

[情報]

光ルミネッセンス (PSL) 法の原理と測定の実際

萩原昌司, 鍋谷浩志, 等々力節子

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
(〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12)

Principle and practical application of thermoluminescence (PSL) method

Hagiwara Masasi, Nabetani Hiroshi and Todoriki Setsuko

National Food Research Institute, NARO, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan

はじめに

食品への放射線照射は、有効な殺菌・殺虫技術の1つであり、放射線照射食品の健全性は世界保健機関 (WHO) 等の国際機関によっても確認され、海外では実用化が進められている。照射食品の適正な流通管理のため、検知技術が必要であり、CEN規格 (欧州標準化委員会) には、すでに10種類の検知方法が採択されている¹⁾。一方、日本では食品衛生法により馬鈴薯 (ばれいしょ) の発芽抑制のため150 Gy (グレイ) 以下のガンマ線 (放射線) 照射は例外的に認められているが、殺菌を目的とした食品へのガンマ線 (放射線) 照射は禁止されており、海外で照射処理をされた食品の輸入も認められていない。

現在、海外において香辛料や乾燥野菜が最も放射線照射処理量が多く、これらの照射履歴の検知方法には、熱ルミネッセンス (TL; Thermo Luminescence) 法や光ルミネッセンス (PSL; Photo Stimulated Luminescence) 法などの発光計測法がある。国内においても平成19年7月に制定された、通知法「放射線照射された食品の検知法について」(食安発第0706002号, 平成20年5月改正)^{2),3)}でもTL法が採用され、輸入時に香辛料のモニタリング検査も行われている^{4),5)}。TL法は高精度である反面、分析操作は煩雑であり再照射処理も必要なことから誰もが計測できる検知方法ではない。PSL法は感度的にTL法には及ばないまでも、原理をしっかりと理解し利

用することで、照射履歴を迅速かつ簡易に検査を行う目的において十分使用できる検知方法である。

TL法の原理と課題⁶⁾

熱ルミネッセンス (TL) は、食品素材に含まれるケイ酸塩鉱物 (石英や長石) に蓄えられた放射線由来の電子エネルギーを熱励起により発光として放出させる方法である。TL法での分析時の加熱温度が70-400℃であり食品そのままでは燃焼してしまうため、食品中から鉱物だけを分離する操作 (前処理) が必要となる。この鉱物分離は、試料洗浄、遠心分離、比重液による分離、炭酸塩除去、水分除去等の工程があり、操作に約1日を要する。得られた鉱物のTL測定 (Glow 1) の後、ガンマ線や電子線で再照射しアニーリングした後、2度目のTL測定 (Glow 2) を行い、Glow 1とGlow 2の比によって照射履歴を判断する。鉱物量の少ない食品試料でも採取料を増加することでTL計測に十分な鉱物量を確保できるため、多くの食品に適応可能である。さらに、測定温度と発光量の関係から、自然放射線と殺菌目的の放射線照射かを判別することもできる。ただし、一連の分析操作には約3日を要すること、放射線の再照射処理が必要なことから、迅速で簡易な検知方法とは言い難い。

PSL法の原理と現状^{7), 8)}

PSLは、食品に含まれるケイ酸塩鉱物や貝殻等の

炭酸カルシウム、骨や歯などのヒドロキシアパタイト等などの生物無機物などが、放射線由来のエネルギーを蓄積し、光刺激（光励起）することで蓄積されたエネルギーを発光させる方法である。

PSL 計測装置は、試料を励起する光源、励起光源

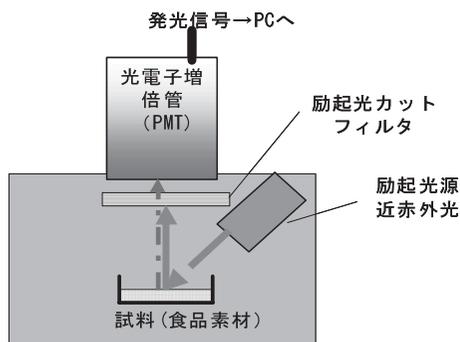


図1 PSL 計測装置の概略

の波長の光を除去する励起光カットフィルタ、試料から発生する微弱な PSL シグナルを計測する光検出器（光電子増倍管：PMT）で構成される（図1）。CEN 法推奨器である PPSL (SURRC, UK) や他の PSL 装置 (ES-7350 (JREC) など) も基本的に同様の構造であり、照射履歴の判別は PSL シグナル強度により決定される。

