

表6 移動減量

移動減量 (mg)	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	0.03	0.04	0.10	0.07	0.09
σ	0.09	0.08	0.26	0.11	0.21
Max	0.58	0.30	1.67	0.69	1.09
Min	-0.08	-0.23	-0.04	-0.16	-0.04
R	0.66	0.53	1.71	0.85	1.13

がわかった。 検査結果を評価するとき本項目を参考にする必要がある。

1-5 移動減量

TL法は原子力関係の機関が開発したことが原因で、照射施設のないところでは実行が困難であった。それは標準照射をする必要があったからである。我が国でも照射設備を備えた分析機関は少なく、抽出を担当した機関から照射を担当する機関へ1mg程度の砂と試料皿を輸送する必要があった。この輸送途中で大きく試料が損なわれるようでは、本試験法のシステムの信頼性が失われる。また限られた小数の試験機関だけが実行可能であるならば、公定法法としての素質がないことになる。

そこで本研究のなかで輸送方法を検討し、照射をそのまま可能とする容器に入れて試験を実行した。

測定は第一回目のTLを測定した後の重量と第二回目のTL測定をする前の重量との差とした。その結果を表7に示す。平均値は0.03～0.1でほとんどロスがない。信頼のおける方法と考えられるが、さらに改良が必要であるが当面は本法が使用できる。

1-6 強熱減量2

第二回目のTLを測定する間に試料量が減少するか、あるいは吸湿等により重量が増えるのか確かめた。結果を表の8に示す。平均値で見ると0.03～0.01でほとんど天秤の測定誤差の範囲であった。

しかし、赤唐辛子とパプリカのように同一の一機関における試料に問題があつて大きな数字を与えているので、おしなべて見ても、この時点での重量の増減はないと見ることができる。

表7 強熱減量2

強熱減量2 (mg)	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	0.03	0.02	0.01	0.03	0.01
σ	0.06	0.02	0.12	0.04	0.14
Max	0.42	0.07	0.38	0.24	0.22
Min	-0.03	-0.06	-0.74	-0.04	-0.98
R	0.45	0.13	1.12	0.28	1.20

表8 最終重量

最終重量 (mg)	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	0.77	0.94	1.09	1.28	1.16
σ	0.25	0.28	0.38	0.64	0.37
Max	1.24	1.64	2.44	4.82	2.26
Min	0.33	0.16	0.32	0.55	0.11
R	0.91	1.48	2.12	4.27	2.15

微少な重量測定には熟練が必要である点
は誰の目にも明らかだ。

1-7 最終重量

第2 TL 測定後の試料重量を測定し、これを最終重量とした。これは第2 TL を単位重量あたりに換算するために必要な操作である。各香辛料の平均は0.77 ~ 1.28 と試験法案の要求を満たしている。

最小量は黒胡椒の0.16mg とパプリカの0.11mg で 例によって特定機関の結果が反映している。しかし、この重量であっても、結果的に正しい判断ができたので、ここまでの重量ならば、その結果を採用せよとの要求が当該機関から出さ

れているが、肉眼であるかないかわからない位の量では、その鉱物の発光を測定したかどうかわからないのでこの要求は今後の問題としておきたい。

2 TL 測定後のバックグラウンド

試料皿だけでも加熱することにより発光する。試料を測定するのと同じ条件で昇温をして、そのときの発光量をバックグラウンドとした。測定器は3カ所に設置された異なる機体（ここではA, B, C と呼ぶことにする）を用いた。A, B は最近購入したもので、比較的新しい機体であるが、C は5年以上使用した器械である。

表9 TL1 のバックグラウンド

B1	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	92	92	94	95	95
σ	23	31	34	32	34
Max	175	189	199	193	202
Min	63	68	66	63	67
R	113	121	133	130	136

表10 TL 2 のバックグラウンド

B2	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	90	91	94	93	97
σ	33	33	32	33	30
Max	197	191	203	198	200
Min	57	66	73	57	67
R	139	125	131	140	133

A, B の機体は低いバックグラウンドを示しており、運転状況により、10°C前後の変動はあったが、試験期間中は安定してした。

高いバックグラウンドを示しているのは、このCの機体で、A, Bのおよそ2倍くらいの強度を示した。Cの機器の調整不良と考えられるが、その機械の直線性等に問題はないようで、是正処置は執られず、バックグラウンドを差し引くことで、他の機関との整合性を保った。

今後 TL 装置を校正のための標準品等を準備する必要があるだろう。

3 T2 の範囲

標準線量を照射したときの発光を測定したもので、本来なら、鉍物質の種類や大きさなどの影響を受けるとされているが、表 1 2 に示すように試料による大きな差はなくいずれも 165°C から 215°C の範囲に収まっていた。標準偏差も 5 ~ 6 °C であるから読み取り誤差を考えるとほぼ一定と考えられ、T 2 の温度は試料にほとんど依存しないことがわかった。

赤唐辛子の平均値が低いのは機体 C を用いて 0.3kGy の試料を測定したデータが、160°C 台の極大温度を報告したためである。この C の機体は他の香辛料を

測定したときは特に他の機関と異なった報告を行っていないので、このときだけ問題があったのかもしれない。いずれにしても C の機体は安定して作動していない可能性がある。

このような問題が起きないように、A と B とは標準岩石を用いて温度校正を行い、極大温度とその面積に大きな差がないことを確かめた。

C については、メーカーの修理直後なので、最近補正されており、さらに補正の必要性がないとの立場のようだ。

4 TL1 の発光量 (G1)

抽出鉍物を 50°C、16 時間処理の後第一回目の TL を測定するが、これを鉍物重量で割り、単位重量あたりの発光量にして全データをプロットしたのが図 2 である。発光量は照射線量とは基本的には無関係である。

同じ 1kGy の照射量でも香辛料の種類が異なると全く異なった発光量を示した。

しかし、条件をある程度そろえると線量との関係がある場合がある。まず、非照射の香辛料ではいずれのものも全く発光が見られず、線量との関係は明白である。さらに、同じロットの香辛料だと、

表 1 1 TL 測定後の発光極大温度 T2

T2 温度	ターメリック	黒胡椒	赤唐辛子	オレガノ	パプリカ
n	53	54	54	54	54
X	183	187	175	191	184
σ	6	6	6	5	5
Max	199	200	192	214	191
Min	172	170	166	180	171
R	27	30	26	34	20

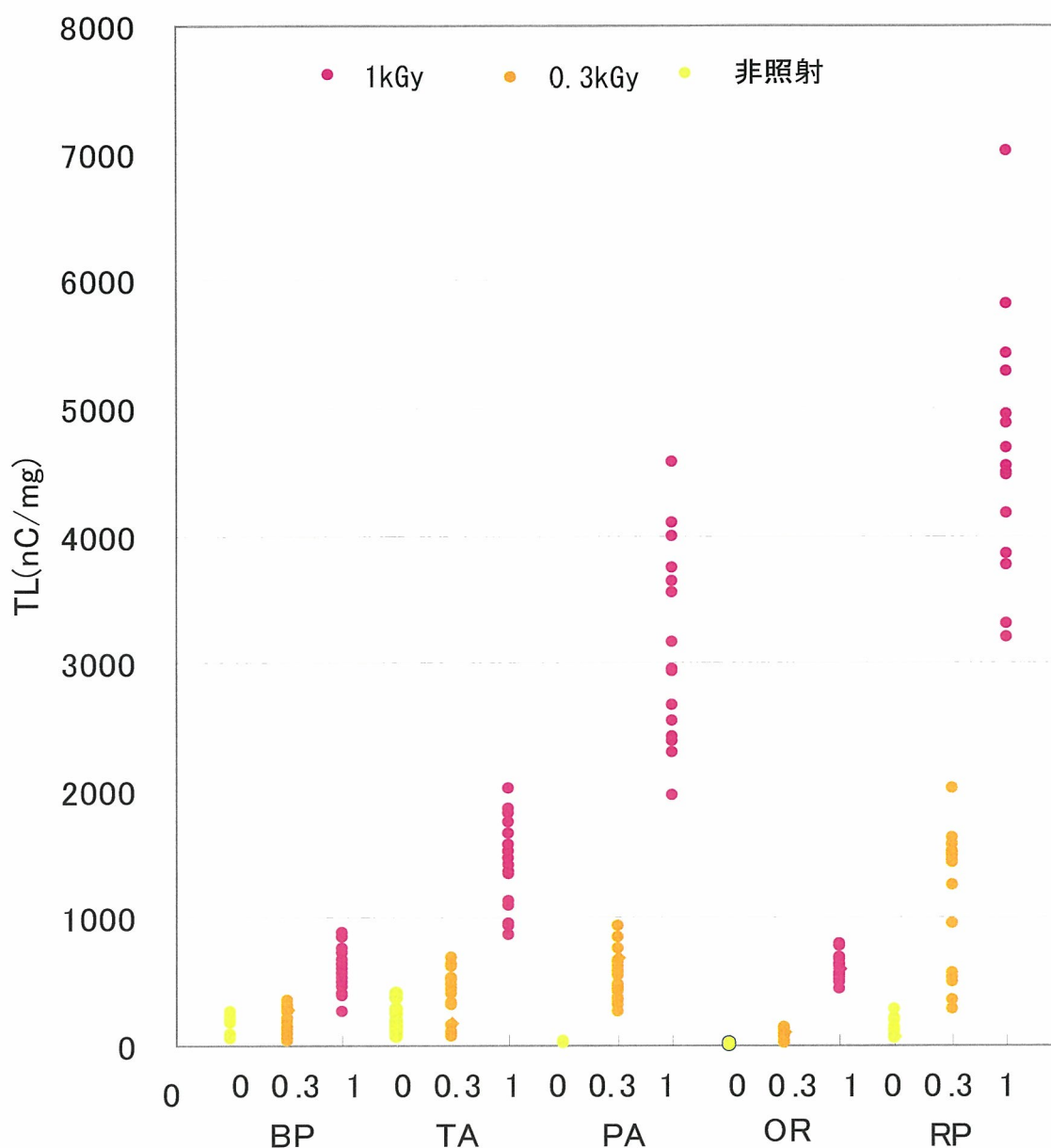


図2 G1の発光量

非照射、0.3kGy、1kGyの順に発光量が増大する傾向があり、線量との関係が全くないわけではない。

このため、定量性を持たせるために様々な取り組みが行われたが、結局うまく行かず現在の形に落ち着いたようだ。

G1の発光量だけをもって、非照射・照射の判定は困難であることが、確認さ

れた。

この図から、発光量の多いものはばらつきが大きく、安定しないことがわかる。このことは、川砂などを照射して調べた結果と一致している。メッシュをそろえる必要があるのはこのようばらつきを抑えるためであるといわれている。125 μ mで適切か再検討の余地があるか

