

. 分 担 研 究 報 告

食品中の放射性物質の検査に係る信頼性評価手法の検討

蜂須賀 暁子

平成 25 年度厚生労働科学研究補助金 食品の安全確保推進研究事業

震災に起因する食品中の放射性物質ならびに有害化学物質の実態に関する研究 分担研究報告書

食品中の放射性物質の検査に係る信頼性評価手法の検討

研究代表者 蜂須賀暁子 国立医薬品食品衛生研究所代謝生化学部第一室長
研究分担者 蜂須賀暁子 国立医薬品食品衛生研究所代謝生化学部第一室長

研究要旨

法に基づいて行われる検査は、基本的にその結果によって何らかの行政措置を伴うものであるため、検査の分析値には一定の品質が要求される。分析値の品質保証においては、一般には不確かさの推定値がパラメータとして用いられる。食品衛生法に基づく食品中放射能検査では、計数の統計による不確かさ（計数誤差）のみが記載され、それにより評価することとされているが、食品検査にはこれ以外にも多くの要因があり、その中には放射線測定特有の要因も含まれる。ここでは、まず、基本となる放射能測定のモデル式を示し、食品検査における各操作と分析の要因との関連を考察した。また、放射線測定特有の因子の一例として、試料の形状の違いによるジオメトリーの変化に伴うピーク効率の変化、さらに放射能濃度換算への影響を検討した。放射線測定では、放射線源と検出器との立体角の大きさが計数効率に影響するため、測定試料の体積の変動は、その体積変化そのものではなく、位置による計数効率の変動を介して放射能濃度に影響することを例示した。

放射能検査においても、他の検査と同様に、全操作の不確かさを推定すること、そして各操作及び要因の不確かさが最終結果に与える影響の程度を理解していることが、分析値の品質を保証する上で重要と考えられる。

研究協力者 中村 里香 国立医薬品食品衛生研究所代謝生化学部
松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品衛生管理部

A . 研究目的

1 . 目的

法に基づく検査は、基本的にその結果によって行政措置が取られるため、いつ、どこで、誰が分析しても同様の分析結果が得られることが重要である。食品衛生法に基づく放射能検査においても、その検査結果によっては、自治体単位の出荷制限、さらには摂取制限の措置がなされることになる。従って、検査の判定に用いられる放射能の分析値の品質は、一定

水準以上にあることが要求される。そのためには、まず信頼性が評価されている必要がある。

一般には、分析値の品質の評価は、試験所・校正機関に対する要求事項を示した国際規格 ISO/IEC 17025 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories、試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項) を規範としている。この規格には、試験所・校正機関が満たすべき管理

上及び技術的要求事項が述べられている。技術的要求事項の中には、試験・校正の方法及び方法の妥当性確認が項目として挙げられており、その中に測定の不確かさの推定が記載されている。不確かさとは、GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 計測における不確かさの表現のガイド) の定義によれば、「測定の結果に附随した、合理的に測定量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」である。実質上、「『測定値』からどの程度のばらつきの範囲内に『真の値』があるかを示す、測定の結果に付随するパラメータ」と解釈される。この不確かさの推定の方法として、GUM では、測定のモデル式の作成、不確かさの要因の抽出、抽出された要因の評価、不確かさの合成と報告が示されている。

食品中放射能の測定は、一般的な化学的な手法による食品中有害物質の測定とは原理が異なるため、放射能分析特有のモデル式及び要因の評価が必要となる。そこで、食品中放射能の分析値を評価する場合の問題点、特に放射能測定に特異な事項であるジオメトリーに関する試料体積について検討を行った。

B . 方法

放射線測定のモデル式は、IAEA の放射線測定に関する報告書 (Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, IAEA-TECDOC -1401 July 2004, pp.103-126) を参考にした。

ピーク効率、ゲルマニウム半導体検

出器 (GC4019、Canberra 社製)、データ解析ソフト (ガンマエクスプローラ、キャンベラジャパン社製) で、ポリプロピレン製 U-8 容器の放射能標準ガンマ体積線源 (9 核種混合 (Cd-109、Co-57、Ce-139、Cr-51、Sr-85、Cs-137、Mn-54、Y-88、Co-60)、JCSS 校正 (相対拡張不確かさ 4.6~5.5%)、日本アイソトープ協会製) を測定することにより求めた。U-8 容器標準体積線源は、比重 1.045g/cm³ のアルミナを 9.4、18.8、37.6、56.4、94.0g (各々 0.5、1、2、3、4、5cm 高さに相当) に充填したものを使用し、各核種の計数誤差が 2% 以内となるように測定時間を設定した。

