある。

著者らは, PSL法で安定した発光を示す標準物質について検討を行い, 幾つかの粘土鉱物及び照射したガラス繊維ろ紙や光沢紙の利用の可能性について報告した⁹⁾。ベントナイトやモンモリロナイトは, 未照射のものでも適切なPSLシグナルを示すので, これらを一定量含む素子を暗所で製造できれば標準物質としての使用が可能である。一方, ガラス繊維ろ紙や光沢紙は製品として一定量の鉱物質を均一に含むと考えられるので, 照射後の発光の減衰と変動を評価し安定性を検証できれば標準物質として使用できる。本研究では, 市販のガラス繊維ろ紙のPSL発光特性及び測定条件等がPSL発光量に与える影響を検討し, 装置間の感度の比較も行った。

実験方法

1. 実験試料

1.1 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の対応した直径47mmの円形のものを使用した。アドバンテック製GA-100(0.44mm厚, 110g/m²), GB-100R(0.4mm, 95g/m²), GD-120(0.51mm, 123g/m²)及びワットマン製GF/C(53g/m²)の4種類を用い, ガラス繊維ろ紙はアルミ箔(15µm厚, 10cm角)に包み遮光した。なお, 包装箱に入れられたろ紙の上方を表, 下側を裏とした。加圧処理(約20g/cm²)は, ガラス繊維ろ紙に重しを1昼夜載せて行った。

1.2 パブリカ標準物質

SUERCより入手した標準パブリカ(reference: sp9932, 照射日2006/6/27, 線量8.7kGy)を使用した。

2. 実験方法

2.1 実験試料の照射

アルミ箔で遮光したガラス繊維ろ紙は, 当研究センターの⁶⁰Co-ガンマ線照射装置(185TBq)を用い, 常温で照射した。

2.2 測定環境の照度測定

測定環境の照度の測定には, 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。

2.3 PSL測定

PSL測定装置には, 日本放射線エンジニアリング株式会社(JERC)製の市販機(ES-7340A型)を用い, 比較のため実験では同社のプロトタイプ装置(ES-7340型)及びSURRC製PPSL装置を使用した。

JERCの装置では, 測定容器にステンレスシャーレ(径50mm, 高さ15mm)を用い, 10秒間のダークカウント(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。判定のパラメータには「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。SURRCの装置は, Sterilin社製No.124ポリスチレン製ペトリディッシュ(径50mm, 高さ20mm)を用いた。パルス光照射時のPSL発光量からパルス間のバックグラウンドの発光量を差引いた発光の増加量を60秒間(測定時間)積算したものを「積算発光量」とした。

実験結果および考察

1. ガラス繊維ろ紙の裏表及び加圧処理によるPSL発光量の変化

PSLは暗所で測定するため, 測定時の間違いをなくす上で, 標準物質としてガラス繊維ろ紙を用いる場合, 裏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Fig. 1に示す。GF/Cは, 裏側が表側より発光量が約2倍大きくなったが, 他の試料では最大で10%程度の差に収まっている。

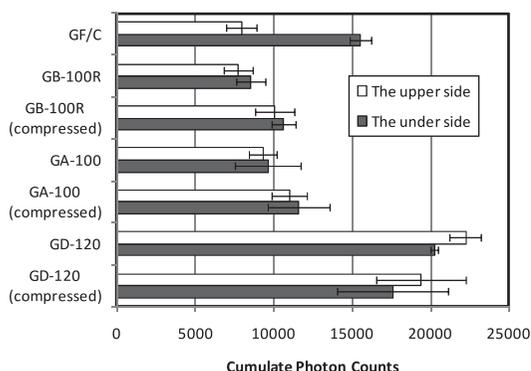


Fig. 1 Cumulate photon counts of the upper side or under side of glass fiber filters (n=5).

* The glass filters were measured at 5days after gamma rays irradiation (151Gy).

The compressed filters were pressed at a pressure of 20g/cm² for over night.

PSL intensities measured 5day after irradiation of 151kGy.

