

技術報告

市販香辛料の熱ルミネッセンス (TL) 及び光ルミネッセンス (PSL) 応答の比較

等々力 節子[§], 蘓原 昌司, 齋藤 希巳江, 大塚 晴美

Thermoluminescence and Photo stimulated luminescence measurements on commercial spices.

Setsuko Todoriki[§], Shoji Hagiwara, Kimie Saitou and Harumi Ohtsuka

Abstract

Four kinds of commercial spices (white pepper, black pepper, garlic powder and red pepper) were subjected to a novel photo stimulated luminescence (PSL) method and results were compared with those in European Standard (CEN) PSL and thermoluminescence (TL) methods. Three samples of different maker for each spice were purchased from retailers in Tsukuba and Tokyo area and subjected to the analysis.

When the TL ratios of spice sample were greater than 0.1 and a Glow1 maximum was observed in a range of 190-200 °C, the photon counts in a novel PSL analysis significantly raised just after LED illumination and then gradually decreased. And for these samples the PSL counts by a CEN standard analysis were greater than 5000. On the other hand, the photon counts were almost constant in the samples whose TL ratio was less than 0.1 and a PSL count in a CEN standard analysis was less than 700. The results in the novel PSL method are well consistent with other detection methods, both TL and CEN standard PSL. These results suggest that the novel PSL method is useful for the detection of irradiation in commercial spices.

緒言

香辛料や乾燥野菜類の放射線照射は、日本を除くほとんどの先進国や中国をはじめとする多くのアジア諸国で認可されており、国外では実際にこれらの食品が照射され流通している^{1~3)}。一方、わが国で消費される香辛料の大半や多くの乾燥野菜は、輸入によっており、放射線照射処理された乾燥食品原材料の国内流入が懸念されている。そこで、日本国内において輸入食品も含めた放射線照射食品を適切に管理するためには、特に香辛料、乾燥野菜類に関する検査方法の確立が緊要である。

香辛料や乾燥野菜の実用的な検知法として、熱ルミネッセンス法 (以下 TL 法) および光ルミネッセンス法 (以下 PSL 法) と呼ばれる方法が開発されている。珪酸

系鉱物 (長石や石英) や生体内の無機物質などが放射線のエネルギーを吸収すると、自由電子の一部が励起された後に結晶中にある正孔と呼ばれる空洞や不純物にトラップされて準安定な状態になる。この状態の電子 (捕獲電子) が、熱や光などの外的なエネルギーを受けると、安定な状態に戻ってゆく際に発光が観測される。加熱による発光を熱ルミネッセンス (Thermoluminescence:TL)、光で励起されるものを光 (励起) ルミネッセンス (Photostimulated luminescence:PSL) と呼び、地質学には、岩石が吸収した自然放射線の量をこれらのルミネッセンス法によって測定し、地質年代の推定を行っている。⁴⁾

農産物表面や香辛料類には土壌由来の鉱物の付着あるいは微量混入があるため、これらに由来する TL あるいは PSL 現象を観測することで、照射食品の検知に応用

2006年12月22日受付, 2007年1月29日受理

[§] 連絡先 (Corresponding author)

できる。TL法およびPSL法は農産物に限らず、エビや貝類の消化管中に含まれる砂にも適用できる。

熱ルミネッセンス法（以下TL法）は、ヨーロッパ標準化委員会（CEN）が採択した10種類の標準分析法の中でも、香辛料、乾燥野菜類の検査において判別精度の高い方法と見なされており、TL法のCEN標準分析法（EN1788）⁵⁾は、EU加盟国における市場流通食品の実態調査でも利用実績がある⁶⁾。このような実績をふまえて国内でも、TL法を公定検知法にするための研究が実施されている⁷⁾。ただし、TL法を実施するためには、食品試料からケイ酸化合物を主とする無機物（以下鉍物と略す）を分離する前処理が必要で、多くの検体を迅速に処理するのが難しい。一方、同じケイ酸系無機化合物の発光に基づく計測法である光ルミネッセンス法では、食品からの鉍物分離の過程が不要で迅速な検知法として期待されている。しかし、CEN標準分析法での推奨装置を用いた既存PSL法^{8,9)}は判定基準となる積算発光量を予め設定する必要があり、装置の仕様も日本国内で測定環境に合わない点があった。そこで独自にPSL装置の開発と基準発光量を必要としない判定方法の開発をおこない、そのプログラムを搭載した装置の市販を開始した¹⁰⁾。

