

**. 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 26 年度厚生労働科学研究費補助金 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が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、その中には放射能測定特有の要因も含まれる。そこで、昨年度は基本となる放射能測定のモデル式を示し、不確かさの要因を抽出した。本年度は抽出した不確かさの評価及び合成について検討を行った。また、現行の食品中放射能検査の精度において重要なパラメータであり、放射能測定に特異な事項である計数誤差の標準偏差について、一般科学機器分析と比較して検討を行った。その結果、不確かさの合成においては、試料の計数値及びピーク効率に起因する不確かさの寄与が大きいと予想された。また、放射能測定の計数誤差の標準偏差と、一般的な科学機器分析の測定のばらつきの標準偏差を混同し、検出限界における標準偏差を高濃度側で用いた場合は、精度の低下を招くことを示した。

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 曾我 慶介 国立医薬品食品衛生研究所生化学部

## A . 研究目的

### 1 . 目的

法に基づく検査は常に同じ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では、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から、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、まず検査の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」と解釈されている。この不確かさの推定法として、GUMでは、測定モデル式の作成、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、放射能分析の不確かさを評価するにあたり、昨年度はモデル式を示し、不確かさの要因を抽出した。本年度はそれらの不確かさの要因の評価と合成について検討を行った。また、現行の食品中放射能検査の精度評価において重要なパラメータであり、放射能測定に特異な事項である計数誤差の標準偏差について、一般科学機器分析における測定の標準偏差と比較し、これらを混同した場合の検査制度への影響を検討した。

## B. 方法

放射能測定モデル式は、IAEA の放

射能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。なお、本報告書で扱う放射能測定は、特に断らない限り Ge 半導体検出器を用いた食品中放射性物質検査通知法 (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)を指すものとする。

### 1) 測定モデル式

食品中放射能検査で求めるものは重量あたりの放射能濃度(C:Bq/kg)である。しかし、放射能測定での基本は、校正に用いる標準体積線源の体積(V:L)であるため、体積が含まれる式を先に示し、次に重量あたりに整理したモデル式を示す(式1)。

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

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

式1

C: 放射能濃度 (Bq/kg)

$N_n$ : 正味計数値 (カウント)

$\varepsilon$ : ピーク効率

V: 試料体積 (L)

$\gamma$ :  $\gamma$ 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  $\gamma$  線の同時計数補正係数

$$N_n = N_s - N_b \quad \text{式 3}$$

$N_n$  : 正味計数値

$N_s$  : 試料の全計数値

$N_b$  : バックグラウンドの計数値

## C . 結果及び考察

### 1 ) 不確かさの要因

式 1 の各項目に起因する不確かさを各々  $u$  で表すと、放射能測定の不確かさは式 2 で表される。

$$u = (u_{N_n}^2 + u_{\epsilon}^2 + u_{\gamma}^2 + u_t^2 + u_m^2 + u_{k1}^2 + u_{k2}^2 + u_{k3}^2 + u_{k4}^2 + u_{k5}^2)^{1/2} \quad \text{式 2}$$

各項目は以下のようになる。

$u_{N_n}$  : 試料の正味計数値に伴う不確かさ (計数面積 : 計数誤差)

この項目には、スペクトルピークの計数面積算定により計数誤差の標準偏差を有する要因と、試料の形状である幾何学的条件 (ジオメトリー) 及び試料の均質性に起因する要因があり、分けて評価する。

試料の放射能測定で得られる計数値 (計数面積) からバックグラウンド計数値 (計数面積) を差し引いた正味計数値に由来するものである。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しており、計数の統計による不確かさ (計数誤差) と呼ばれ、 $\sqrt{N}$  で示される。