C . 結果及び考察

不確かさを評価するにあたり、まず、モデル式を示し、次に食品検査の分析操作の手順を示した後に、不確かさの要因の抽出、試料容量の変動について考察する。

1) モデル式

食品中放射能検査で、求められるものは重量あたりの放射能濃度 (C : Bq/kg) である。しかしながら、標準体積線源で校正した測定容器を用いた放射能測定での基本は、体積 (V : L) であるため、容積を含めた式を示した後に、重量あたりに整理したモデル式を示す (式 1)

$$C = \frac{N}{\varepsilon \times V \times t_s \times m/V \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5}$$

$$= \frac{N}{\varepsilon \times t_s \times m \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5}$$

(式 1)

C : 放射能濃度 (Bq/kg)
 N : 正味計数値 (カウント)
 : ピーク効率
 V : 試料体積 (L)
 : 線放出比
 t_s : 計数時間 (s)
 m : 試料重量 (kg)
 K_1 : 試料の採取から測定開始までの測定核種の減衰補正係数
 K_2 : 測定中の測定核種の減衰補正係数
 K_3 : 自己吸収補正係数
 K_4 : 偶発同時計数補正係数
 K_5 : カスケード線の同時計数補正係数

N : 正味計数値 (カウント)

試料の放射線分析で得られる計数値からバックグラウンド計数値を差し引いた正味計数値である。これら計数値における不確かさの根源的要因は、測定している原子核の壊変が非常に稀な確率事象であることに起因する、計数の統計による不確かさ(計数誤差)であり、 \sqrt{N} で示される。

 : ピーク効率

ピーク計数値とガンマ線の数との比例定数であり、ピークエネルギーに依存する。通常、試料容器と同型同質の容器に、トレーサビリティが取れている濃度の核種が均一に分布している標準体積線源を用いて、計数値を実測することにより求める。測定核種ごとに標準体積線源を用いて求める場合と、多核種由来のピークエネルギーが異なるデータから光子エネルギーに対するピーク効率曲線をフィッ

ティングにより求め、エネルギー間を補完し、測定核種のピークエネルギーの計数効率を求める場合がある。不確かさの因子としては、両者とも、使用した標準体積線源とその測定に関する不確かさが挙げられるが、後者にはフィッティングの不確かさも加わることになる。

V : 試料体積 (L)

試料容器に詰められた体積であり、通常は標準体積線源と同じである。U-8 容器などで高さに対するピーク効率曲線が求められている場合は、高さを測定することにより算出される。体積あたりの濃度ではなく、現在の食品検査のように重量あたりの濃度の場合は、式 1 から明らかかなように、比重により重量換算を行うため体積そのものは相殺される。決められた測定容器容量との不一致は、試料濃度は重量で置換えられるため直接は影響しないが、ジオメトリーの変化による計数効率の変化により、ピーク効率を介して放射能濃度に影響する。これについては後述する。

 : 線放出比

測定核種の注目している線の放出比である。この他、ピークエネルギー、半減期のような核壊変のパラメーターは、IAEA を中心に組織された機関によってデータベース化、公開されており、日本原子力研究開発機構などから利用できる。

K_1 : 試料の採取から測定開始までの測定核種の減衰補正係数

K_2 : 測定中の測定核種の減衰補正係数

放射性測定は元素分析であるので分子形などには影響を受けないが、核種固有

の半減期により減衰するため、測定核種の半減期に対し、測定開始までの時間及び測定中の減衰を補正する係数が用いられる。これらの係数は、半減期、測定開始までの時間、測定時間が因子となる。半減期が年単位である Cs-134 および Cs-137 の測定においては、試料採取から測定開始までの時間が短ければ通常無視できる。