本研究では、比較的国内流通量が多いと考えられる4種の香辛料、白コショウ、黒コショウ、ガーリック粉末および唐辛子の市販品を購入し、国産開発機によるPSL測定を実施した。さらに、TL法やCEN標準分析

法での推奨機によるPSL測定による結果との比較をおこない、新規PSL測定法の有用性について検討した。

実験方法

1. 検討試料

つくば市内および東京都内の小売店から家庭用及び業務用の香辛料を購入して測定に用いた。使用した試料の産地及び形態等については表-1にまとめた。

2. TL測定

食品からの鉍物分離、精製は、CEN標準分析法に基づく後藤らのプロトコール⁷⁾に従って行った。すなわち試料をポリタングステン酸ナトリウム溶液（ $d=2.0$ 、SOMETU社製）に懸濁後、この比重液に沈殿する画分を遠心分離によって集め、1N塩酸処理によって炭酸塩除去し、中和、アセトン洗浄したものをTL測定用鉍物試料とした。

分離鉍物試料（0.4mg～1.9mg）をステンレス製の試料皿にのせ、50℃の恒温槽で16時間保温した後、TLD測定装置（HARSHAW QS 3500）を用いて、以下の温度プログラム条件で、鉍物試料のTL発光量（Glow1'）およびそのブランク値（Glow1'B）を測定した。

測定開始 70℃ 5sec

第1表 供試試料一覧

No	品名	試料コード	内容量 (g)	原産国	賞味期限
1	黒コショウ	BP-1	150g	中国	07.04.16
2		BP-2	34g	インド	08.05.02
3		BP-3	500g	不明	05.08.30 (製造)
4	白コショウ	WP-1	140g	中国	07.05.05
5		WP-2	210g	不明	07.06.27
6		WP-3	500g	不明	-
7	ガーリック	G-1	150g	中国	08.05.18
8		G-2	30g	不明	08.07.20
9		G-3	30g	不明	07.09.06
10	唐辛子	RP-1	100g	中国	08.03.24
11		RP-2	20g	中国	07.05.16
12		RP-3	13g	韓国	08.04.13

終了温度 400℃
昇温 6℃/sec
測定時間 54秒

さらに、測定後の鉍物試料を試料皿ごと食品総合研究所のコバルト60ガンマ線照射装置（ガンマセル220ノーディオン社製、22.5TBq）で1kGy照射した。フリック線量計を用いて測定したセル中心（試料設置場所）の線量率は0.75 ± 0.01 kGyで、実験期間内の時間経過を考慮した減衰計算に基づいて照射時間を定めた。

再照射後の鉍物試料についても、同様に、TL発光量（Glow2'）及びそのブランク値（Glow2B）を測定し、次式によりTL比を求めた。

$$\text{TL発光比} = \text{Glow 1} / \text{Glow 2}$$

$$\text{ただし } \text{Glow 1} = \text{Glow 1}' - \text{Glow 1}' \text{ B}$$

$$\text{Glow 2} = \text{Glow 2}' - \text{Glow 2}' \text{ B}$$

なお、食品試料を用いずに試料分離の全工程を実施し、Glow1及びGlow2の値を求める空試験を実施し、それぞれの発光量についての検出下限値を求めた。

3. 光ルミネッセンス (PSL) 測定

香辛料試料、約5 ml分を計量スプーンで、直径4 cm

のステンレスシャーレに計り取り、放射線照射検知用PSL測定装置（ES-7340A、日本放射線エンジニアリング（JREC）製）の試料測定部に装填し、1分間の暗順化後に測定を開始した。測定開始10秒間、試料の自家蛍光を記録した後、LED照明による励起光を照射しながら、放出される光を連続的に100秒間記録し、発光曲線を得た。また、LED照明による励起光の照射直後と測定終了直前のフォトンカウントの差（減衰）の有無、励起光照射前と照射直後のフォトンカウントの増加の有無、LED照明照射前の自家蛍光をブランク値とした時の、LED照明照射後の発光積算値（カウント）を、測定装置の標準プログラムにより求めた。

また、CEN標準分析法の推奨器（Pulsed PSL Screening System, SURRC製）を用い、各々の試料についてのPSLカウントを測定した。測定は、1秒間隔で60秒間行い、シャーレに試料を装填せずに求めたダークカウントをブランク値として、60秒間の積算発光量（カウント）を求めた¹⁰⁾。いずれの測定においても、同一検体から3試料を分取し、その各々について1度ずつ測定を行った。