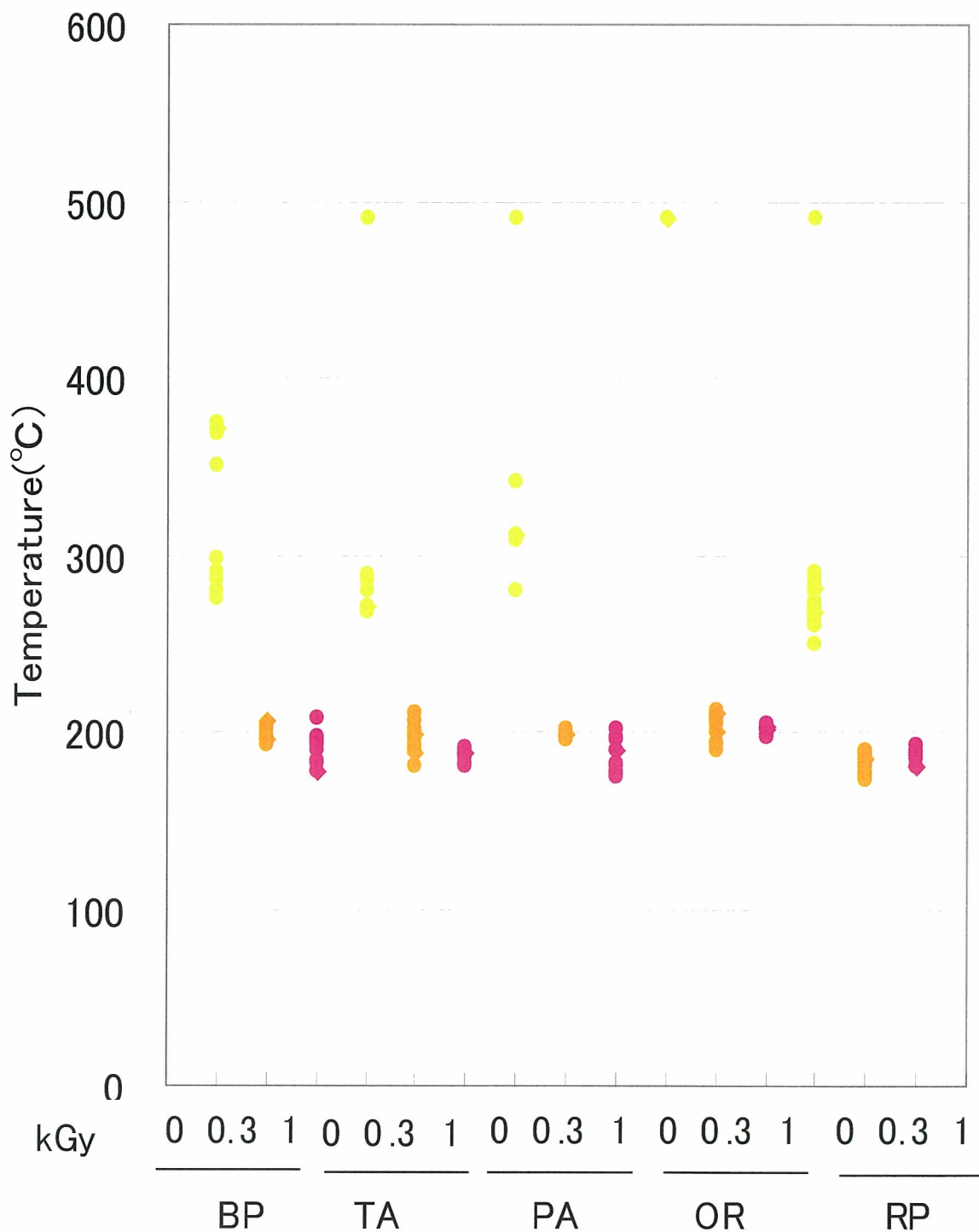


図3 T1の全プロット

もしれない。

5 T1の値

第一発光を測定し、その発光曲線上の極大時の温度をT1とした。このT1をもとに、照射非照射の区別が可能である。

図3は今回調べた269に検体についてのT1についてのプロットである。極大を持たないものについては490°Cとしてプロットした。この図からもわかるように220°Cを境に明確に照射非照射は

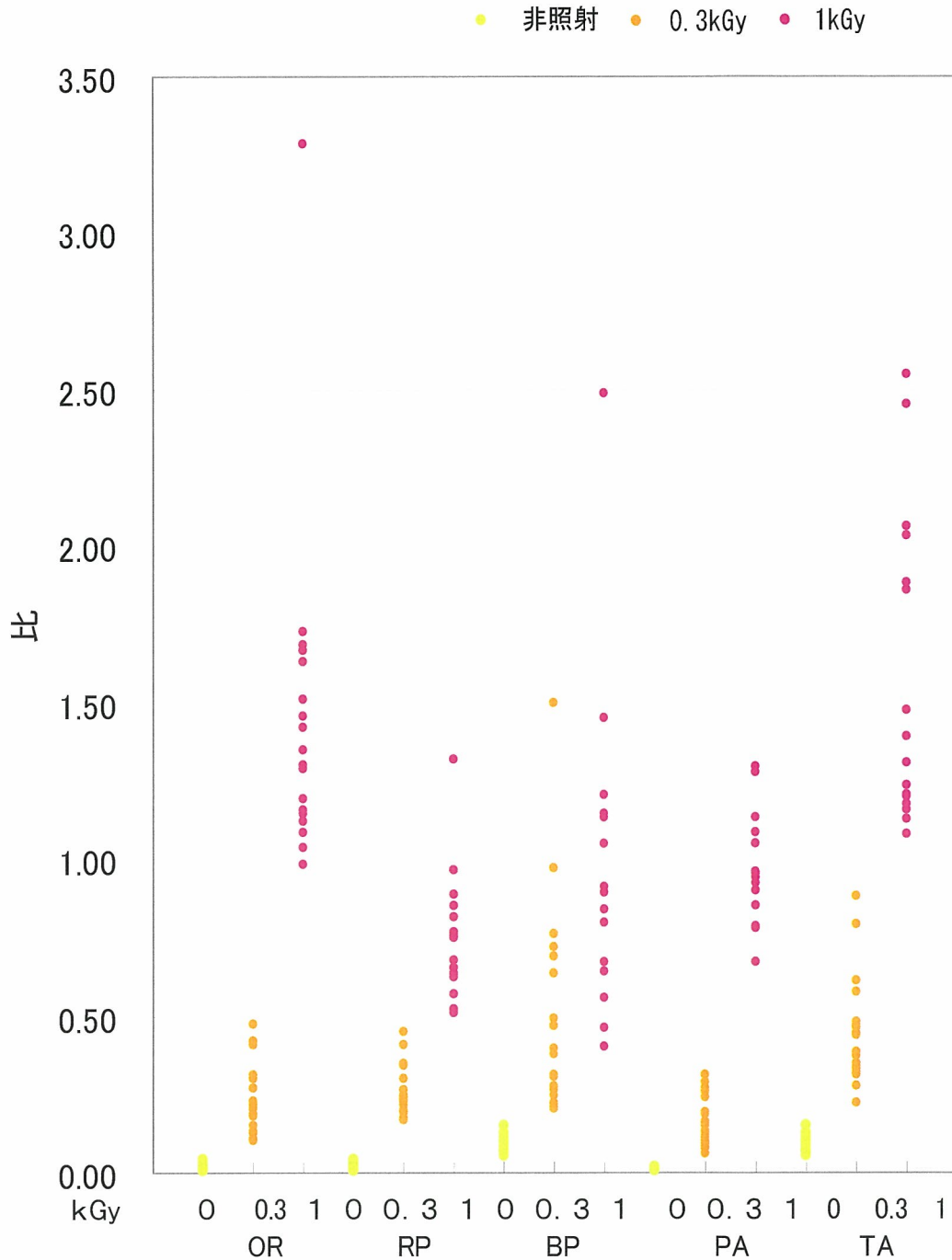


図4 TL 比

区別された。

この判定方法の問題点は発光極大に位置を決める方法が現在では主観的な点にある。客観的な方法を決めてそれを用いて発光極大の決定を行い、そのときの温度を求める必要がある。

また、極大発光を測定可能とする発光曲線の S/N 比をどれ位とすればよいかを決めておく必要があるだろう。

S/N を 3 とすれば、0.5 k Gy 相当の TL 発光曲線を参考にすることが考えられる。

さらに、極大が複数ある場合どのように判断すれば良いか基準を定めることが困難である。

このような事情から T 1 の温度だけで判定を行うのは難しいだろうが、有力な決め手の一つであろう。

6 TL 比

最初に本法を考え出した人々は、この比で照射の有無を判断することにした。そして、その判断基準は 0.1 以上で照射それ以下では非照射とした。

この基準で今回の結果を判断すると赤唐辛子については非照射の試料については 0.1 未満で、0.3kGy 以上の試料について TL は 0.1 以上であったので、照射・非照射の判断が機械的にできた。