K_3 : 自己吸収補正係数

放射能測定は、標準体積線源と試料との比較であるため、それらのマトリックス（元素組成）の差に対し補正係数が用いられる。測定光子エネルギーとマトリックス組成の遮へい能力が因子となる。

K_4 : 偶発同時計数補正係数

偶発的に同時に複数の光子が検出器に入射し、検出された場合、1個の合計エネルギーの光子として測定されるため、注目しているピークエネルギーの計数は減少することになる。検出システムの分解時間と測定試料の平均計数率に依存し、計数率が小さい場合は1となる。計数率が小さい食品中の放射能検査においては通常無視できる。

K_5 : カスケード線の同時計数補正係数

前項の偶発同時計数補正係数は、関連のない光子の合算に対する補正であるが、測定核種が連続して壊変し、複数の γ 線を放出する場合は、それらの光子が合算されて計測される場合があり、その計数の損失についての補正係数である。そのため、まずは、測定核種の壊変のしかたに依存する。カスケード壊変をし、有意

に同時計数が検出される核種であっても、その核種の実測値からピーク効率を求めた場合は、考慮する必要はなくなる。Cs-134 はカスケード壊変するため、ピーク効率をフィッティングから求めた場合は考慮する必要がある。Cs-137 はカスケード壊変しないため考慮する必要はない。

2) 分析操作の手順

食品中放射能検査は、一般的には鉛、遮へい体付きのゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメータで行われ、校正用線源には多核種混合放射能標準ガンマ体積線源が用いられる。通知「食品中の放射性物質の試験法について（食安発0315第4号、平成24年3月15日）」に書かれている概要は、以下のようになる。

機器校正及びスペクトル解析方法は、「文部科学省編放射能測定シリーズ No.7 ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」に記載の方法、あるいは国際的に認められた方法に従うこととされている。そして、測定条件の設定は、標準試料等を用いて、予め、測定結果である放射性セシウム濃度 X (Cs-134 の測定結果を X_{134} 、Cs-137 の測定結果を X_{137} とするとき、放射性セシウム濃度 $X = X_{134} + X_{137}$) 及び測定結果に伴う計数誤差による標準偏差 σ_X (X_{134} に伴う計数誤差による標準偏差を σ_{134} 、 X_{137} に伴う計数誤差による標準偏差を σ_{137} と

したとき $\sigma_X = \sqrt{\sigma_{134}^2 + \sigma_{137}^2}$ の推定値) を得て、基準値濃度における X/X_0

が 10 以上となるように、試料容器及び測定時間を設定することとされている。また、測定容器のみのブランクを、設定した条件で測定し、検出限界値が基準値の 1/5 の濃度以下であることの確認が求められている。

その後の試料測定の基本操作手順は、可食部を用意する。液体の試料はそのまま、固体の試料は、予めハサミ、カッター、包丁等で細切りした後、全体を均一に混和する。機器校正に用いたものと同型で、予め重量を測定した測定容器に試料を充填する。重量を測定し、測定容器重量との差を試料重量として記録する。測定容器を検出装置に載せ、設定した測定時間で測定し、スペクトルを得る。スペクトルを解析し、試料中の放射性セシウム濃度 X と測定結果に伴う計数誤差による標準偏差 X を得る。

放射線の測定は試料毎に条件が異なるため検査結果の扱いにおいては、試料毎に設定条件の確認が求められている。つまり、試料ごとに測定結果が検出限界以下であった場合には、Cs-134 と Cs-137 の検出限界値の和が基準値の 1/5 の濃度以下であること、また、放射性セシウム濃度 X が基準値の 75% から 125% の範囲となった場合には、 X/X が 10 以上であることを確認する必要がある。これらの条件が満足されない場合は、測定時間を延長して測定し、上記が満足されるようにすることが要求されている。

3) 分析操作とそこで求まるパラメータ及び不確かさの要因

ここで、放射能濃度を得るまでの各操作における意味を考えてみる。

可食部：

食品衛生法の検査であるための規定である。もしも、非可食部を含める場合は、可食部と非可食部のとの重量比だけでなく、それに伴う不均質性、マトリックスの違いによる自己吸収係数の変化など、試料ごとに多くの係数を持ち込む可能性がある。