通常計測する PSL は、「Screening PSL (あるいは Initial PSL)」といわれ、試料の PSL シグナルの有無（強弱）で照射履歴を推定する方法である。CEN 法では、判別基準となる発光量 ($T_1=700$, $T_2=5000$ カウント /60 s (貝の場合 $T_1=1000$, $T_2=4000$) : PPSL 装置 (SURRC, UK) の場合) を利用して、試料からの積算発光量が T_1 以下の場合「非照射 (Negative)」, T_2 以上の場合「照射履歴あり (Positive)」, 中間の場合は「疑いあり (Intermediate)」と判定 (推定) する。この PSL 測定では照射履歴のスクリーニング

表1 PSL 計測値からの照射判定方法⁸⁾

1. スクリーニング PSL 判定法 (Screening detection scheme)				
Negative	Intermediate			Positive
T1 以下 非照射 No evidence of irradiation	T1<>T2 疑いあり Possibly Irradiated			T2 以上 照射 Likely to be irradiated
2. キャリブレーション PSL 判定法 (PSL Calibration classification chart)				
First PSL reading	Second PSL reading (再照射後)			
	Negative	Intermediate	Positive	Second Reading > original reading
Negative	試料の感度不足 ^a Indeterminate ^a	試料の感度不足 ^a Indeterminate ^a	非照射 No evidence of irradiation	非照射 No evidence of irradiation
Intermediate		照射 Likely to be irradiated	照射品混入 ^b May contain an irradiated component ^b	照射品混入 ^b May contain a minor irradiated component ^b
Positive		照射 (確定) ^c Irradiated ^c	照射 (確定) Irradiated	照射品混入 ^b Contains a minor irradiated component ^b

a: PSL では感度不足のため、TL での分析を推奨する

b: 照射サンプルの混入を評価するには TL での分析を推奨する

c: サンプルの放射線照射に対する感度が弱いため再照射の評価が小さく示される

検査に利用できる。

さらに、照射履歴を確定するための「Calibrated PSL」がある。Calibrated PSLでは、Initial PSL計測後の試料を一定量 (ex. 1 kGy) 照射後、2度目のPSL計測により、試料の放射線照射に対する応答性を比較し、照射履歴を確定する方法である (表1)。Initial PSLで「照射 (Positive)」と評価された試料で、放射線照射処理後のCalibrated PSLの評価結果が「照射 (Positive)」あるいは「疑いあり (Intermediate)」の場合、その試料が照射処理されたと確定される。一方、Initial PSLの評価結果で「非照射 (Negative)」, 放射線照射処理後のCalibrated PSLの評価結果も「非照射 (Negative)」の場合は、鉱物が非常に少ないことからPSLで判定することが不可能な対象となる。こういった食品の場合、TL法 (EN-1788) や、炭化水素法 (GC/FID:EN-1784), 2-アルキルシクロブタン法 (GC/MS:EN-1785), ESR法 (EN-1786, 1787) 等の別の方法で照射履歴を判別する必要がある。

PSL 測定における注意点

具体的な PSL 計測手順は、①食品素材をシャーレ

に秤量し PSL 計測装置にセット, ②計測を開始, ③約1分後に発光強度から照射履歴の判別結果を得る, と極めて簡単な測定法である。しかしながら、CEN法推奨器 (PPSL (SURRC)) 以外の PSL 装置を用いて判別する際には、あらかじめ測定対象や装置に適した判定基準値 (T_1, T_2) を個別に設定しておく必要がある。このため、(地独) 都立産業技術研究センター、日本放射線エンジニアリング との共同研究で開発した装置 (ES-7450) では、これまでの計測結果に基づいた独自の判定基準値 (T_1, T_2) を設定したほか、光刺激による PSL シグナルの強度変化 (PSL の立上り, PSL 強度の減少) による判定法も採用している。