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しやすい。そのため、加圧処理した場合の発光量への影響についても調べた。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 について PSL の特性を調べた。

2 . GA-100 の PSL 発光量の経時変化

GA-100 の表及び裏側の PSL 積算発光量の経時変化を Fig. 2 に示す。照射して 2 ヶ月後でも表と裏側の積算発光量の差は 5%以内に収まっていた。また、260Gy 照射したものについて、PSL 発光曲線の積算発光量及び、発光の減衰及び光刺激前後の発光の増加の 3 つの判定基準について約 4 ヶ月間の変化を調べた。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 (Fig. 3a)。しかし、同一装置の安定性を評価するための標準物質としては、より長期の保存を行って減衰がほぼプラトーとなる時点で 5000 カウントの発光を示すような線量を決定する必要がある。

「発光量の減少」及び「発光量の増加」について

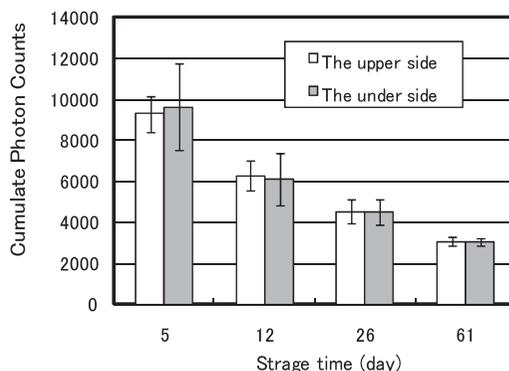


Fig. 2 Relationship between storage time and the cumulate photon counts of the upper side or underside of GA-100 (n=5).

* GA-100 was irradiated by gamma rays. (151Gy).

も積算発光量と同様な減衰傾向を示した。(Fig. 3b, Fig. 3c)

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、積算発光量では 7.4 ~ 19.2%。発光量の減少では 16.5 ~ 58.2%。発光量の増加では 8.9 ~ 23.6%と変化した。しかし 12 回測定のうち最大・最小を除き変動係数を再評価した場合、それぞれ、6.1 ~ 13.1%及び 13.6 ~ 38.8%、7.0 ~ 14.9%と低下した。発光量の減少は、他に比べて指標としてはばらつきが大きく使用は好ましくないことが分かった。

3 . GA-100 の PSL 発光量と照射線量の相関

照射 13 日目に測定した GA-100 の積算発光量の線量応答曲線を Fig. 4 に示す。1 線量当たり表側 5 試料、裏側 5 試料の合計 10 試料で測定したもので、直線的な関係を示しているが、高線量側で変動が大きくなった。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。

4 . PSL 測定時の室内照度の PSL 発光量に与える影響

150Gy を照射 6 日後の GA-100 を用いて、PSL 測定を行う室内の照度が積算発光量に与える影響の違いを調べた (Fig. 5)。

暗幕下で照明の無い状態、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 ~ 360 秒間照明に曝露する条件とし

