

. 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

曾我 慶介

平成 27 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生化学部第一室長
研究分担者 曾我 慶介 国立医薬品食品衛生研究所生化学部研究員

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一般にパラメータとして用いられる不確かさについて、平成 25 年度は計数の統計による誤差を中心に、平成 26 年度は測定操作全体について検討した。その結果、試料の計数値及びピーク計数効率に起因する不確かさの寄与が大きいことが予想された。平成 27 年度は、測定値の偏りを生じさせる因子として、試料と検出器の幾何学的位置関係であるジオメトリーを取り上げた。ジオメトリーは、計数の統計による誤差と同様に放射能測定に特有の因子である。放射性セシウムの汚染試料を用いて、空隙率や空隙部位を変えて測定試料を充填し、それらが測定結果に及ぼす影響を検討した。その結果、測定容器内の計数効率が高い部位に空隙がある場合は、測定結果は小さくなり、放射能濃度は低く算出され、逆に計数効率が低い部位に空隙がある場合は、高く算出されることを示した。また、一般的な科学機器分析と同様に、放射能濃度においても測定値は試料重量で除されることにより補正されることを期待して、ジオメトリーを無視して試料量を規定量以上に充填した場合は、算出される重量あたりの放射能濃度が減少することを示した。

放射能検査においても他の検査と同様に、全操作の不確かさ及び偏りを生じさせる要因を推定し、各操作及び各要因の最終結果に与える影響の大きさを理解し、評価していることが、分析値の品質を保証する上で重要と考えられる。

A . 研究目的

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。

当研究課題においては、平成 24 年度は検査において重要な役割を担っているスクリーニング測定機器について、検査対応状況を販売者に面接調査した。平成 25 年度は、一般に分析値の品質評価で用いられる測定の不確かさにつき、放射能測定特有の因子である計数の統計による不確かさ（いわゆる計数誤差）を取り上げ

て検討した。測定の不確かさは、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」とされる。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、測定の結果に附随するパラメータ」と解釈されている。平成 26 年は前年に引き続き測定の不確かさについて、測定法全体での検討及び評価を行った。特に放射能測定特有の因子について、一般の化学分析との相違を含めて比較検討した。

平成 27 年度は、測定値の評価において、不確かさとともに重要な要因である測定値の偏りについて検討した。

放射能測定では、試料に含まれる放射性核種から核壊変により放出される放射線を検出器で測定することにより行われる。よって、放出される放射線の計測される割合、つまり計数効率が、定量にあたっては非常に重要となる。線質によって検出器の種類は異なるが、いずれの線質及び検出器の組み合わせにおいても、計数効率には、測定エネルギーのほかに、試料と検出器の位置関係が大きく関わる。なぜならば、試料中の放射性物質から発せられた放射線が検出器に進入する割合は、検出部までの透過率のほか、検出器に対する試料の位置により変化するからであり、この放射線測定に特徴的な幾何学的な条件はジオメトリーと称される。

試料と検出器の位置関係であるジオメ

トリーには、試料側の要因として、試料の形状及び均質性があり、検出器側の要因としては、ゲルマニウム半導体結晶などの検出器の形状及びその均質性、エンドキャップ等を含む検出器全体や遮蔽体の構造及び素材の均質性等、多くの事柄が関与する。

このように、ジオメトリーは放射能測定固有の計数効率に関与する重要因子であることから、平成 27 年度は、ジオメトリーを取り上げ、測定結果に及ぼす影響を検討した。この影響を、試料量の変化を含む試料形状の違い及び均質性の違いについて、汚染試料を用いて測定し、標準試料で得られた校正値である計数効率と比較することにより検証した。

B . 方法

試料

玄米 300g に、Cs-137 標準溶液 1.75kBq、赤色 3 号 (エリスロシン) 20mg、及び NaN_3 を最終濃度 0.1% で含む 30ml の水溶液を加えて転倒混和した。1 晩吸水させたのち、水溶液を加える前の重量まで、50 で乾燥させたものを 6 ロット作成し、それらを混和したものを測定試料 (汚染玄米試料) として用いた。コントロールには無処置の玄米を用いた。測定試料玄米の比重は 0.9 g/cm^3 とした。

測定

ゲルマニウム半導体検出器付 線スペクトロメータ (Ge 検出器) 及びピーク解析は、Canberra 社製 GC4019 (3 インチ x 3 インチ、相対効率 36% ~ 40%、測定容器ごとに 3 台) 及びガンマエクスプロー

ラー（文部科学省：放射能測定法シリーズ7に準ずる）を使用した。用いた3種類の測定容器、U-8 容器、200ml 円筒容器、1L マリネリを図1に示す。測定時間は、各々の測定容器の規定試料量においてCs-137の662 keVのピーク計数値1万を目安に、U-8 容器 20分、200ml 円筒容器 10分、1L マリネリ容器 5分に設定した。

NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータ（NaI 検出器）は、アロカ社製 AccuFLEX γ 7001（3インチ x 3インチのウェル型）を使用し、測定容器は20 mL 低カリウムガラスバイアルを用い、測定時間を60分とした。試料20本の測定エネルギー540-830 keVの計数値から、コントロール計数値を差し引いた正味計数値を算出し、解析に用いた。

測定容器への充填では、規定量の50%~120%の容量で水平に充填したほか、直径7mmのビーズを用いて測定容器の任意の場所に空隙を作成した。

放射能測定では、各測定容器の規定量における計数効率と測定試料の計数効率との違いが、算出される放射能濃度の違いとなり、その比率は最終報告値である放射能濃度にも保持されることから、規定量における計数率を基準とし、充填の違い等による計数率の相対的な変化を求めた。なお、放射能濃度は計数率に比例するが、一連の実験において測定時間が同じであれば、計数率の変化率と計数値の変化率は同じである。計数値には計数誤差の情報が含まれるが、計数率には含まれないため、測定精度の情報を多くす