しかし、それ以外の黒胡椒、パプリカ、ターメリックは TL 比からでは判断できなかった。黒胡椒とターメリックは非照射の試料の TL 比が 0.1 を超えたものがあり、正しく非照射を判別できず、誤りの陽性となった。オレガノ、パプリカは 0.3kGy の試料について 0.1 を割り込む試料があり、誤りの陰性となった。このように多くの試料について、TL 比だけでは十分な判定が不可能であることが明らかになった。

検出下限を 1 k Gy にして、TL 比を 2.5 にすれば十分な判定基準となるだろうが、1 k Gy という検出下限は高すぎるかも知れない。今後、この指標を有効に使うための検討が必要であろう。

7 個別のデータ

試験法の検討するには基本的にはすべての機関の技量が十分満足すべき物であ

る必要がある。しかし、現実的にはこれを満たすことは新しい試験法の検討にあたっては不可能に近い。そこで現実的には外れ値を出す機関のデータを排除して試験法の妥当性を検証する方法がとられる。定量試験法については外れ値の除去手順がほぼ確立しているが、定性試験については十分でない。そこで本研究では数字的に報告されるデータについて、個々の試料の問題点と各試験機関の信頼性を論じることにする。

7-1 ラボ試料量

ラボ試料量は分析試料を抽出する時に用いる香辛料の量で、基準量としては 100g を試験法案では示した。しかし、粉末の試料においてはそのような量は通常不要で減量できるとした。この研究では特に減量した試料量を指定せず、各機関にその量を任せた。図 5 にある様に粉体の試料だったターメリック、パプリカ、赤唐辛子は 10g 以下の量であった。

黒胡椒とオレガノは粉末試料でないもので、100g を必要であると考えられる。黒胡椒は 100g のラボ試料でようやく必要量の鉍物を得たが、オレガノは 100g を処理しようとする試験法の記述では実行できなことが報告された。

結果的にもオレガノについては 100g も必要でなく、10g 程度で十分な事が分かった。このように未経験の試料については予試験必要である。

いずれの参加機関でも判断よくラボ試料を決めた。

7-2 抽出量

かく試験機関が確保できた鉍物質量を

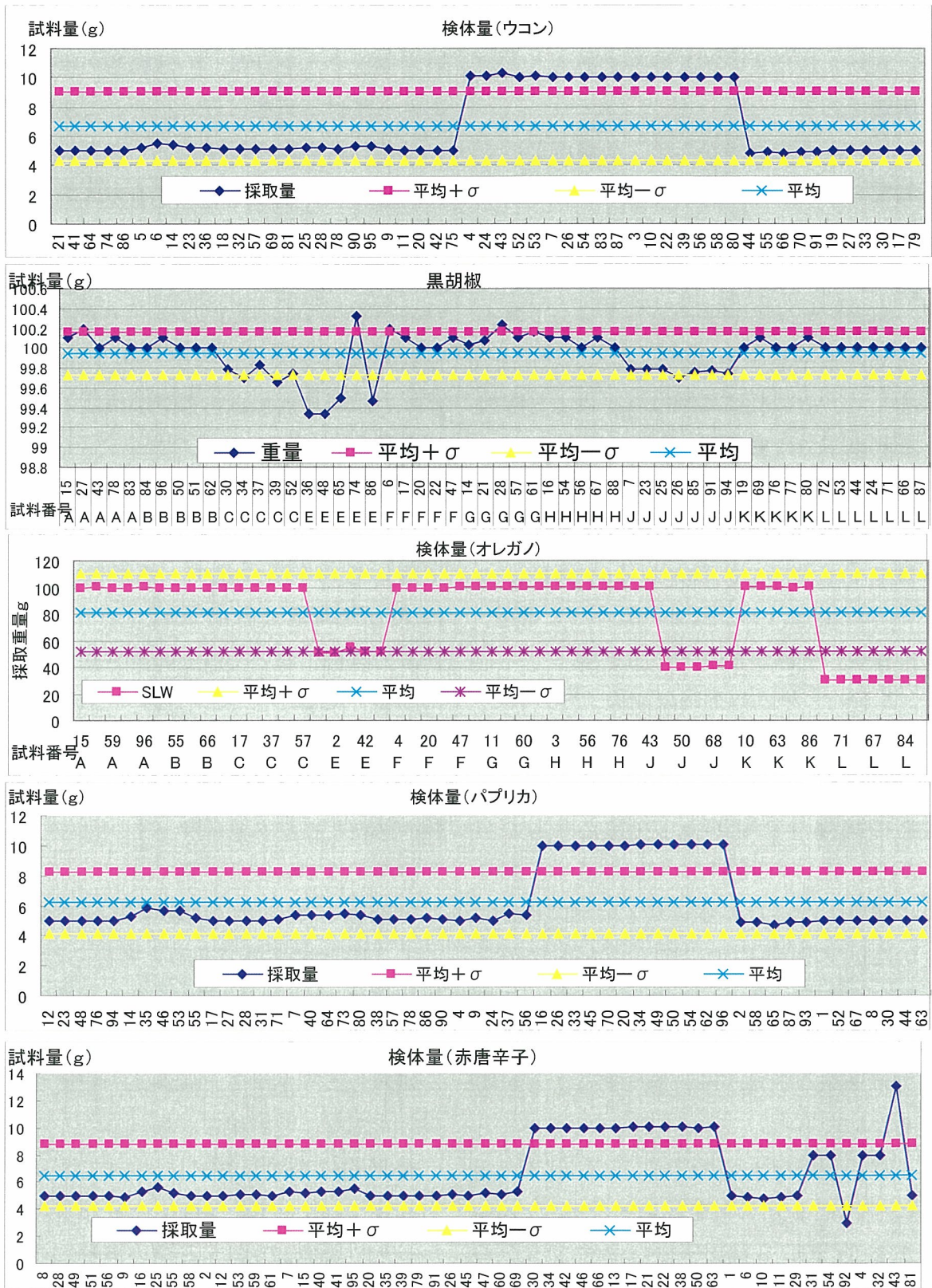


図5 ラボ試料量

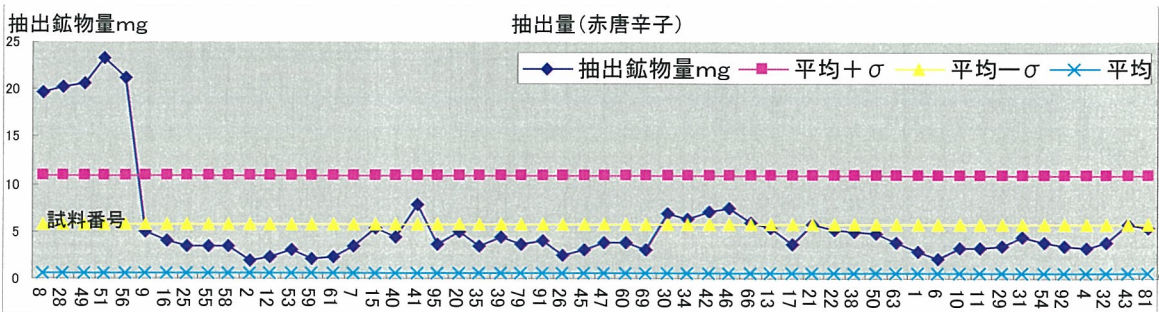
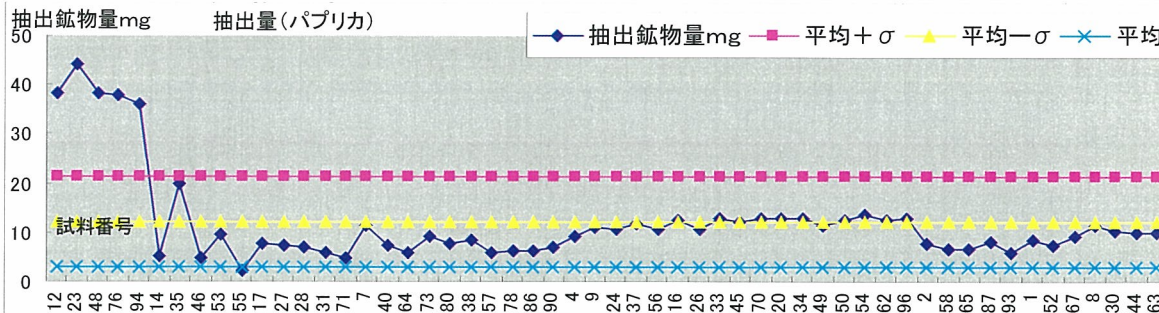
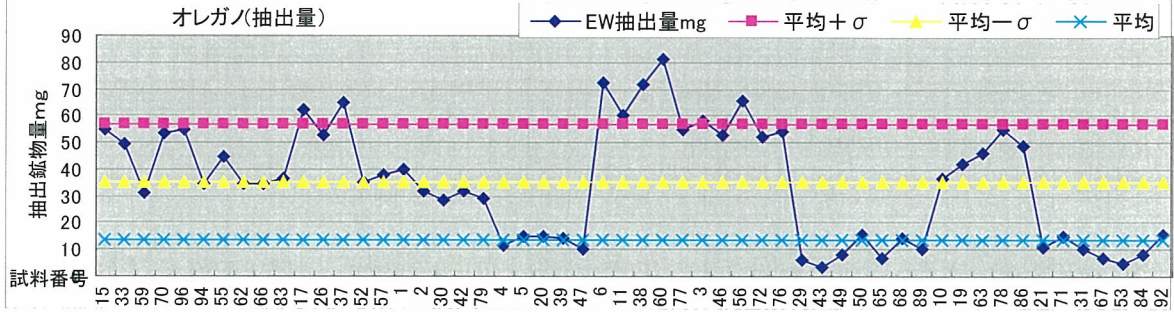
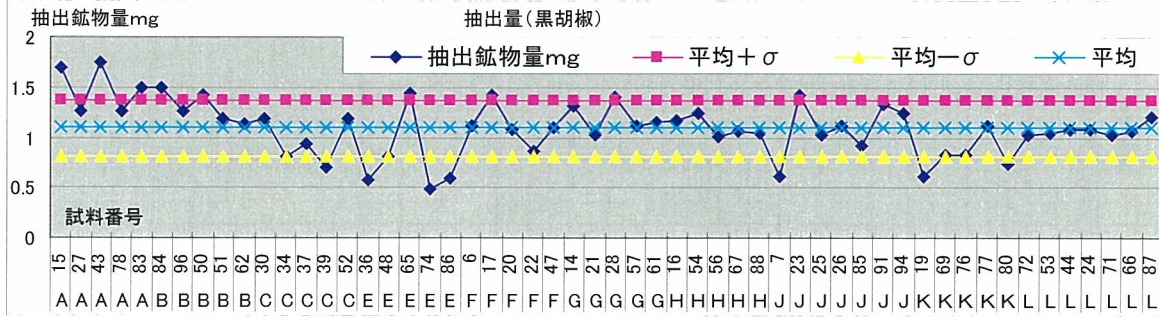
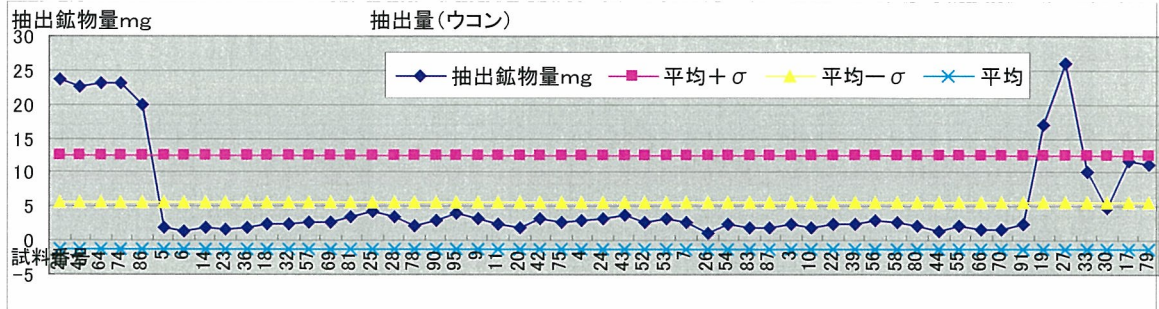