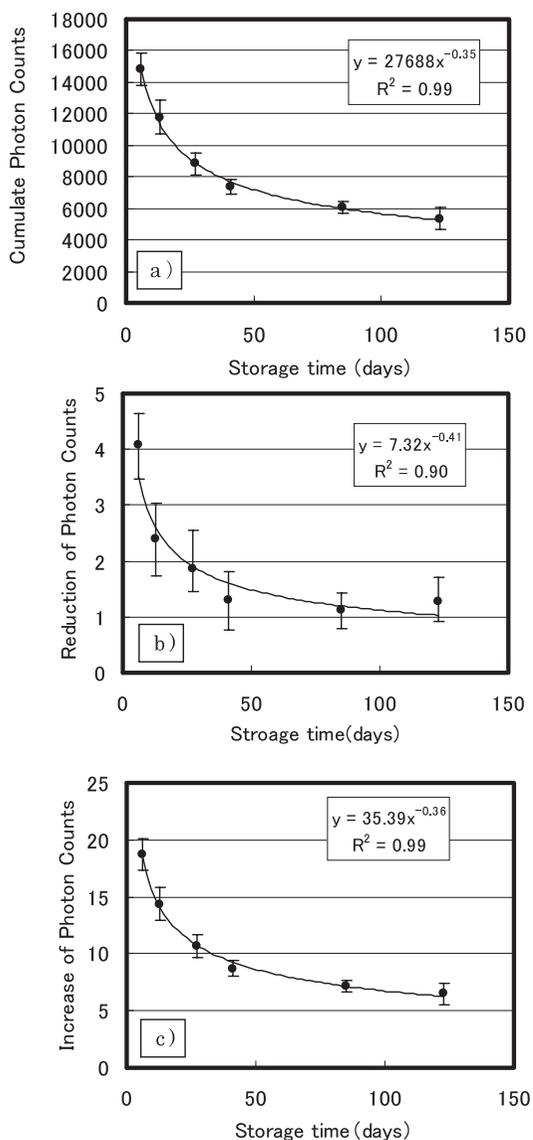


Fig. 3 Relationships between storage time and the PSL intensities of GA-100 (n=12).

- a) Cumulate photon counts
- b) Reduction of Photon counts (the difference between the initial counts and the last counts in the photo-stimulated measurement)
- c) Increase of Photon counts (the difference of the counts between before and after photo-stimulating)

*GA-100 was irradiated with gamma rays (261Gy).

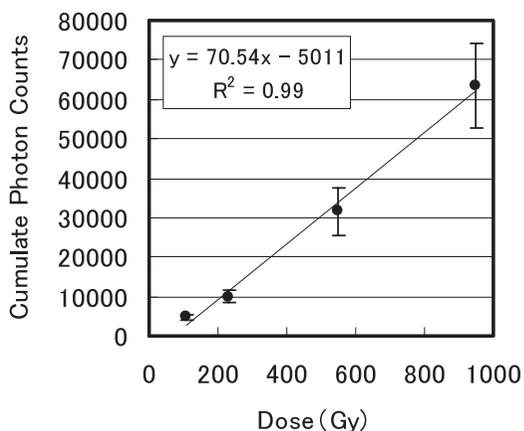


Fig. 4 Dose response of cumulate photon counts of GA-100 (n=10).

*GA-100 was measured at 13days after gamma rays irradiation.

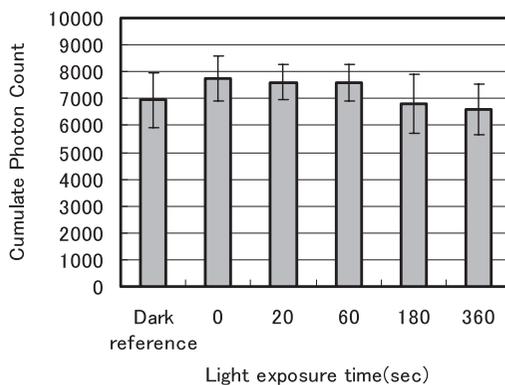


Fig. 5 Changes of cumulate photon counts of GA-100 (n=5) exposed to fluorescent light (680Lux).

*GA-100 was irradiated with gamma rays (150 Gy) and measured at 6 days after.

** "Dark reference" shows the treatment in the dark.

*** "0 sec" shows the samples were exposed to fluorescent light only for a short period of transfer time to a PSL detector.

た。暗幕下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。照明曝露 20 ~ 60 秒では 0 秒より約 2%, 180 及び 360 秒では 12 ~ 15% 発光量は減少した。また、この試験における測定値の変動係数は、8.5 ~ 16.2% の範囲にあった。

ダークカウント (counts/sec) は、曝露時間の増加に伴い 1.33 から 4.71 に増加し、わずかに遅延発光又は蛍光物質による影響の可能性が示唆された。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。

5. ガラス繊維ろ紙及びパプリカ標準を用いた PSL 装置感度の比較

照射 2 週間後のガラス繊維ろ紙及び標準パプリカを用いて、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 Table 1 及び Table 2 に示す。

SURRC_PPSL でガラス繊維ろ紙の積算発光量を評価した場合、測定値の変動係数は 15.7% と大きくなった。しかし、この原因は標準偏差の 2 倍を超える値を示す紙が 1 つ含まれることによるもので、これを除くと 7.4% と低下した。このようなケースがガラス繊維ろ紙では時々認められ、製造時又は包装時の汚染が原因と考えられる。標準パプリカの場合は、ガラス繊維ろ紙よりも変動係数が高くなる傾向が認められ、試料の均質性と一定状態での測定の