正味計数値  $N_n$  は、試料の全計数値  $N_s$  とバックグラウンドの計数値  $N_b$  の差から算出する。

チャンネル幅  $n$  のピーク領域のバックグラウンド計数値は、ピーク領域を低エネルギー側と高エネルギー側に分けて考える。低エネルギー側はピーク領域前のチャンネル幅  $m_L$  の計数値  $N_L$  から、同様に高エネルギー側はピーク領域後のチャンネル幅  $m_H$  の計数値から、算出され次式のように表される。

$$N_b = N_L \times \frac{n}{2m_L} + N_H \times \frac{n}{2m_H} \quad \text{式 4}$$

$n$  : ピーク領域のチャンネル幅

$m_L$  : ピーク領域前の低エネルギー側バックグラウンド領域のチャンネル幅

$m_H$  : ピーク領域後の高エネルギー側バックグラウンド領域のチャンネル幅

$N_L$  : ピーク領域前の低エネルギー側バックグラウンド領域計数値

$N_H$  : ピーク領域後の低エネルギー側バックグラウンド領域計数値

$N_n$  : ピーク領域の正味計数値

$N_s$  : 試料の全計数値

式 3 と式 4 より

$$N_n = N_s - N_b = (N_n + N_b) - (N_L \times \frac{n}{2m_L} + N_H \times \frac{n}{2m_H}) \quad \text{式 5}$$

よって、式 5 の各項目の不確かさの二乗和を用いて、計数面積の不確かさは式 6 のように合成される。

$$u_{N_n} = \sqrt{N_n + N_b + N_L \times \left(\frac{n}{2m_L}\right)^2 + N_H \times \left(\frac{n}{2m_H}\right)^2}$$

$$= \sqrt{N_n + N_L \frac{n}{2m_L} + N_H \frac{n}{2m_H} + N_L \left(\frac{n}{2m_L}\right)^2 + N_H \left(\frac{n}{2m_H}\right)^2}$$

式 6

$m_L$  と  $m_H$  が等しく  $m$  である場合は、式 6 は以下のように簡略化される。

$$u_{N_n} = \sqrt{N_n + \frac{n}{2m}(N_L + N_H)\left(1 + \frac{n}{2m}\right)}$$

式 7

この式より、正味計数値の計数面積に伴う不確かさは、正味計数値  $N_n$ 、バックグラウンドの計数値  $\frac{n}{2m}(N_L + N_H)$  の増加により、増加することが読み取れる。ピーク領域のチャンネル幅  $n$  は小さく、ピーク領域前後のバックグラウンド領域のチャンネル幅  $m$  は大きい方が不確かさは小さくなるが、バックグラウンド領域のチャンネル幅を広くとり過ぎると他のピーク計数などバックグラウンド以外の要因が加わりやすくなるため、ピーク領域前後のスペクトル形状を確認し、通常は数チャンネルが用いられる。

仮に正味計数値  $N_n$  を 200、バックグラウンドの計数値  $\frac{n}{2m}(N_L + N_H)$  を 20、 $\frac{n}{2m}$  を 0.8 とすると、不確かさ  $u_{N_n}$  は 15.3 となり、相対標準不確かさは 7.7% となる。チャンネル数については同じ条件で、計数時間を 2 倍及び 0.5 倍にし、計数正味計数値及びバックグラウンド計数値を 2 倍及び 0.5 倍としたときの標準不確かさは各々 21.7 及び 10.8、相対標準不確かさは

5.4% 及び 10.9% になる。つまり、測定時間を長くして計数値を大きくすると相対標準不確かさは小さくなり、測定時間を短くして計数値を小さくすると相対標準不確かさは大きくなる。

#### $u_{Nn2}$ : 試料の正味計数値に伴う不確かさ (ジオメトリー、均質性)

計数値に影響するものとして、幾何学的条件 (ジオメトリー) 及び試料の均質性に起因する不確かさがある。

試料中の放射性物質から放出される放射線は、検出器の位置により検出される確率 (効率) が変化する。つまり、放射能測定では、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わる。測定で得られる計数値は、標準体積線源から得たピーク効率を用いて放射能濃度に換算されるため、測定試料と標準体積線源の形状は同じにし、2 者間のピーク効率の差異を小さくするのが原則である。この試料形状の差異は、不確かさの因子となり、また、測定時の試料容器の置き位置もジオメトリーに関連するため、不確かさの一因となる。