試料の均質化：

放射性物質から放出される放射線は、あらゆる方向に放出されるため、放射線源と検出器の位置関係により立体角が変化し、検出される確率（効率）は大きく変化する。つまり、放射線測定では、放射性物質の存在位置と検出器との位置関係（ジオメトリー）によってピーク効率が変化する。また、放射性物質以外の共存物質の存在も自己吸収に影響するため、その分布の偏りも測定物質の計数値に変動を与える。従って、同じ試料からいつでも同じ計数値を得るためには、測定物質だけでなく試料全体が均質である必要がある。試料を抽出や濃縮を行わずに、直接、透過性の高い放射線の測定を行う場合は、この均質化と次の試料形状の整形が試料の前処理に相当する。不均質さはピーク効率に影響を与えるため、不確かさの因子となる。

試料の測定容器への充填：

放射線測定で得られるデータは計数値であり、計数値は標準体積線源から得られたピーク効率を用いて放射能濃度に換算される。前述したように放射線の検出

されやすさは、試料と検出器の位置関係であるジオメトリーが重要であるため、測定試料と標準体積線源の形状を同じにするのが原則である。この形状の差異は、不確かさの因子となる。U-8 容器での例を後述する。

試料重量：

基準値が重量濃度であるため、試料重量の値が必要である。試料重量測定も不確かさの一因子となる。

検出装置による測定：

この操作段階で測定時間が求まる。測定には、設置環境も含めた測定器の性能、安定性が関与するため、これらも不確かさの因子となる。また、試料容器の置き位置が、ジオメトリーに関する不確かさの一因となる。

スペクトル解析：

測定により得られたスペクトルを解析することにより、ピーク面積である計数値を得る過程である。通常は放射能測定法シリーズ7に準拠した解析ソフトによって解析される。不確かさには、計数の統計による不確かさや、エネルギー校正によるものがある。

放射性セシウム濃度 X 及び測定結果に伴う計数誤差による標準偏差 σ_x の算出：

計数値から放射能濃度への換算であり、式1の各因子のうち、線放出比はデータベースより、測定時間、試料重量は実測値より与えられ、減衰補正、自己吸収補正、同時計数補正は必要に応じて用いる。ピーク効率は、前述したように標準体積線源を用いた校正により求めるため、

その不確かさとしては、標準体積線源自体によるもの、その計測によるもの、フィッティングを使用した場合はその手法によるものが、ピーク効率の算出において生じる。実際に試料の濃度計算を行う過程では、試料と標準体積線源との差異が全て、ピーク効率あるいは自己吸収補正係数を介して影響する。

4) 試料容量の変動

放射能測定では、標準体積線源におけるピーク効率を用いるため、標準体積線源と同じ、決められた容量まで試料を充填するのが基本となる。もしも試料量が不足した場合は、水等の適当な放射能既知の物質で希釈増量し、所定の容量として測定した後、希釈補正を行い、試料濃度を算出する。しかしながら、一般に試料容積が小さい方が計数効率は高いため、希釈は計数値 N の低下を招き、測定においては好ましくない。そこで、U-8 のような単純な円筒形の容器を用いて、試料高さ と ピーク効率 の関係を予め求めておき、その関係式を利用することにより、測定範囲内の様々な試料高さにおける放射能測定を可能としている。その場合の試料高さ と 不確かさ の関係について検討を行った。

U-8 容器に 0.5、1、2、3、4、5 cm 高さに充填した標準体積線源を測定して得られたピーク効率曲線を図1に示す。円筒容器においては試料高さが小さい、すなわち体積が小さい方が、計数効率が高いことが見て取れる。その値を基に、試料高さ と ピーク効率 をエネルギー別に示

したものが図2である。縦軸を対数表示からピーク効率の逆数のリニア表示に換えてあるが、0.5 cm 高さ と 5 cm 高さでは計数効率が約2倍異なることが見て取れる。この計数効率は、測定容器全体の平均計数効率と読むこともできる。そこで、円筒容器の0.5cm ごとの高さにおける相対計数効率を示したものが図3である。高さ0.5cm の円盤状の試料では、0 から0.5 cm の測定位置と、4.5 から5.0 cm の測定位置とでは、約5倍の計数値の差になることがわかる。