図6 抽出量

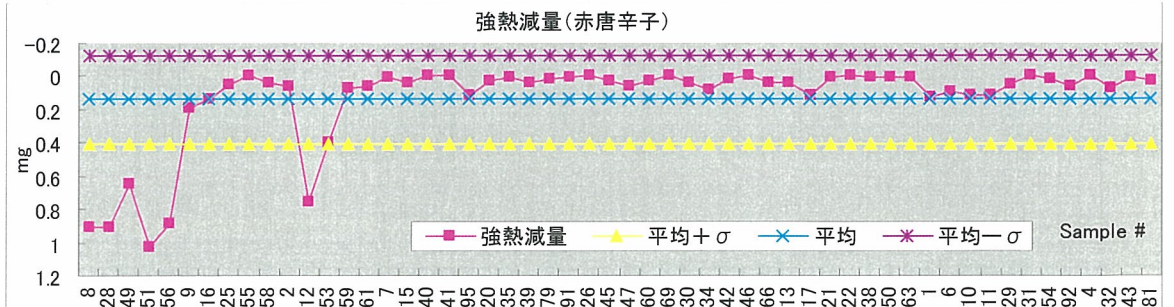
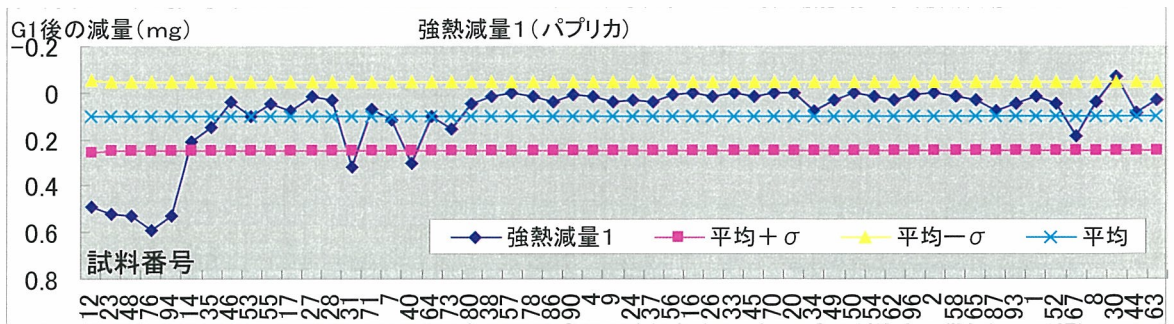
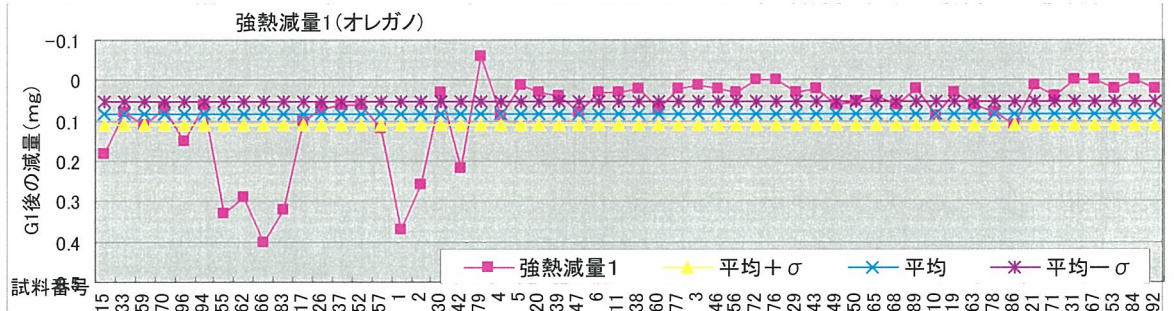
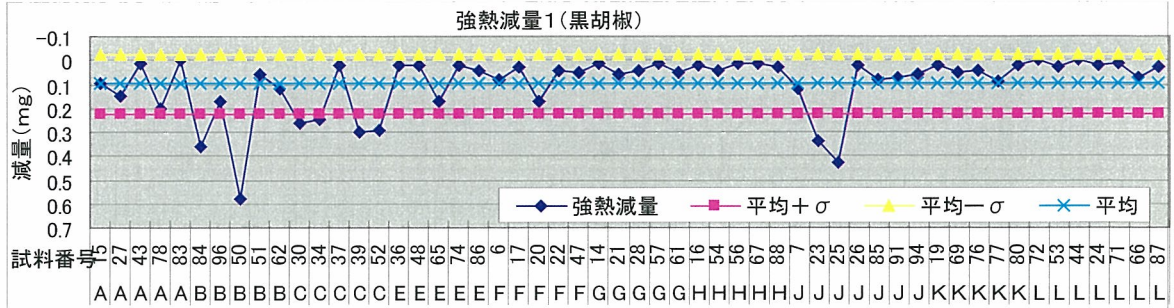
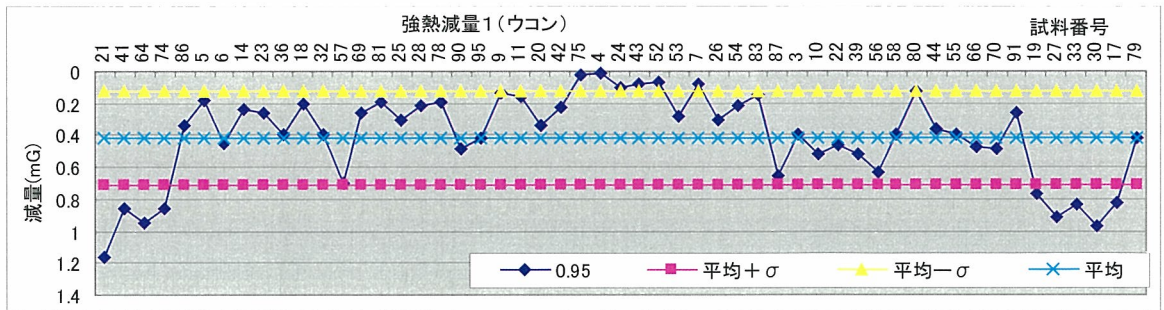