第2表 熱ルミネッセンス (TL) 測定結果

No	品名	試料コード	Glow1 (nC)	Glow2 (nC)	TL比	Glow1 極大温度 (℃)	
1	黒コショウ	BP-1	11038.81	6586.98	1.676	215	
			4649.02	2217.26	2.097	213	
BP-2		8.44	862.70	0.010	349		
		31.05	6181.41	0.005	345		
BP-3		17.02	393.96	0.043	349		
		10.67	221.48	0.048	345		
4	白コショウ	WP-1	11048.78	6034.60	1.831	211	
			16996.23	6845.62	2.483	215	
WP-2		5.57	93.37	0.060	361		
		2.61	167.04	0.016	330		
WP-3		8.61	137.85	0.062	344		
		16.37	516.51	0.032	357		
7	ガーリック	G-1	19479.07	18155.08	1.073	194	
			12771.55	13265.19	0.963	192	
G-2		171.24	5246.34	0.033	264		
		187.55	5438.70	0.034	271		
G-3		4.47	176.00	0.025	191		
		3.73	237.51	0.016	284		
10		唐辛子	RP-1	42931.21	20972.25	2.047	194
				37926.74	17793.04	2.132	192
RP-2			70.44	5297.90	0.013	323	
	48.81		3582.74	0.014	330		
RP-3	10.80		1690.82	0.006	255		
	28.25		3794.62	0.007	272		

1 検体について2試料の分析結果を並記。

第3表 光ルミネッセンス (PSL) 測定結果

No	品名	試料コード	ES7340A [JREC 製装置]			Surre製装置
			計数の差 (count)	計数増加 (count)	発光積算値 (Count)	発光積算値 (Count/60s)
1	黒コショウ	BP-1	25.84 (5.57)	59.98 (10.96)	40208.67 (6991.05)	58606 (1197)
2		BP-2	0.15 (0.43)	0.10 (0.18)	55.63 (266.97)	318 (52)
3		BP-3	0.11 (0.28)	0.12 (0.56)	156.67 (308.50)	339 (115)
4	白コショウ	WP-1	6.82 (1.23)	14.81 (2.30)	9562.73 (1316.00)	5223 (3204)
5		WP-2	-0.04 (0.06)	0.05 (0.04)	141.87 (51.23)	354 (93)
6		WP-3	-0.09 (0.13)	-0.13 (0.28)	-18.53 (280.55)	326 (41)
7	ガーリック	G-1	334.71 (21.70)	585.57 (606.42)	359037.00 (6086.09)	120215 (48933)
8		G-2	0.20 (0.41)	0.41 (1.02)	301.00 (892.25)	1271 (912)
9		G-3	-0.42 (0.51)	-0.28 (0.51)	-111.87 (407.16)	373 (45)
10	唐辛子	RP-1	164.18 (42.04)	311.57 (84.82)	190927.67 (53221.48)	27693 (8104)
11		RP-2	-0.15 (0.51)	-0.04 (0.16)	138.50 (82.69)	387 (62)
12		RP-3	-0.14 (0.22)	0.05 (0.08)	99.00 (109.31)	323 (36)

測定値は3試料の平均値 (標準偏差)