試料の均質性は、放射性物質の測定容器内の存在位置がジオメトリーに関係するだけでなく、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。

充填高さなどの試料の形状、空壁も含めた試料の不均質性、検出器と試料容器の位置などによる相対不確かさは、試料

の充填のしやすさ、均質性の保ちやすさ、容器の形状などに依存するが、注意を払っても 1-2%は存在すると見積もられる。U-8 容器の試料高さによる不確かさについては平成 25 年度の報告書に記載したとおり、1mm の不確かさは 1~2%の相対不確かさを生じる。

#### $u_\epsilon$ : ピーク効率に伴う不確かさ

ピーク効率は、ピーク計数値と放出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校正用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、多核種由来のエネルギーが異なる複数ピーク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に起因する線源の放射能の不確かさ、その体積の不確かさ、並びにその測定に関する計数値の不確かさ、ガンマ線放出割合の不確かさ、各種補正の不確かさが挙げられる。後者のフィッティングを用いる方法では、フィッティングの不確かさも加わることになる。

ガンマ線の標準体積線源の不確かさは通常最低 2%以上であり、体積の不確かさも測定容器形状に依存して存在する。ピーク効率を算定するための標準体積線源測定の計数値の不確かさは通常 1%以

下となるように 10000 カウント以上を測定する。校正に使用される標準体積線源に含まれる核種はデータベースが整備されていることから、 $\gamma$  線放出割合、減衰補正に用いる半減期、同時計数補正などの不確かさは、通常、無視できる程度に小さいと予想される。

#### $u_V$ : 試料体積 (L) の不確かさ

試料容器に詰められた試料体積であり、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って算出することができる。現在の食品検査の場合は、濃度は重量あたりで算出するため、式 1 から明らかのように、体積を比重により重量に換算を行うことから体積そのものは相殺される。従って、試料容量の不確かさは、直接重量濃度に影響しないが、ジオメトリーの変化による計数効率の変化により、間接的に放射能濃度に影響を与える。

#### $u_\gamma$ : $\gamma$ 線放出比に伴う不確かさ

測定核種の注目している  $\gamma$  線ピークの放出比に関する不確かさであり、Cs-134、Cs-137 においては物理学データが強固なため非常に小さいと予想される。

#### $u_t$ : 計数時間に伴う不確かさ

測定時間に関する不確かさであり、Cs-134、Cs-137 の検査では、数十分から 1 時間程度の測定時間が設定されていると思われることから、相対的に小さいと予想される。

#### $u_m$ : 試料重量に伴う不確かさ

食品中放射能検査においては、重量濃度で示されるため、試料重量測定に伴う不確かさであり、重量測定の不確かさと天秤の不確かさが含まれる。食品検査では、100 g から 2 kg 程度までの試料が用いられている場合が多いと考えられ、これらに起因する不確かさは相対的に小さいと予想される。

$u_{k1}$  : 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に伴う不確かさ

$u_{k2}$  : 測定中の測定核種の減衰補正係数に伴う不確かさ

放射線測定は測定核種固有の半減期に従って減衰するため、測定採取時を起点に減衰補正をするのが一般的であり、試料採取から測定開始までの時間及び測定中の減衰補正が必要に応じて用いられる。半減期が年単位であり物理学データが確固としている Cs-134、Cs-137 の測定においては、これらに起因する不確かさは相対的に小さいと予想される。

$u_{k3}$  : 自己吸収補正係数に伴う不確かさ

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。Cs-134、Cs-137 の測定は、主に 605、796 及び 662 keV の透過性に優れた光子エネルギーが利用されていること、また、食品検体は、軽元素を主体としたマトリックスであり、乾物等特殊な測定試料以外は水、あるいは標準線源に用いられているアルミナ素材のマトリックスと自己吸