図7 強熱減量」1

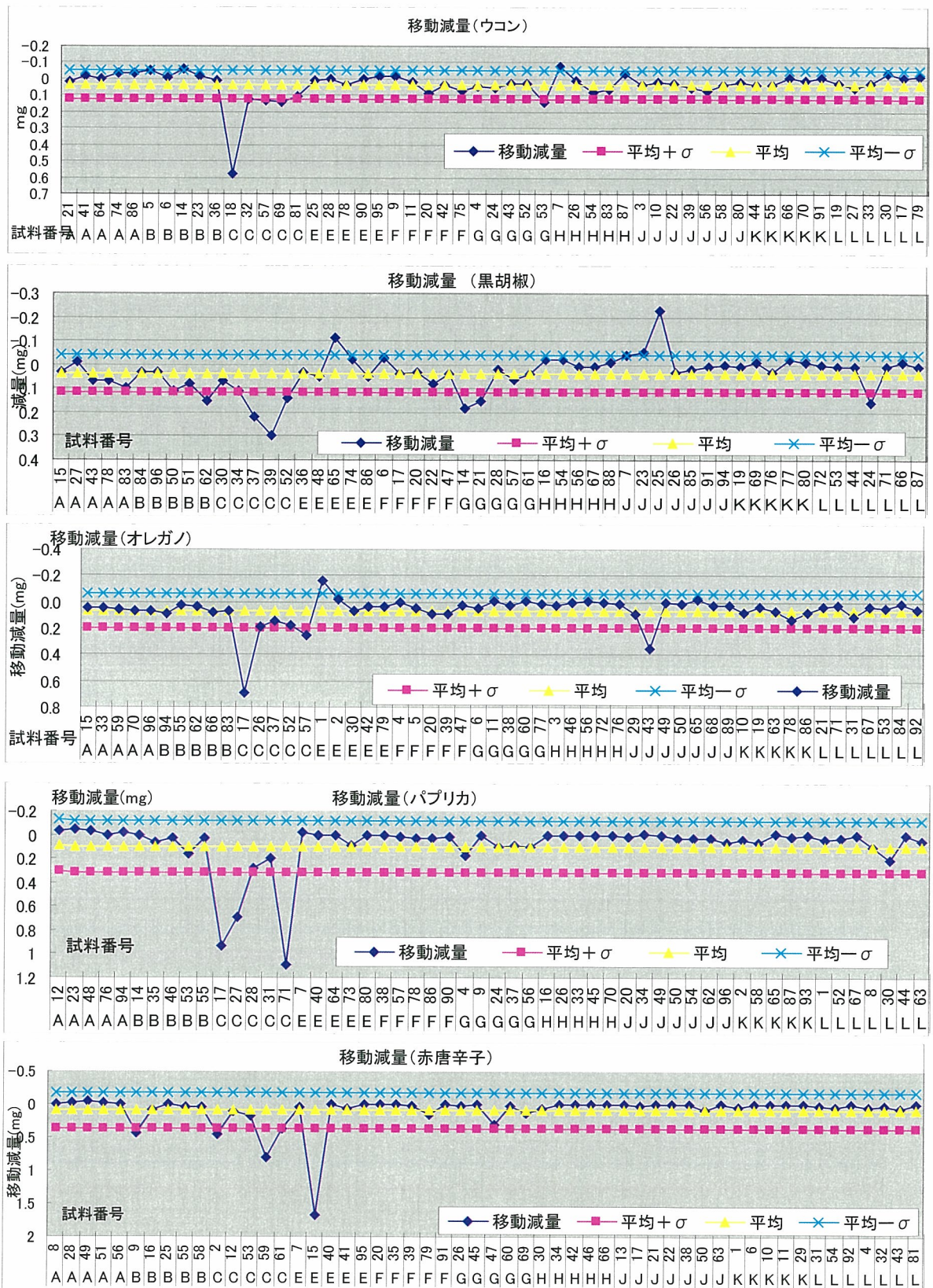


図8 移動減量

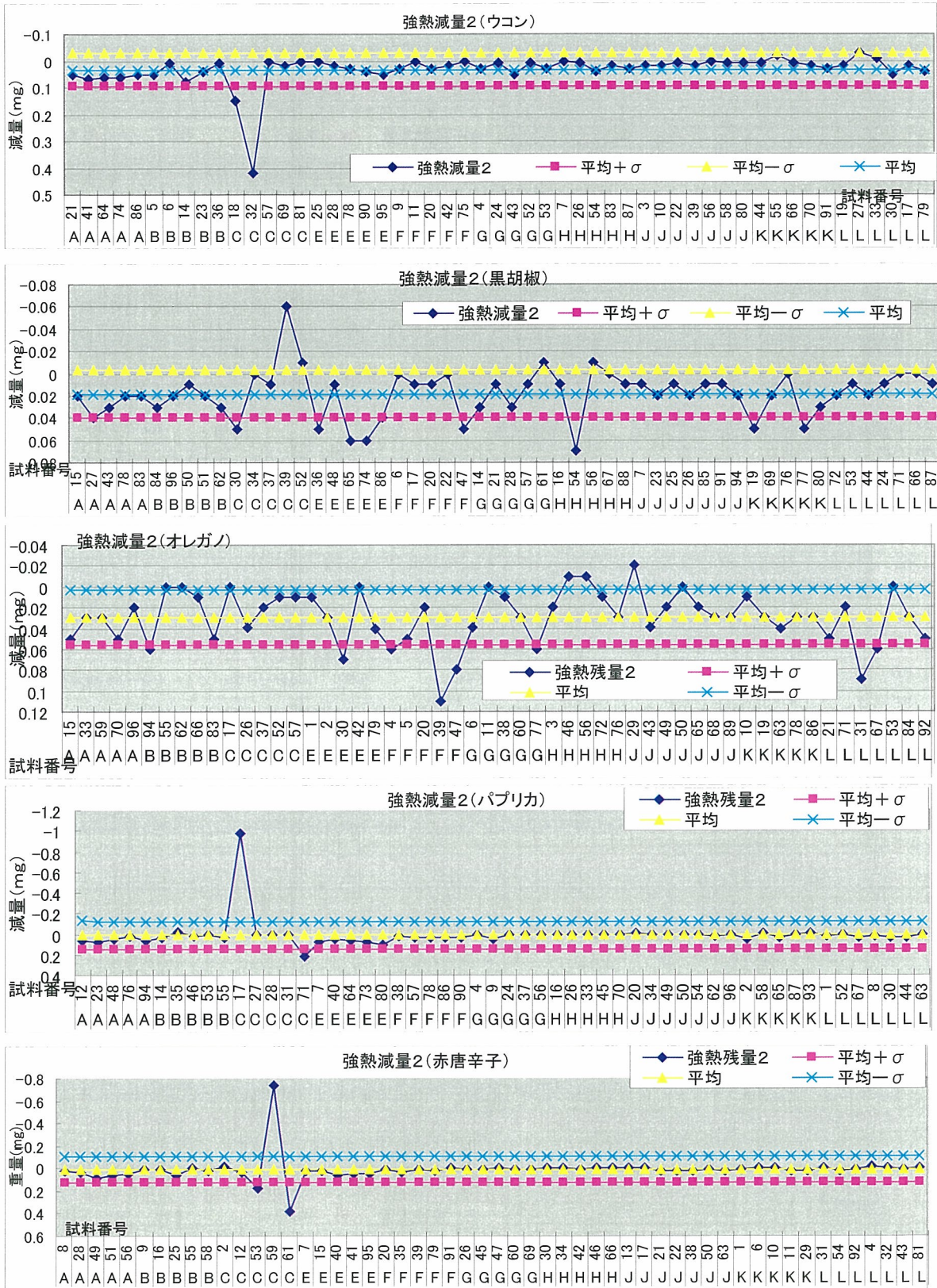


図9 強熱減量2

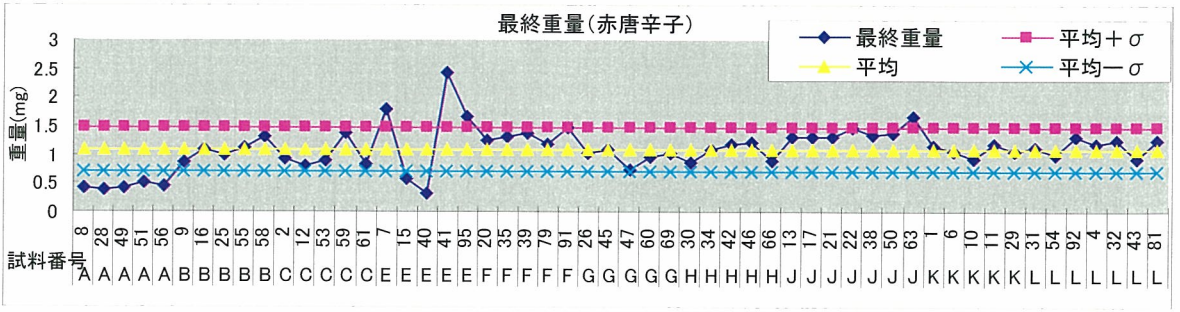
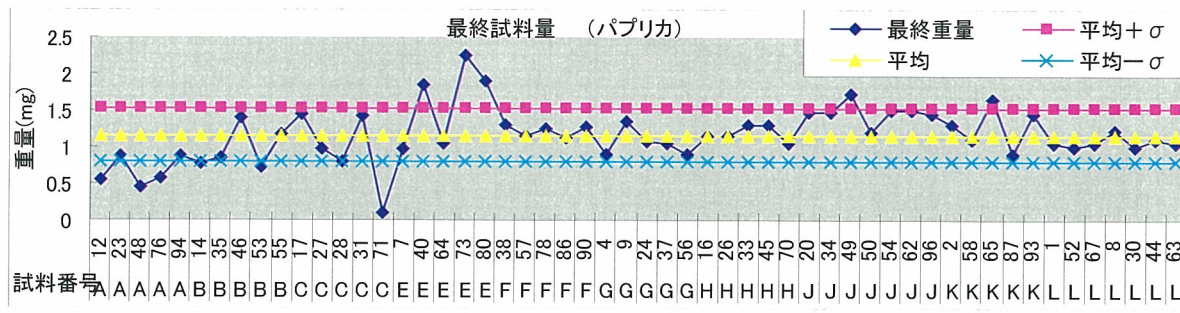
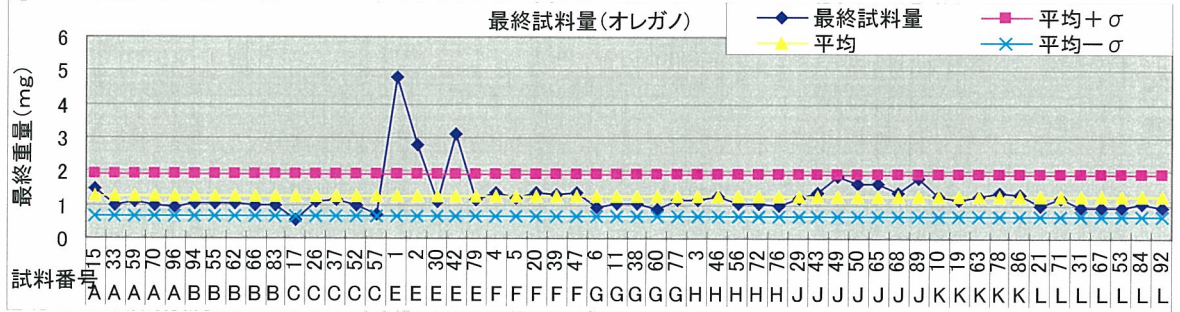