試料高さの読み取り誤差が、放射能濃度算出に与える影響を試算した結果を表1に示す。条件としては、1.0cm 高さ と 5.0 高さでの0.1cm の読み取り(もしくは充填)誤差を設定した。実際の値(真の値)よりも試料高さを大きく読み取ると、ピーク効率が小さく見積もられ、結果として放射能濃度は大きく算出されるため、正の誤差となる。逆に高さを小さく読み取ると、放射能濃度は負の誤差となる。つまり、試料の過剰充填は負のバイアスとなることが示されている。また、図3から読み取れるように、高さが小さい方が計数効率の変動率が大きいため、低い試料(1.0cm)での0.1cm の読み取り誤差の方が、高い試料(5.0cm)での0.1cm の読み取り誤差より大きくなる。これは、誤差0.1cm の、試料高さ1.0 cm あるいは5.0 cm に対する比率の違いによるものではなく、ピーク効率の変化率によるものである。もしも、ピーク効率が高さに依存せず一定であれば、試料高さの読み取り誤差による放射能濃度算出誤差は生

じない。式1から明らかなように、試料体積は最終結果である放射能濃度に直接は影響していない。

通知法に「固体試料においては水分が分離しないように注意し、測定容器への充填は空隙ができないようにし、特に検出器に近い底面での空隙には注意する」との注意書きがあるが、前半は試料の均質性に対する注意であり、後半は測定容器内の均質性及びジオメトリーに対するものである。図3から明らかなように、計数効率は試料位置に依存する。基本的に検出器に近い場所は、検出器に対する立体角が大きくなり、計数効率が大きいいため、その場所の試料の不均質性は、不確かさへの寄与率が大きくなる。

5) 測定全体での不確かさ

通知法では分析値の不確かさを、計数誤差のみを用いて評価し、相対標準偏差は10%以内としている。本来であれば、分析操作全体の不確かさをを用いて評価すべきであるが、想定される検査においては計数誤差が支配的と予想されるための現実的な対応と考えられる。あくまでもそれ以外の要因は相対的に小さいという条件を前提としており、不確かさを全て無条件で受け入れるというものではない。

相対計数誤差10%に、その他の要因の不確かさが加わった場合の合成不確かさ及び拡張不確かさを表2に示す。標準体積線源の相対不確かさは一般に2%以上であり、これを用いてピーク効率を得るため、ピーク効率には少なくともこれ以上の不確かさが包含されることになる。

前節で測定における不確かさの1つとして、U-8 容器の試料高さの読み取りが与える影響を試算し、検出器近くの1mmの読み取りが、約2%となることを示した。それ以外にも多くの要因が考えられる。通知には計数誤差のみが記載されているが、検査全体での不確かさを推定、把握しておくことは、検査を行う上で重要と考えられる。

D . 結論

法に基づいて行われる検査は、基本的にその結果によって直接あるいは間接的に何らかの行政措置を伴うものであるため、検査の分析値には一定の品質が要求される。分析値の品質保証においては、一般には不確かさの推定値がパラメータとして用いられる。食品衛生法に基づく食品中放射能検査では、計数の統計による不確かさ(計数誤差)のみが記載され、それによって評価することとされているが、食品検査にはこれ以外にも多くの要因があり、その中には放射能測定特有の要因も含まれる。ここでは、まず、基本となる放射能測定のモデル式を示し、食品検査における各操作と分析の要因との関連を考察した。また、放射能測定特有の因子の一例として、試料の形状の違いによるジオメトリーの変化に伴うピーク効率の変化、さらに放射能濃度換算への影響を検討した。放射能測定では、放射線源と検出器との立体角の大きさが計数効率に影響するため、測定試料の位置の積分である試料体積の変動は、その体積変化そのものではなく、位置による計数

効率の変動を介して放射能濃度に影響することに注意が必要である。

放射能検査においても、他の検査と同様に、全操作の不確かさを推定すること、そして各操作及び要因の不確かさが最終結果に与える影響の程度を理解していることが、分析値の品質を保証する上で重要と考えられる。

E . 研究発表

1 . 論文発表

1) 蜂須賀暁子：食品中放射性物質の分析と検査 .食品衛生雑誌 ,54(2) ,102-10 , 2013

2 . 学会発表

1) 蜂須賀暁子、鍋師裕美、堤智昭、中村里香、手島玲子、松田りえ子：食品中放射能スクリーニング検査の性能要件と測定機器について . 第 50 回全国衛生科学技術協議会年会 (2013.11)

F . 知的財産権の出願・登録状況

1 . 特許取得

なし .