収において、大きな差異はない予想され、これらに付随する不確かさは相対的に小さいと考えられる。

$u_{k4}$  : 偶発同時計数補正係数に伴う不確かさ

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、合計エネルギーの光子として測定され、注目しているピークエネルギーの計数は減少するため、その補正に伴う不確かさである。補正係数は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この補正に伴う不確かさは通常無視できる程度に小さいと考えられる。

$u_{k5}$  : カスケード  $\gamma$  線の同時計数補正係数に伴う不確かさ

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り、一方、本項目は測定核種が連続して壊変し、複数の  $\gamma$  線を放出する場合に光子が合算されて計測される計数の損失についての補正である。よって、連続して壊変する核種において問題となるもので、Cs-137 は該当せず、Cs-134 が該当し、その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。しかし、Cs-134 であっても、Cs-134 の標準線源を用いてピーク効率を求めた場合は、補正の必要はない。食品検査では、Cs-134 のピーク効率をフィッティングから求めた場合のみ該当するが、Ge 半導体検出器に付属の市販解析ソフトを用いていれば、これに伴う不確かさは相対的に小さいと

予想される。

## 2) 相対合成標準不確かさ

式2の個々の不確かさをまとめると、一般的な食品試料で注意深く試料調製及び測定を行った場合、相対標準不確かさが1%以上を与える可能性のあるものは、試料の正味計数値及びピーク効率に伴う不確かさと予想される。各不確かさの要因と想定される相対標準不確かさ及びそれらから算出される相対合成標準不確かさ、相対拡張不確かさを表1に示す。

試料の正味計数値のピーク計数面積に伴う不確かさ(計数誤差)の寄与が大きいため、精度を上げるためには、この値を小さくすることが効果的である。そのためには測定時間を長くする、あるいは試料量を増やすなどが考えられるが、検査時間、試料量、作業量、経費などの検査効率は低下する。よって、検査効率と、これらと相反する検査に必要な精度を評価して、希望する精度を担保できる測定条件を設定する必要がある。

幾何学的条件であるジオメトリーに由来する不確かさは、試料位置は注意できる範囲では大きな因子とされないと考えられ、主に試料高さを想定した。昨年度の検討によれば、U-8容器の高さ1mmの読取り誤差は計数値の相対誤差の1-2%に相当した。マリネリ容器2Lでは試料充填高さ付近の1mmは試料体積の1%に相当することを考慮すると、液体試料以外では、試料高さにより1%以上の不確かさを生じる可能性が高いと予想される。

試料の均質性に起因する不確かさは、

食品試料に大きく依存する。均質な液体試料では不確かさは小さくなるが、細切、すりおろしなどの前処理で均質性を保てない試料の場合は、ここで示した値より大きくなる可能性も考えられる。

ピーク効率に伴う不確かさでは、標準体積線源の放射能に伴う不確かさが、比較的大きくなった。この値は、使用している標準線源の校正証明書に記載されているものであり、核種にもよるが、最低2-3%の相対標準不確かさを有する。

ピーク効率算定時の標準体積線源のピーク計数面積に伴う不確かさ(計数誤差)では、通常10000カウント以上(相対標準不確かさ約1%)の測定を行うことから、その値を用いて評価した。

標準体積線源のジオメトリーに由来する不確かさは、試料の測定における条件と同レベルとして評価した。

ピーク効率曲線のフィッティングに伴う不確かさは、多核種混合標準体積線源を用いた場合に考慮されるものであり、使用する混合線源の核種の物理的パラメータ、放射エネルギー、コンプトン作用などによる核種間での測定干渉など、関与する条件が複雑であり、一義的に評価することはできない。同種の多核種標準線源を複数個用いて、繰り返し校正を行うことによりピーク効率曲線の不確かさを実験的に測定することは可能と考えられるが、汎用性はない。放射性セシウムの主な測定領域である600-800 keVにおいては、ピーク効率曲線は直線性を示し比較的安定していること、市販の9核種混合核種標準体積線源での各ピーク効率のフィッ