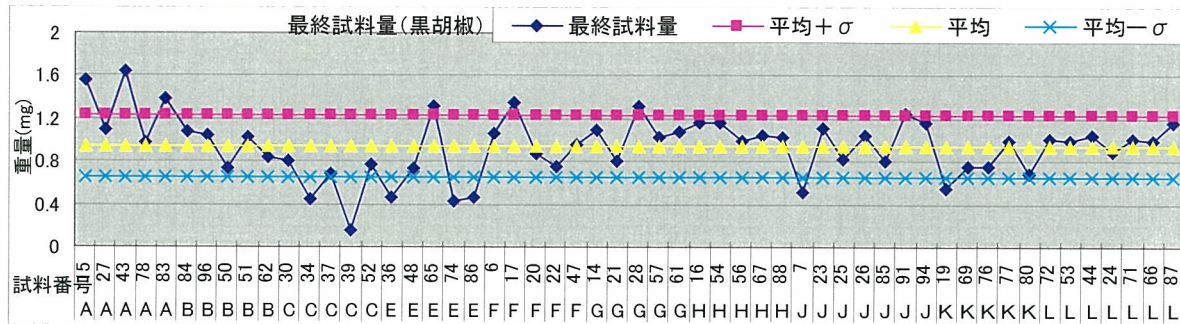
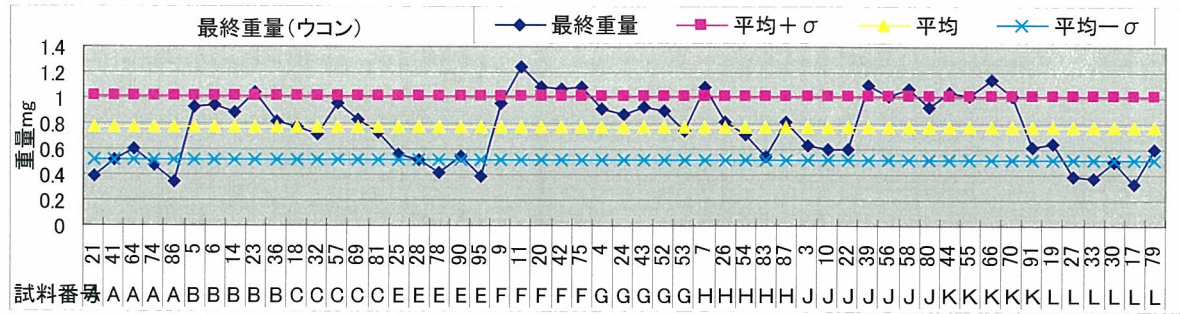


図9 最終重量

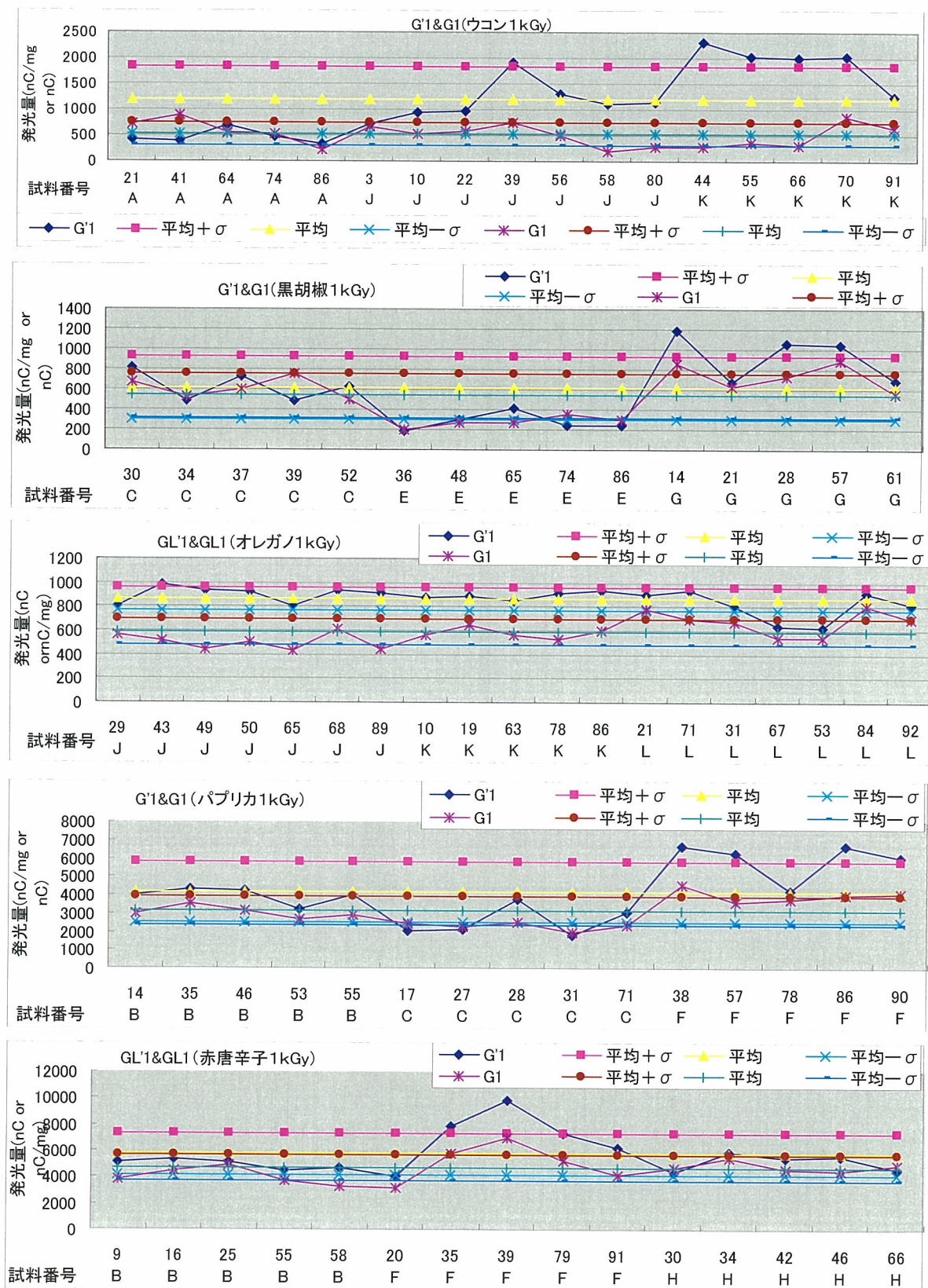


図 1 1 1 k Gy の TL1 の発光量 (GL1' と GL1)

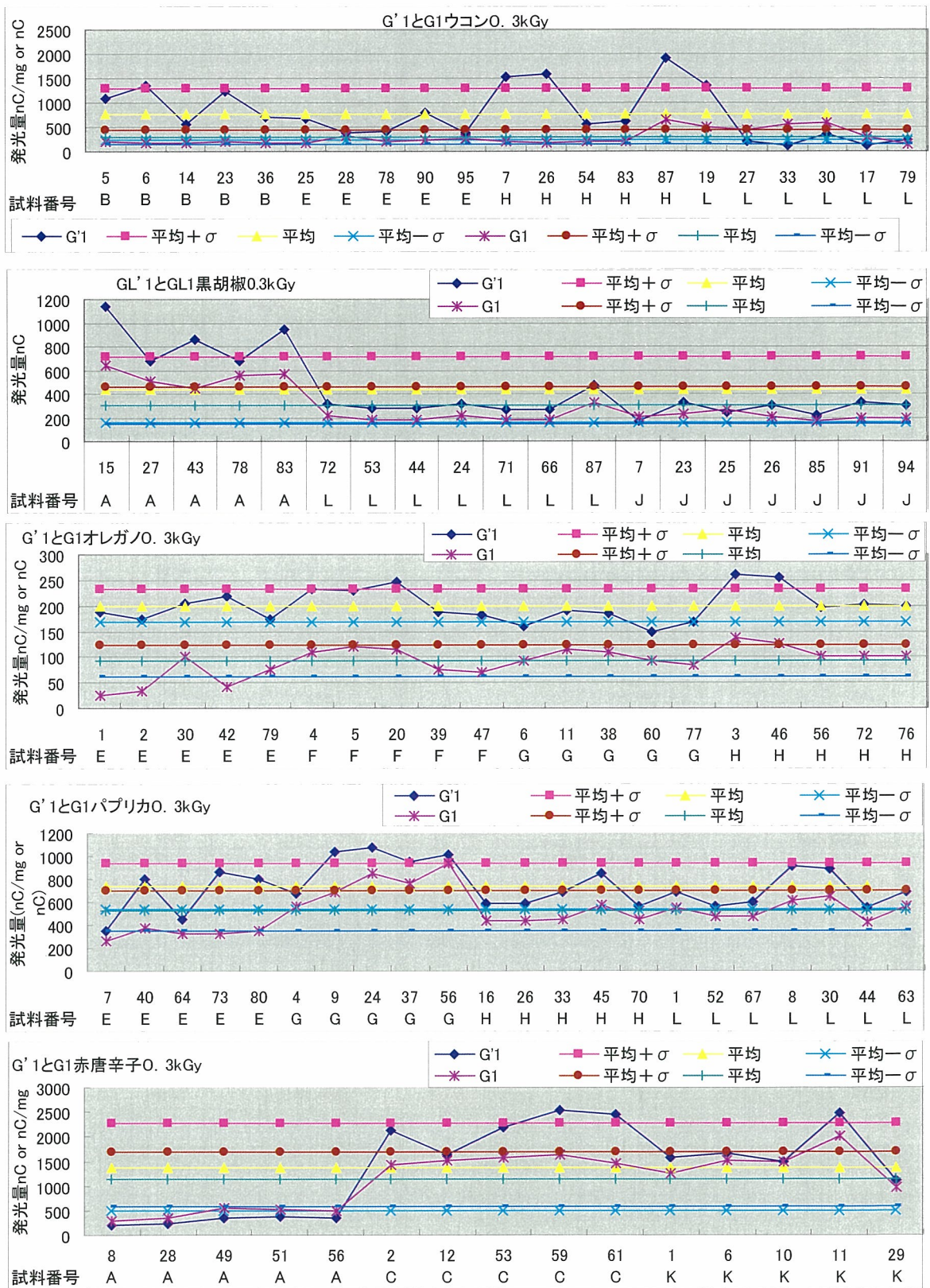


図 1 2 0.3kGy の TL 1 の発光量 (GL 1' と GL1)