難しいことが推測される。

PSL 測定の事例として、SUERC のプロジェクト研究の報告書¹⁰⁾に標準パプリカを SUERC で測定した結果と参加した 26 の研究室の測定値が報告されている。10 回の測定値の変動係数は、SUERC で 34.2%, 26 カ国の平均は 36.4% となり、SUERC の測定値を 1 としたときの相対感度は 0.53 から 1.98 まで変動している。以上より、標準物質として GA-100 を用いることは十分可能と考えられる。

ただし、GA-100 と標準パプリカとは、装置によって PSL の感度が異なっていた。これは、GA-100 とパプリカ標準で PSL 発光スペクトルの波長分布が異なること及び各装置のフィルターセットの波長弁別範囲が異なることが原因と推定される。今後、多くの試料について検証を行っていく必要がある。

まとめ

4 種類のガラス繊維ろ紙の表裏における積算発光量の違いを調べ、GF/C 以外は裏表で大きな差はなかった。汎用される GA-100 を選び、PSL 発光特性を詳しく調べた。261Gy 照射したものは照射後 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、さらに緩やかに減衰する傾向を示した。発光量の経時変化のばらつきを国産 PSL 装置の 3 つ判定方式について調べた結果、「積算発光

Table 1 Relative sensitivities of PSL detectors estimated with GA-100.

Detector	Cumulate photon counts			Relative sensitivity
	Average	SDV	CV (%)	
JREC_ES7340A*	8383.2	651.4	7.8	1.00 (n=10)
JREC_ES7340**	12230.2	1199.8	9.8	1.46 (n=12)
SURRC_PPSL*	10338.0	1623.3	15.7	1.23 (n=12)

* commercially-manufactured device

** prototype device

*** GA-100 was irradiated with gamma rays (261Gy) and measured at about 1 month after.

Table 2 Relative sensitivities of PSL detectors estimated with the SUERC paprika standard.

Detector	Cumulate photon counts			Relative sensitivity
	Average	SDV	CV (%)	
JREC_ES7340A	452385.2	83986.8	18.6	1.00 (n=10)
SURRC_PPSL	168545.8	30233.0	17.9	0.37 (n=10)

量」及び「発光量の増加」に比べ「発光量の減少」での測定値のばらつきは著しく大きく標準物質として使用する際の判定法としては好ましくなかった。また、算発光量は直線的な線量応答を示した。測定時における室内灯による光曝露(630Lux)は、60秒以内であれば影響の少ないことが分かった。GA-100と標準パブリカをJRECとSURRCのPSL装置で測定し、相対感度及び測定の変動を調べた結果、GA-100では変動係数が約15%以下でほぼ同程度の感度を示し、パブリカ標準では変動係数が15%以上となり、JRECの方がSURRCより感度が高くなることが分かった。

参考文献

- 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), p.990-997 (2003).
- 2) Sanderson, D. C. W. et al. Photostimulated luminescence detection of irradiated shellfish. International interlaboratory trial. *Journal of AOAC International*, **86**(5), p.983-989 (2003).
- 3) EN13751: Foodstuffs-Detection of irradiated food using photostimulated luminescence, (2002).
- 4) 等々力節子. “食品照射と照射食品検知法の現状” 5. 照射食品検知法の現状と国際動向 (TL・PSL法による国際コラボ試験について). 平成19年度技術セミナーテキスト, 東京, 東京都立産業技術研究センター, (2008).
- 5) 後藤典子 ほか. 照射粉末食品の光ルミネセンス法による検知. *食品照射* **40**, p.11-14(2005).
- 6) 関口正之 ほか. 光ルミネセンス法による照射食品の迅速測定とその特性. *東京都立産業技術研究センター研究報告*, **2**, p.70-73 (2007).
- 7) 関口正之, 展望. 光ルミネ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*, **637**, p.2-6, May (2007).
- 8) The SURRC. Pulsed Photostimulated Luminescence (PSSL) Irradiated Food Screening System Users Manual.
- 9) 関口正之 ほか. PSL装置の性能評価及び保守に用いる標準試料作製の試み. 第43回日本食品照射研究協議会講演要旨集, p.21 (2007).
- 10) 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).
(2008年7月14日受理)