テイニング曲線からの残差などから、約2%程度の不確かさを想定した。

これらを合成すると、正味計数値に伴う不確かさは5.2-10.4%、ピーク効率に伴う不確かさは3.5-3.9%、この2つの要因を合わせた相対合成標準不確かさは6.3-11.1%、それから導き出される相対拡張不確かさ(k=2)は12.5-22.2%となった。この表から明らかなように、試料のピーク計数面積に伴う不確かさ(計数誤差)の寄与が大きい。この値を小さくするには測定時間を長くする、あるいは試料量を増やすなどが考えられるが、検査時間、試料量、作業量、経費などの検査効率は低下する。よって、検査効率と、これらと相反する検査に必要な精度を評価して、希望する精度を担保できる測定条件を設定する必要がある。

### 3) 検出限界と定量下限

食品中の成分や有害物質の分析においては、分離過程である各種クロマトグラフィと検出過程である吸光度など各種機器分析の組み合わせが多用されている。ここではこれらを総称して便宜上「HPLC測定」と表記することにする。このHPLC測定と放射能測定では、測定原理の違いに由来し、検出限界、定量限界の考え方、算定の方法が異なる。

一般化学測定においては、ブランク試料の測定値の標準偏差 $\sigma$ をもって定量限界を求めることがある。その中でもHPLC測定においては、ブランク試料の測定値の代わりにノイズ・レベルを用いて標準偏差を算出することが一般的に行

われている。これは、測定値の標準偏差は測定条件が一定であれば試料濃度に依存しないことに基づいている。これが大きな特徴である。また、検出限界、定量下限には多種の考え方があるものの、この標準偏差 $\sigma$ の3倍をもって検出限界とし、10倍をもって定量下限とすることが汎用されている。この場合、測定値の標準偏差 $\sigma$ は濃度に依存しないことから、定量下限 $10\sigma$ を与える試料濃度は、検出限界 $3\sigma$ を与える濃度の3.3倍の関係が維持される。

一方、放射能測定においては、一般化学分析測定における標準偏差とは全く異なるばらつきに由来する標準偏差を用いて、検出限界を定めている。根本的な差異は、放射能測定の観察事象である核壊変が確率事象によることにあり、そのため、その観測値である計数値が、統計による不確かさ(計数誤差)を伴うことによる。すなわち、試料の放射能測定における計数値 $N$ 、計数率 $n$ とその計数誤差の標準偏差 $\sigma$ の関係は、以下ようになる。(式の詳細は事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法の一部改正について、平成24年3月1日」参照)

$$\sigma = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} = \sqrt{\frac{n_s}{t_s} + \frac{n_b}{t_b}} \quad \text{式 8}$$

$N_s, n_s$  : 試料の計数および計数率

$\sigma$  : 試料の計数誤差の標準偏差

$N_b, n_b$  : バックグラウンドの計数値及び計数率

$t_s$  : 試料の測定時間

$t_b$  : バックグラウンドの測定時間

この式の表すところは、放射能測定の計数誤差の標準偏差は、試料及びバックグラウンドの計数率及びそれらの測定時間に依存するということである。試料及びバックグラウンドの測定時間が一定であっても、試料及びバックグラウンドの計数率の増加に伴い、計数誤差の標準偏差が増加することが示されている。また、食品中の放射性物質の測定で一般的に用いられている Ge 半導体検出器によるスペクトロメトリーでは、試料ごとにバックグラウンド計数値は異なるため、バックグラウンドの計数率と試料の計数率の間には定まった関係はなく、各々独立に動く。