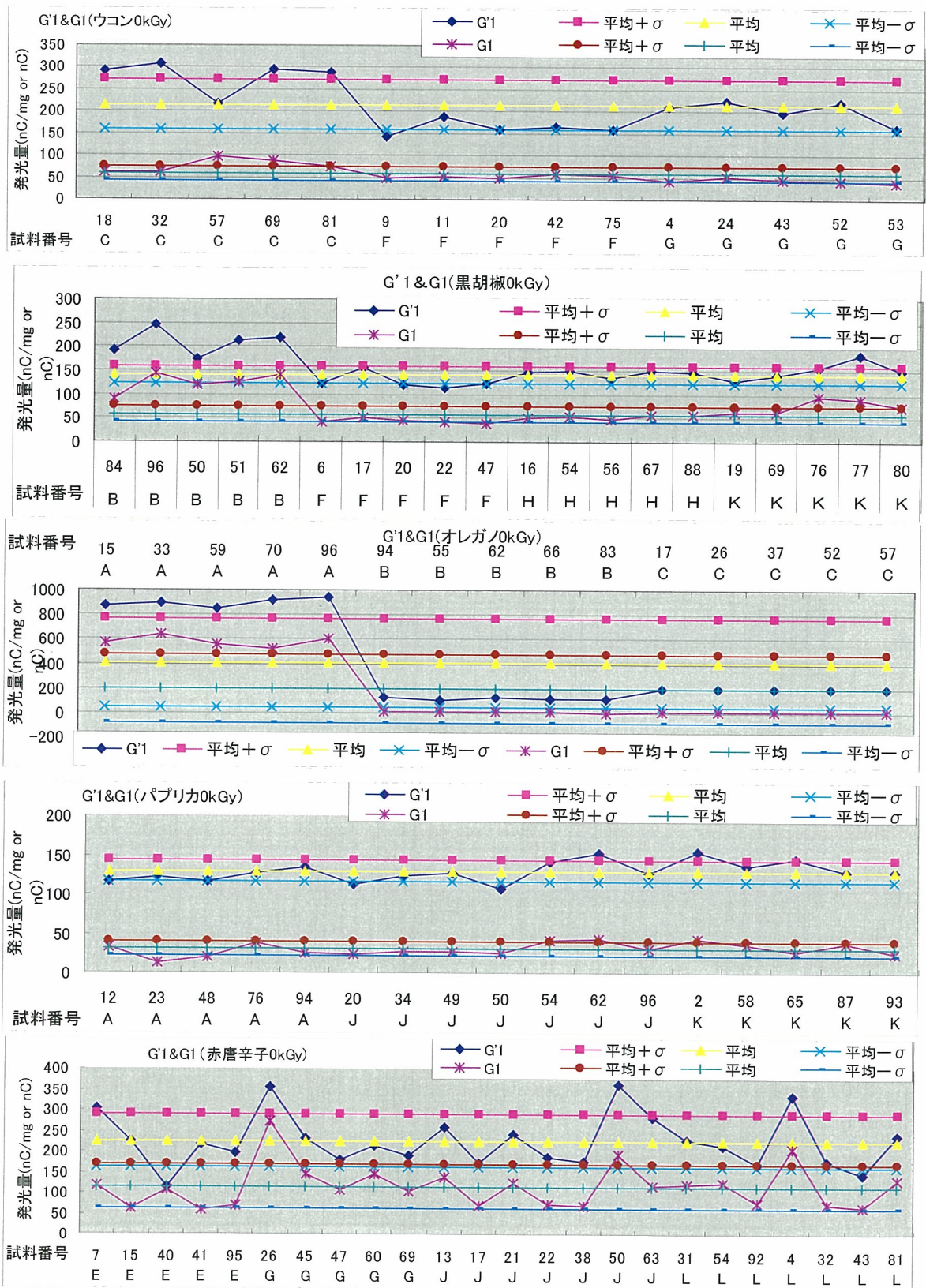


図 1 3 非照射の TL 1 の発光量 (G1' と G1)