実験結果および考察

1. 熱ルミネッセンス (TL) 測定

第2表に各香辛料から分離した鉱物試料のTL発光量 (Glow1およびGlow2), TL比およびGlow1における発光極大温度を示した。

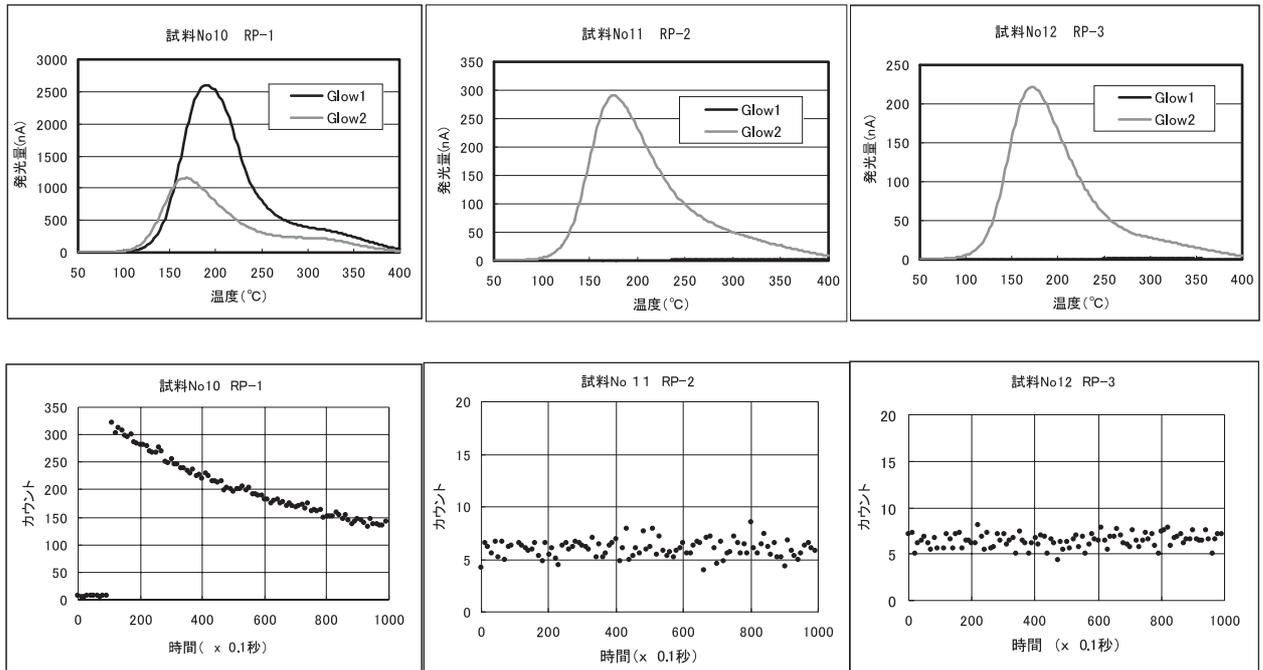
試料調製における空試験を6回実施し, それぞれGlow1および再照射後のGlow2を測定し, その平均値 (Mean) と標準偏差 (S.D) から, Mean + 3 S.D.を発光量の検出下限 (MDL) と定義した。そしてMDLの10倍を発光下限値 (nC) とし, それ以上の発光値を鉱物試料に起因する有効な信号として判断してTL比の算出を行うこととした⁸⁾。本実験では, Glow1の発光の下限値 (10MDL) は1.9nC, Glow2のそれは18.8nCであり, いずれの香辛料から調製した鉱物試料においても, Glow1およびGlow2ともにこの下限値を上回る発光を示し, 測定に十分量の鉱物の分離が出来たと判断した。

市販香辛料のGlow1の発光曲線は, TLD測定装置のプログラム温度で190℃~215℃の範囲に鋭いピークを持ち, なおかつTL比が0.1を大きく上回るものと, Glow1では250℃以上300℃付近に緩やかな極大を持ち, TL比

が0.1を下回るものの2つに大別された。なお, 本実験で用いたTLD測定装置の温度プログラムにおける, フッ化リチウムTLD標準素子のピークVの極大温度は234.9℃であり, TL比が0.1より大きいいずれの試料のGlow1の発光極大値より高温側であった。CEN標準分析法の判定基準では, 放射線照射された試料は, TL比が0.1より大きく, Glow1の発光極大が150℃~250℃の範囲に認められることで判別出来るとしている⁵⁾。

2. 光ルミネッセンス (PSL) 測定

第3表に新規PSL測定装置 (ES-7340A) およびCEN標準分析法での推奨装置 (Surre社製) によるPSL測定結果 (PSLカウント) の結果をまとめた。また, 第1図にTL発光曲線と新規PSL測定装置での発光の経時変化を唐辛子試料について比較した例を示した。TL測定において照射の履歴が疑われる試料 (TL比>0.1かつGlow1の極大温度が150℃~250℃) においては, いずれの香辛料の場合でも, LEDによる光照射直後に発光が増加し次第に減衰するパターンを示した。これらの試料では, 従来のCEN標準分析法におけるPSL測定装置で求めた発光積算値も5000カウントを越えていた。一方, TL比が0.1より小さく, かつGlow1の極大ピーク