試料の正味計数率  $n_n$  が計数誤差  $\sigma$  の  $k$  倍であるとき、試料の計数率は次式のように表される。

$$n_n = n_s - n_b = k\sigma \quad \text{式 9}$$

$n_n$  : 試料の正味計数率

式 8 及び式 9 を  $n_s$  について解くと式 10 が得られる。

$$n_s = \frac{k^2}{2t_s} + \frac{k}{2} \sqrt{\frac{k^2}{t_s^2} + 4n_b \left( \frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)} \quad \text{式 10}$$

放射能分析における検出限界にも、一般化学分析同様、分析の目的により多様な考え方があり、計数誤差  $\sigma$  を用いて  $1.645\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$ 、 $3.29\sigma$  など定義される。現在の食品検査においては  $3\sigma$  が採用さ

れている。放射能測定は、前述の HPLC 測定とは測定の原理そのものが異なるため、測定のばらつきの標準偏差の意味が異なる。そのため、放射能分析では検出限界という概念はあるが、定量限界という概念はなく、検出限界以上の濃度であれば、その計数誤差の標準偏差を併記して数値化するのが慣例である。なぜならば、HPLC 測定における測定の標準偏差と異なり、放射能測定の計数誤差による標準偏差は測定濃度に依存するだけでなく、測定毎に異なるバックグラウンド計数値も関与するからである。つまり、計数誤差の標準偏差は、例えば放射能濃度が同じでも試料ごとに異なる値をとる。そのため、濃度だけではそのばらつきを決定することができないため、測定の精度を表すためには、測定濃度とそのときの計数誤差を併記する必要がある。このことは、前述した HPLC 測定において、検出限界  $3\sigma$  の 3.3 倍が定量下限  $10\sigma$  になる関係が、放射能測定では全く維持されないことを示している。放射能測定では、定量下限の概念はないが、HPLC 測定との対比のために以下、 $3\sigma$  と  $10\sigma$  を与える濃度の比について記載する。

Ge 半導体検出器での測定を想定し、 $t_s = t_b$  とする。 $3\sigma$  となる計数率を  $n_3$ 、そのときのバックグラウンド計数率を  $n_{b3}$ 、そのときの計数時間を  $t$  とする。また、 $10\sigma$  となる計数率を  $n_{10}$ 、そのときのバックグラウンド計数率を  $n_{b10}$ 、そのときの計数時間も  $3$  のときと同じ  $t$  であると仮定する。式 10 の  $k$  に  $3$  および  $10$  を代入すると、以下ようになる。

$$n_3 = \frac{9}{2t} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{9}{t^2} + \frac{8n_{b3}}{t}} \quad \text{式 11}$$

$$n_{10} = \frac{100}{2t} + \frac{10}{2} \sqrt{\frac{100}{t^2} + \frac{8n_{b10}}{t}} \quad \text{式 12}$$

3 $\sigma$  を与える濃度を  $C_3$ 、10 $\sigma$  を与える濃度を  $C_{10}$  とすると、式 1 から放射能濃度と計数率  $N/t$  は比例関係にあることから  $C_{10}$  の  $C_3$  に対する比は以下ようになる。

$$\frac{C_{10}}{C_3} = \frac{n_{10}}{n_3} = \frac{\frac{100}{2t} + \frac{10}{2} \sqrt{\frac{100}{t^2} + \frac{8n_{b10}}{t}}}{\frac{9}{2t} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{9}{t^2} + \frac{8n_{b3}}{t}}} \quad \text{式 13}$$

$n_b$  がとる値はゼロ以上である。そこで、 $n_{b3}$ 、 $n_{b10}$  がともにゼロの場合と、 $n_{b3}$ 、 $n_{b10}$  がともに  $\frac{100}{2t}$  及び  $\frac{100}{t^2}$  に比べて非常に大きく、ほぼ同じ大きさの場合の 2 通りを考える。