2 . 実用新案登録

なし

3 . その他

なし

表1 試料高さの読み取り誤差による放射能濃度算出誤差

	高さ (cm)		ピーク効率 (%)		放射能濃度算出における誤差 (%)
	真の値	読取り値	真の値	読取り値	
高さ 0.9cm を 1.0cm と読み取って計算した場合	0.9	1.0	3.88	3.79	2.24
高さ 1.1cm を 1.0cm と読み取って計算した場合	1.1	1.0	3.71	3.79	-2.15
高さ 4.9cm を 5.0cm と読み取って計算した場合	4.9	5.0	2.04	2.02	1.18
高さ 5.1cm を 5.0cm と読み取って計算した場合	5.1	5.0	2.00	2.02	-1.15

表2 計数の統計による不確かさが 10%のときの相対拡張不確かさ

計数の統計による不確かさ (%)	それ以外の要因による不確かさ (%)	相対合成不確かさ (%)	相対拡張不確かさ (%)
10	2	10.2	20.4
10	3	10.4	20.9
10	4	10.8	21.5
10	5	11.2	22.4
10	6	11.7	23.3
10	7	12.2	24.4
10	8	12.8	25.6
10	9	13.5	26.9
10	10	14.1	28.3
10	11	14.9	29.7
10	12	15.6	31.2
10	13	16.4	32.8
10	14	17.2	34.4
10	15	18.0	36.1