第1図 TL発光曲線（上段）とPSL発光曲線（下段）の例（唐辛子）

が250℃より低温側には認められない試料では、LEDの点灯の前後での発光量の変化はほとんど認められず、また測定終了時とLED点灯直後の発光カウント数もほとんど変化しなかった。また、CEN標準分析法でのPSLカウントも、一つの試料（試料8：G-2）

を除いてすべて700カウント以下であった。この試料では、CEN標準分析法のPSLカウントが700カウントをわずかに越える結果が観測され、新規PSL法でも3回の測定のうち1回だけ、LED点灯後の発光カウントが有意に増加した。なお、この試料のTL比は0.1より小さくTLのGlow1にピークも観測されなかった。TL法による当該の結果を正しいものと考えた場合に、PSL測定で、わずかな発光の増加が起こる原因については、試料の色の反射等の影響も考慮した検討が今後必要であろう。

CEN標準分析法のPSLにおける判定では、香辛料やハーブ類について、多くの測定データを集積し、2つのしきい値T1,T2をそれぞれ700カウントおよび5000を経験的に求めている。そして700カウントを下回るものをNegative、700~5000の間をIntermediate、5000より大きい場合をPositiveとカテゴライズし、スクリーニングに用いている¹⁰⁾。今回用いた新規なPSL装置と発光カウントの時間的変化を使った判定法は、予めしきい値を求めておかなくともTL測定やCEN標準法のPSL測定の結果と良い相関があり、発光カウント（計数值）の変化

のパターンから照射の有無のスクリーニングを実施するのに有効な方法であることがうかがわれた。この方法では試料の前処理が不要で、試料の分注を含めても5分以内に測定を終了することが出来るため、スクリーニング法としてはきわめて有用な方法であるといえる。

要約

4種類の香辛料について、それぞれ3つの異なるメーカーの市販試料を収集し、TLおよびPSL測定を行った。TL比が0.1より大きくかつ150℃~250℃の範囲にGlow1の発光極大を持つ試料では、PSL測定における発光がLEDによる光照射直後に増加し次第に減衰するパターンを示した。これらの試料では、従来のCEN標準分析法におけるPSL測定装置で求めた発光積算値も5000カウントを越えていた。一方Glow1に大きな発光極大が認められず、TL比も0.1を下回る試料では、PSL測定における発光量は、LED照明の点灯後も変化がほとんど認められず、CEN標準分析法におけるPSLカウントも、ほとんどの場合で700カウントを下回っていた。以上から市販香辛料において、新規PSL法と、TL測定およびCEN標準PSL法の結果に良好な相関関係があることが確認され、新規PSL法の放射線照射検知技術としての有効性が示された。

参考文献

- 1) GAO Meixu; Current Status of Food Irradiation in China, 食品照射42 49-52 (2005)
- 2) GAO Meixu; An overviews of food irradiation in china, IMRP2006 Abstract p91 (2006)
- 3) 等々力節子; 食品照射の海外の動向, 食品照射, 40, p49-58 (2006)
- 4) 橋本哲夫, 熱および光励起ルミネッセンス分析; 鉱物:ぶんせき 4,296-223 (1994)
- 5) Anonymas; EN 1788, Foodstuffs -Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated (2001)
- 6) Commission of The European Communities: Report From The Commission on Food Irradiation For The Year 2002 (2004)
http://europa.eu.int/eur-lex/en/com/rpt/2004/com2004_0069en01.pdf
- 7) 後藤典子, 照射食品検知のためのTL法に関する研究, 放射線照射食品の検知技術に関する研究 厚生労働科学研究平成17年度総括研究年度終了報告書51-81 (2006)
- 8) Sanderson, D. C. W. Carmichael, L. A. and Fisk, S. Photostimulated luminescence detection of irradiated shellfish: interlaboratorial trial. *Journal of AOAC International.* **86**, 983-989 (2003).
- 9) Sanderson, D. C. W. Carmichael, L. A. and Fisk, S., Photostimulated luminescence detection of irradiated herbs, spices, and seasonings: international interlaboratory trial., *Journal of AOAC International.* **86**, 990-997 (2003).
- 10) 後藤典子, 萩原昌司, 等々力節子, 本田克徳, 山崎正夫, 八雲井直樹, 鈴木茂市, 照射食品の光ルミネッセンス法による検知 東京都立産業技術研究所研究報告, 8, 39-42 (2005)
- 11) Anonymas, EN 13751:2002 Foodstuffs. Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002)