$n_{b3} = n_{b10} = 0$  の場合  
式 10 は以下ようになる。

$$\frac{C_{10}}{C_3} = \frac{n_{10}}{n_3} = \frac{\frac{100}{2t} + \frac{10}{2} \sqrt{\frac{100}{t^2}}}{\frac{9}{2t} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{9}{t^2}}} = \frac{200}{18} = 11.1 \quad \text{式 14}$$

$n_{b3} \approx n_{b10} \gg \frac{100}{t}$  の場合

式 10 は以下ようになる。

$$\frac{C_{10}}{C_3} = \frac{n_{10}}{n_3} \approx \frac{10 \sqrt{8n_{b10}}}{3 \sqrt{8n_{b3}}} \approx \frac{10}{3} = 3.3 \quad \text{式 15}$$

これらのことは、測定ピークの強度のみが異なりバックグラウンド計数率が同じような系列 ( $n_{b3} \approx n_{b10}$ ) の試料の放射能測定において、10 と 3 を与える濃度の比は、3.3 から 11.1 倍の間の値をとることを示している。 の場合は、試料濃度に依存して計数誤差の標準偏差の変動が最も大きい場合である。逆に の場合は、バックグラウンド計数率が非常に大きく、近似的に試料濃度に依存せずに、ほぼ計数誤差の標準偏差が一定となる場合である。実際の測定ではこの 2 つの場合の間の値をとる。 の場合は、前述した HPLC 測定における定量下限 10 の検出限界 3 に対する比 3.3 と同じになる。

高感度測定を行う場合には、例えば 3 を与える式 11 から明らかなように、 $n_3$  を小さくするために測定時間を長くし、 $n_b$  を小さくすることになる。よって、高感度測定ほど の場合に近づき、計数誤差の標準偏差の変動が測定核種濃度に依存して大きくなる。

ここで試算したものは、 $n_{b3}$  と  $n_{b10}$  が近似している試料系列条件であり、個々の測定ごとに著しく異なる値を取る場合には、これらの比率はあてはまらない。

我が国における食品中放射能検査は、福島第一原子力発電所事故以前は一部の輸入食品のみが検査対象であったため、

経験者が非常に少ない状態であった。一方、HPLC 測定は検査、測定機関において汎用的手法であることから、精通者が多数存在していた。両測定において、検出限界の定義は一見同じ標準偏差を用いることから、HPLC 測定における測定値の標準偏差と放射能測定における計数誤差の標準偏差を混同し、放射能測定に HPLC 測定の手法をそのまま持ち込む測定者も散見される。つまり、HPLC 測定のノイズ・レベルによって測定の標準偏差の算出すること、その標準偏差を試料の標準偏差に流用すること、及び測定の検出限界 3 を与える濃度の 3.3 倍をもって定量限界 10 の濃度とすることなどである。これらがいずれも誤用であることは前述した通りである。

#### 4) 計数誤差による標準偏差と検査の精度について

放射能測定における計数誤差の標準偏差は、試料濃度に依存して増加するため、検出限界 3 の値をもって、高濃度試料の測定の標準偏差として用いた場合は、標準偏差を低く見積もることになり、測定の精度を実際よりも高く算出することになる。検査法通知には基準値付近の判定において精度が規定されており、「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、 $X/\sigma X$  が 10 以上であることを確認する」とある。

なお、検査法通知における記号は以下の通りである。

X134 : Cs-134 の測定結果 (Bq/kg)

X137 : Cs-137 の測定結果 (Bq/kg)

X: 放射性セシウム濃度 ( $X_{134} + X_{137}$ ) (Bq/kg)