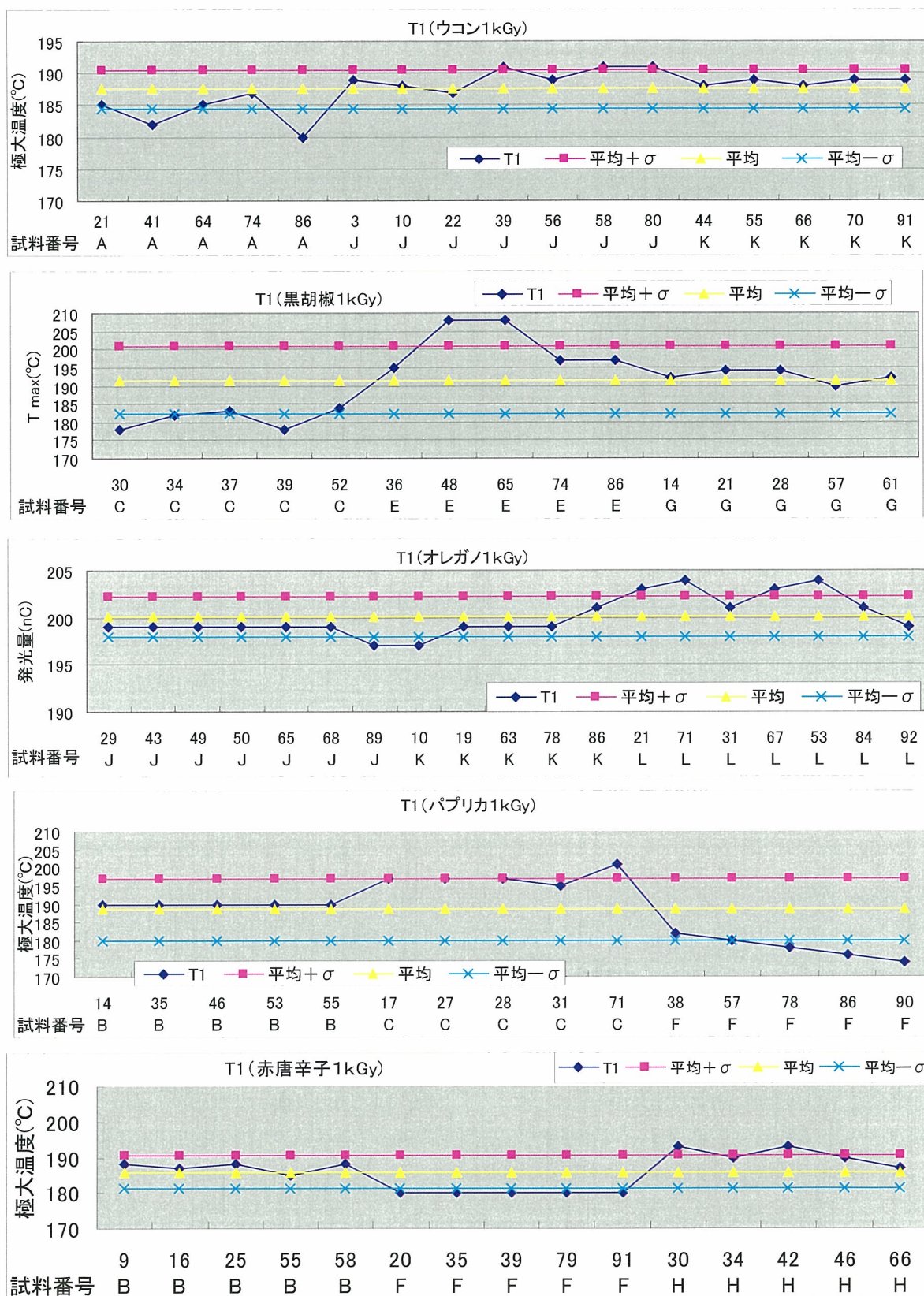


図 1 4 1 k Gy 照射試料の T1

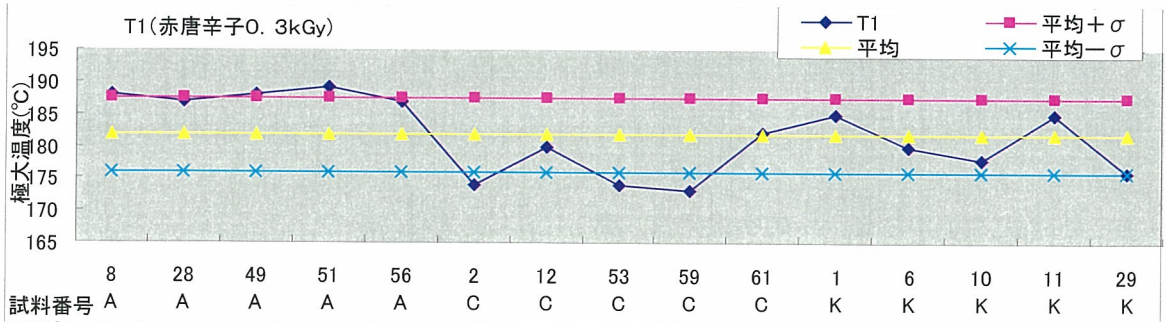
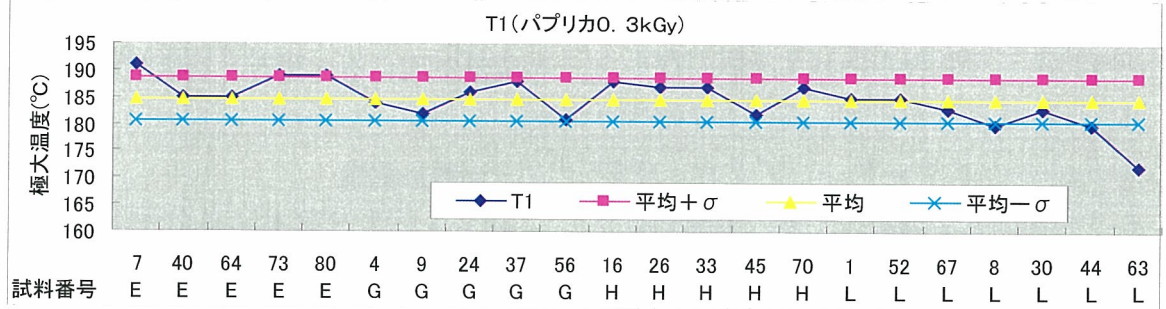
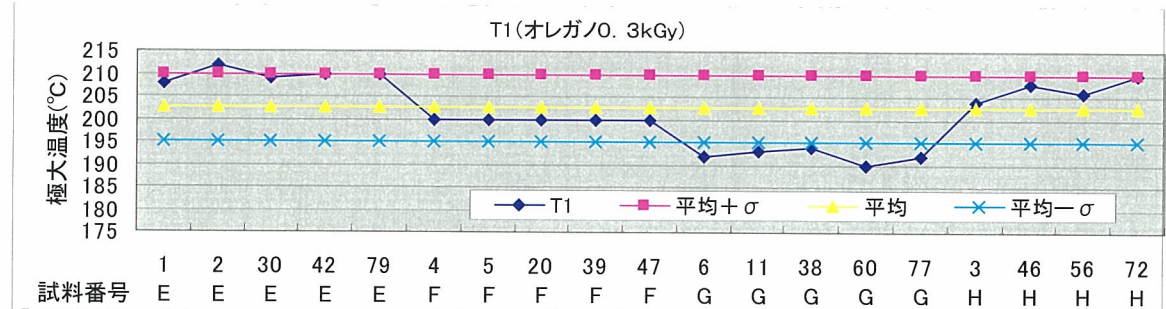
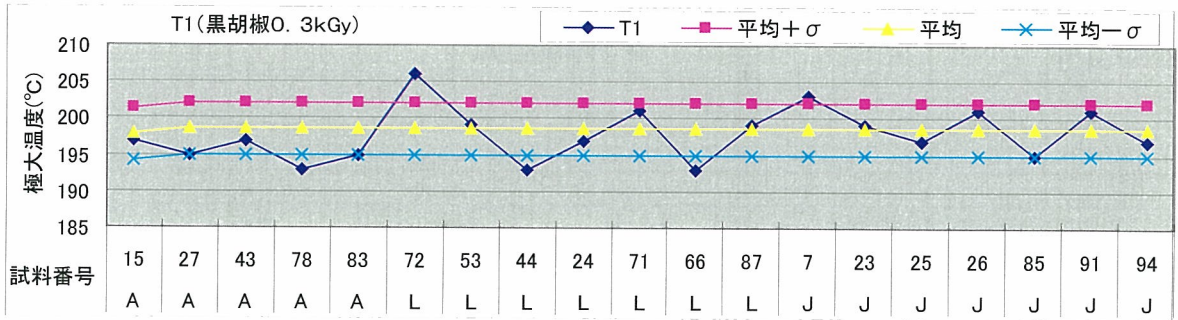
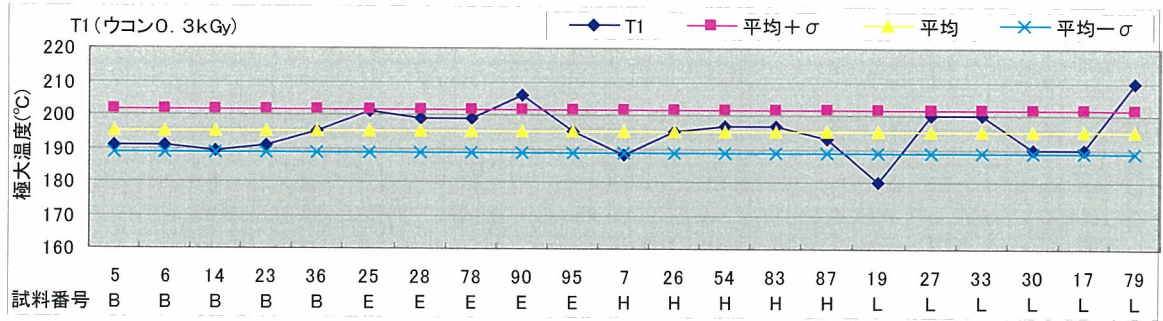


図 1 5 0.3 k Gy 照射試料の T1

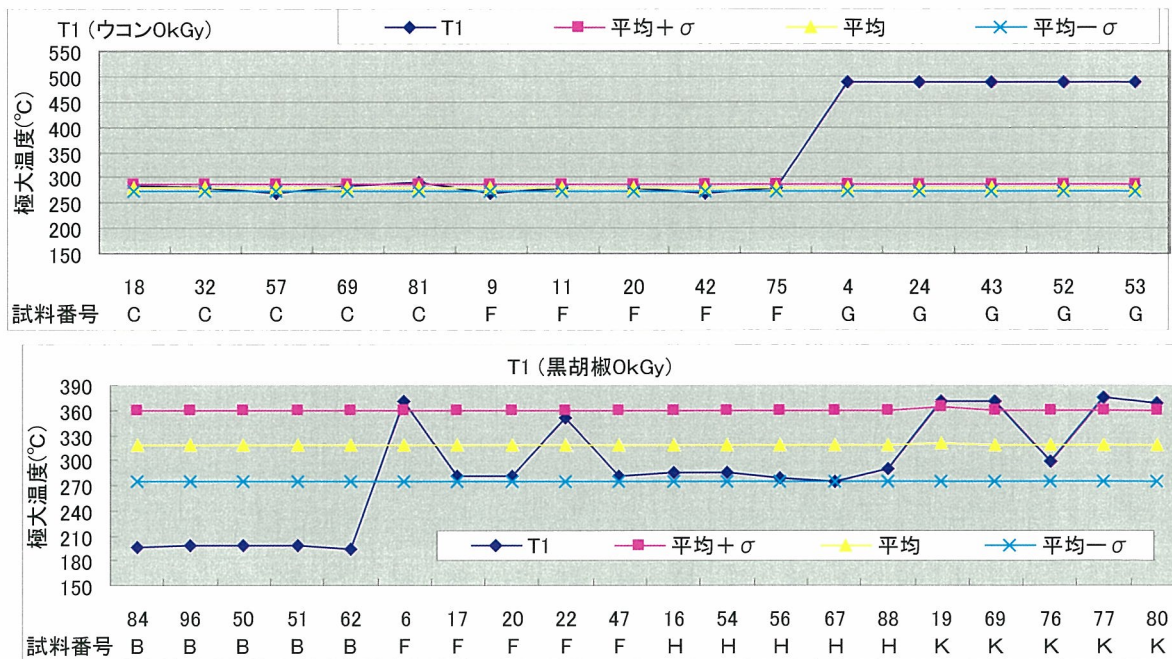


図 1 6 0 k Gy 照射試料の T1

図 6 に示した。黒胡椒については各機関十分な量を確保するのがやっとだった。1mg を下回った試料数は 14 もあり、難しい試料であること示した。特に機関 E と K はそれぞれ報告された 5 個の内 4 つまで 1mg 未満であった。逆に A の機関のようにターメリック、パプリカ、赤唐辛子の抽出量が際だって多い機関もあった。

7-3 強熱減量 1

第一発光を測定の前後の重量変化を各試料ごとに図 7 に示した。ターメリックの減量が多かったのが A、L、黒胡椒は B、J、オレガノは B と E、パプリカは A、赤唐辛子は A と C などが目立った。

7-4 移動減量

移動減量についての結果を図 8 に示す。移動減量が大きかったのは機関 C なので単なる技術的な問題であることが分

かる。

7-5 強熱減量 2

図 9 に示すように大きな問題は無いが、減量がマイナスになるつまり、実際の重量が増えると報告する機関 C があった。

7-6 最終重量

図 10 に各試料別の最終重量を示した。機関別に見ても 1σ を超えて最終重量が少ない機関はターメリックについては A、E、L、黒胡椒については C と E、オレガノで E、パプリカで A、赤唐辛子で A となっていた。

7-7 OBG 量

バックグラウンド 1 と 2 の試料ごとの結果を図 11 にしめす。一見して分かるのは特定機関の機体のバックグラウンドが高いことが分かる。その他には問題はない。

7-8 TL1 の発光量 (G1)