また、PSL 測定における注意点として、

1. 試料が光照射を受けると PSL 強度が減衰するため長時間の光暴露は厳禁
2. クロロフィル由来の遅延発光が生じるため、遅延発光の収束後に計測を開始する
3. 鉱物等を含まない食品では PSL による判別はできない
4. 自然放射線の影響で PSL シグナルが発生する試料もある

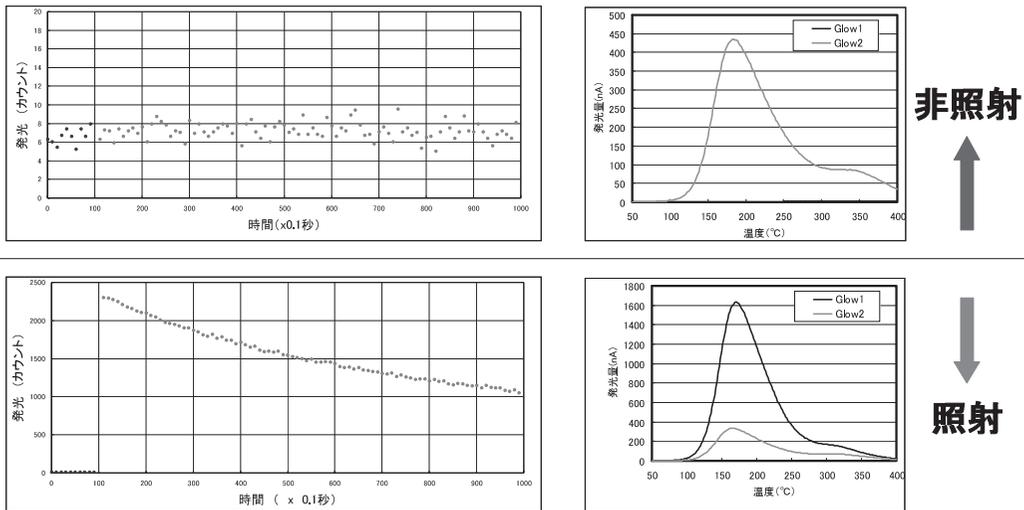


図2 典型的な香辛料からの PSL シグナル (左) と TL 応答 (右)
 (1kGy 再照射: タイム)
 再照射処理により試料の放射線照射に対する感度も評価できる
 上段右図の Glow1 はベースラインと重なっている

を十分理解し必要に応じて

5. 分析対象となる食品に放射線照射処理を施し照射による PSL の応答性の確認する
6. あるいは TL 法などの他の検知手法での判定精度の確認する (図 2)

ことで、PSL 法の判別精度を把握できれば、照射食品検知のスクリーニング法として十分利用可能である。

参考文献

- 1) 等々力節子. 食品の放射線照射の有無を検知する技術. ぶんせき. p.722-727 (2004).
- 2) 厚生労働省. <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/hassyutu/dl/263.pdf>
- 3) 厚生労働省. <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/hassyutu/dl/384.pdf>
- 4) 厚生労働省. <http://www.mhlw.go.jp/topics/>

[yunyu/monitoring/dl/01.pdf](http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/monitoring/dl/01.pdf)

- 5) 厚生労働省. <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/monitoring/dl/02-080605b.pdf>
- 6) EN1788, 2001, Foodstuffs, Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated (2001).
- 7) EN13751, 2001, Foodstuffs, Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002).
- 8) David C.W. Sanderson et al., Photostimulated Luminescence Detection of Irradiated Herbs, Spices, and Seasonings: International Interlaboratory Trial, AOAC INTERNATIONAL, **86**(5), p.990-997 (2003).

(本情報は 2008 年 12 月 5 日に開催された第 44 回大会・技術セミナーの講演に基づくものである。)