$\sigma_{134}$  : X134 に伴う計数誤差による標準偏差

$\sigma_{137}$  : X137 に伴う計数誤差による標準偏差

$\sigma X$  : X に伴う計数誤差による標準偏差

$$X = \sqrt{134^2 + 137^2}$$

推定値

この検査法に書かれている作業において、誤って過小評価した標準偏差  $\sigma X$  を用いることは、 $X/\sigma X$  を過大評価することになり、検査の精度不足を生じさせる可能性があるため、検査の信頼性確保において問題となる。例えば、最も極端なバックグラウンドがゼロの場合を考えると、 $3\sigma$  を与える濃度の 3.3 倍では  $5.5\sigma$  となる。HPLC 測定と同じ  $10\sigma$  (相対標準偏差 10%) を期待していても  $5.5\sigma$  (相対標準偏差 18%) に過ぎず、 $10\sigma$  とするにはさらに 3.3 倍の計数値を必要とする。

なお、放射能測定では、検出限界以上の濃度であれば、その計数誤差の標準偏差を併記して数値化するのが慣例であると前述したが、現在の食品中放射能検査結果は、測定値から算出された濃度のみが報告されており、計数誤差の標準偏差は併記していない。それは、上記のように、基準値の 75% から 125% の範囲において測定の精度の下限が明記されているからである。それ以外の範囲では、検査法要求項目である検出限界の測定条件が守られていれば判定結果に影響を及ぼさないため、追加の確認要求項目は示されていないと考えられる。

## D . 結論

検査の分析値には一定の品質が要求され、分析値の品質保証においては、不確かさの推定値がパラメータとして一般に用いられる。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。本年度は不確かさの要因の評価及び合成について検討を行った。また、現行の食品中放射能検査の精度において重要なパラメータであり、放射能測定に特異な事項である計数誤差の標準偏差について、HPLC に代表される一般科学機器分析と比較して検討を行った。その結果、不確かさの合成においては、試料計数値及びピーク効率に起因する不確かさの寄与が大きいと予想され、特に試料計数値の計数誤差が支配的であることを示した。また、放射能測定における計数誤差の標準偏差と、一般的な科学機器分析の測定のばらつきの標準偏差を混同し、検出限界における標準偏差を高濃度側で用いた場合は、精度の低下を招くことを示した。

検出限界の検討においては放射能分析と一般化学分析の違いを強調したが、主要因となるばらつきの標準偏差の由来が異なるだけで、基本的な考え方は同じである。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評価すること、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  
なし
- 2 . 学会発表
  - 1 ) 蜂須賀暁子、植草義徳、鍋師裕美、堤智昭、松田りえ子、最上知子：放射能測定における不確かさ - 試料形状 . 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)
- 3 . 単行本
  - 1 ) 松田りえ子、蜂須賀暁子：放射性物質測定値の統計学的特徴と食品中のセシウム検査 . 公益社団法人日本食品衛生協会 (2014)

## 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 Ge半導体検出器を用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーにおける測定結果の不確かさの推定評価値

不確かさの要因		想定値	相対標準不確かさ	相対合成標準不確かさ	備考
正味計数値に伴う不確かさ	ピーク計数面積に伴う不確かさ		約 5-10%	5.5-11.0%	検査法では基準値の75%から125%の範囲で相対標準不確かさ10%以下を要求しているため
	ジオメトリーに起因する不確かさ	試料高さ $\pm 1\text{mm}$	約 1-2%		25年度の報告書参照
	試料の均質性に起因する不確かさ		約 1-2%		試料によって変動する。ここではジオメトリーと同程度と仮定する。
ピーク効率に伴う不確かさ	標準体積線源の放射能の不確かさ	市販標準物質	約 2-3%	3.6-5.5%	校正証明書による。
	ピーク計数面積に伴う不確かさ	10000 カウント	約 1%		
	ジオメトリーに起因する不確かさ	試料高さ $\pm 1\text{mm}$	約 1-2%		25年度の報告書参照
	ピーク効率曲線のフィッティングに伴う不確かさ	多核種標準体積線源によるフィッティング	約 2%		測定物質でピーク効率を算定する場合は考慮しない。
		相対合成標準不確かさ		6.6-12.2%	
		相対拡張不確かさ (k=2)		13.1-24.5%	