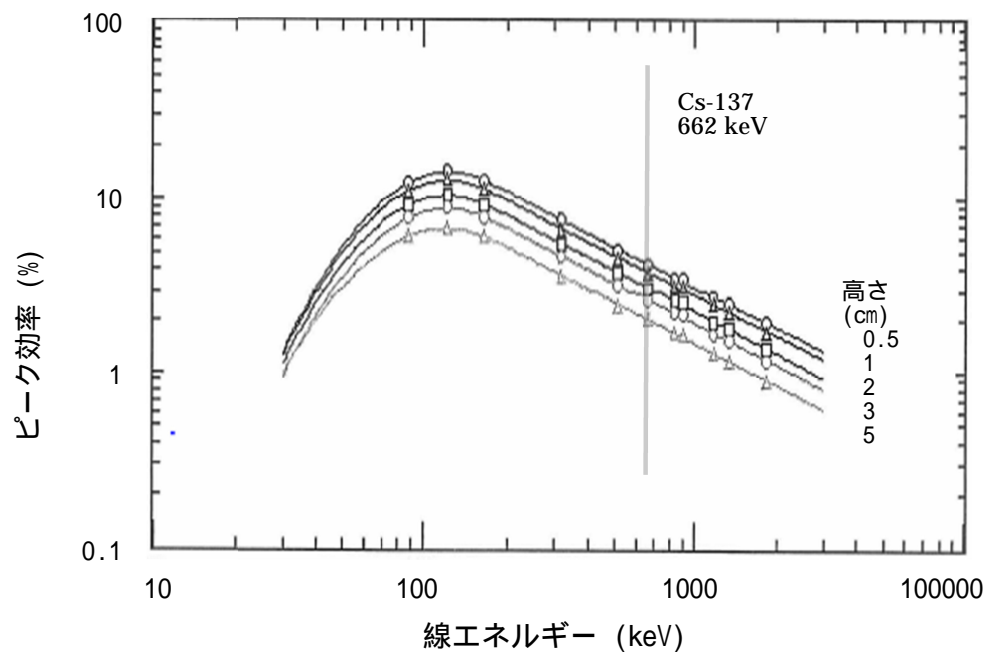


図1 U8 容器の異なる試料高さにおけるピーク効率曲線

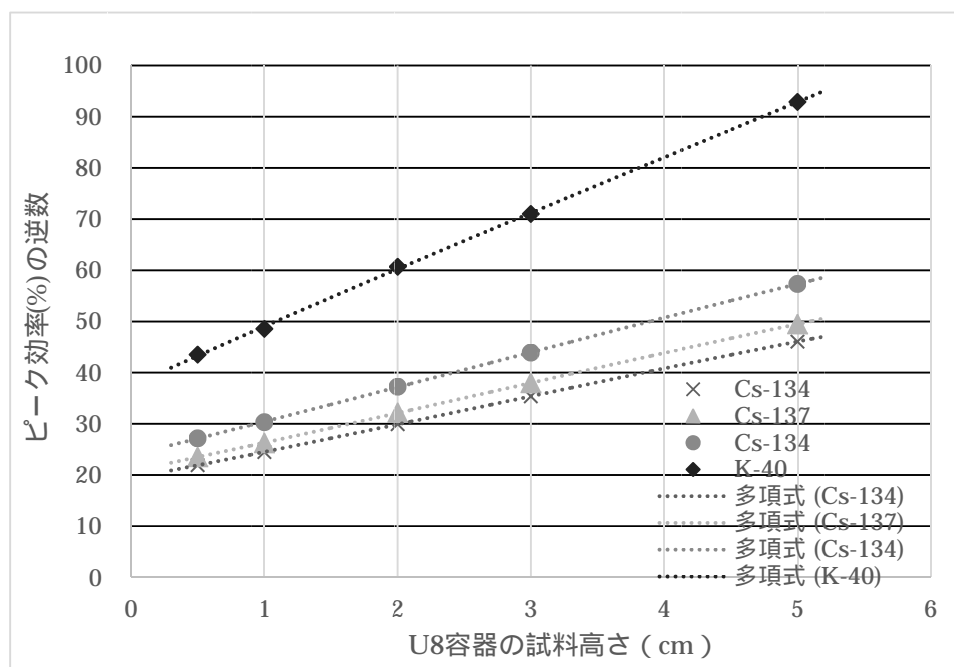


図2 U8 容器の試料高さとピーク効率の関係

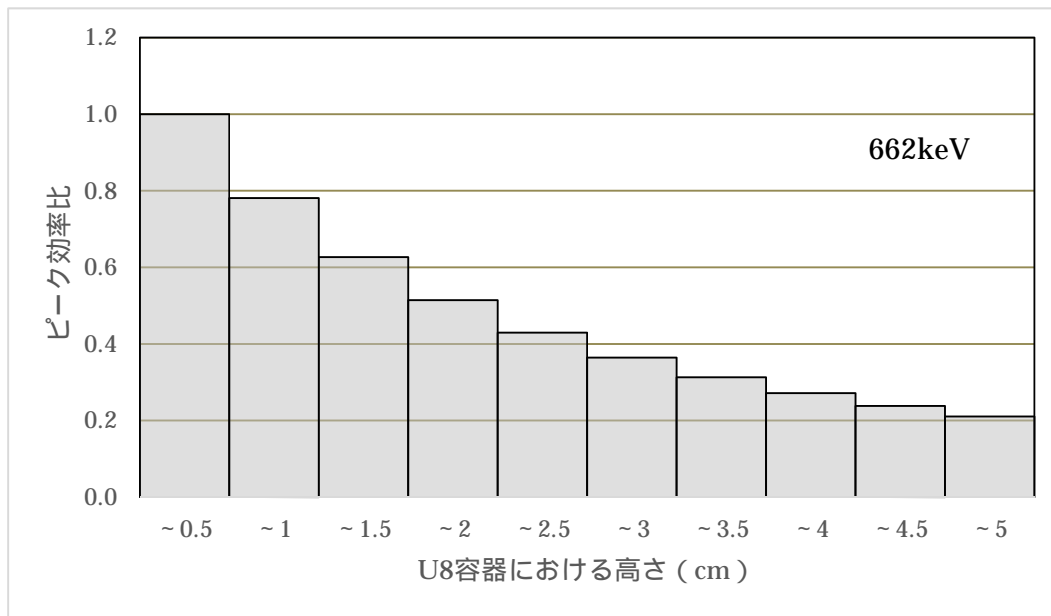


図3 U8 容器における試料位置とピーク効率の変化

高さ0 から 0.5cm を 1 とした場合の、0.5cm 刻みの高さにおける相対ピーク効率