る目的で、計数率のほか計数値も比較に用いた。

Ge 検出器では、測定対象として、エネルギーの損失がない全ピークを用いている。例えばCs-137であれば、662keVのガンマ線を測定に用いるが、検出器内で一部エネルギーを欠いたコンプトン散乱線などは定量に用いない。そのため、ピーク計数効率という言葉が使用される。逆に、全ピークの出現しやすさも計数効率に影響することになる。汚染玄米試料は、Cs-137のみで評価していたため、ピーク計数効率を計数効率と一部省略して記載した。

標準体積線源

U-8 容器（ポリプロピレン製）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）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、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%以内となるように上述のGe検出器で測定したデータを用いた。

C. 結果及び考察

1. 試料の均質性

作成した汚染玄米試料の、Ge 検出器による3種の測定容器の各規定量における正味計数値の計数分布の相対標準偏差は、U-8 容器 1.0%、200ml 円筒容器 1.1%、1L マリネリ 0.74%であり、詰め替えて測定したときの正味計数値の測定分布の相

対標準偏差は、U-8 容器 1.0% (n=3)、200ml 円筒容器 0.98% (n=3)、1 L マリネリ 0.42% (n=6)であった。同様に NaI 検出器の 20 mL バイアルにおける正味計数値の計数分布の相対標準偏差は 0.43%、測定分布の相対標準偏差は正味計数値の相対計数誤差は 1.9% (n=20)であった(表 1)。

NaI 検出器の系においては、試料量が少ないことから約 2%の精度と数字が大きくなったが、Ge 検出器の系においてはいずれの測定容器においても約 1%の測定精度であった。

2. Ge 検出器

2.1 試料量 - 90ml U-8 容器

測定容器ごとに試料量及び試料形状の計数値に対する影響を調べた。

90mL U-8 容器は、ほぼ円筒形であり(図 1 A) 試料の高さとその体積はほぼ比例する(図 2 A)。試料量を規定量 90 mL (玄米 81 g) の 60%から 100%に試料高さにより変化させると、試料量の増加に伴い、正味計数値も増加するが、原点を通る比例関係ではなく、試料量の増加に伴い増加率は鈍くなる(図 3 A)。このことは、試料重量あたりの正味計数値で比較すると、試料量の増加に伴い減少していることが明らかである(図 3 B)。その変化率を、試料量が規定量のときを 1 とした相対値で比較すると、規定量より少ない場合は大きくなり、80%で 1.17、60%で 1.30 であった(図 3 C)。このことは、規定量より試料量が少ない場合は、計数効率が增加していることを示している。仮に、規定量のピーク計数効率を用いて、

放射能濃度を算出した場合には、この比率に従って測定算出濃度値が変化し、充填率 80%で濃度が 17%、充填率 60%で濃度 30%増加することを示している。

2.2 試料量 - 200mL 円筒容器

180mL 円筒容器も、U-8 容器と同様とほぼ円筒形であり(図 1 B) 試料の高さとその体積はほぼ比例する(図 2 B)。試料量を規定量 200 mL(玄米 180 g)の 60%から 120%に試料高さにより変化させると、試料量の増加に伴い、正味計数値も増加する(図 4 A)。U-8 と同様に試料重量あたりの正味計数値で比較すると、試料量の増加に伴い減少していることがわかる(図 4 B)。その変化率を、試料量が規定量のときを 1 とした相対値で比較すると、規定量より少ない場合は大きくなり、80%で 1.10、60%で 1.30、50%で 1.43 であり、逆に規定量より多い場合は小さくなり、120%では 0.94 であった(図 4 C)。このことは、図 3 C と同様に、規定量より試料量が少ない場合は計数効率が上昇し、規定量より試料量が多い場合は計数効率が低下していることを示している。仮に、規定量のピーク計数効率を用いて、放射能濃度を算出した場合には、この比率に従って測定算出濃度値が変化し、充填率 80%で濃度が 10%、充填率 60%で濃度 30%増加し、逆に充填率 120%で濃度が 6%減少することを示している。

2.3 試料量 - 1L マリネリ容器

前述の 2 容器と異なり 1L マリネリ容器は Ge 半導体検出器を取り囲む複雑な形状であり(図 1 C) 今回用いた容器で

は試料の高さとその体積は 650 ml を境に 2 相性を示す (図 2 C)。試料量を規定量 1L (玄米 900 g) の 50% から 110% に試料高さを変えることにより変化させると、試料量の増加に伴い、正味計数値も増加する (図 5 A)。しかし、U-8 や 200mL 容器のような単純な形状ではないため、増加曲線はそれらとは異なる。試料重量あたりの正味計数値で比較すると、図 2 C の変曲点である 650mL を境に 2 相性を示し、U-8 や 200mL 容器と異なり、それぞれ極大値を取ることが推定される (図 5 B)。その変化率を、試料量が規定量するときを 1 とした相対値で比較すると、図 5 B と同様に複雑な関係性となっているが、この範囲内では規定量より少ない場合は大きくなり、80% で 1.09、65% で 1.03、60% で 1.08、50% で 1.12 となり、逆に規定量より多い場合は小さくなり、110% では 0.98 であった (図 5 C)。

このことは、U8 (図 3 C) や 200mL 容器 (図 4 C) と同様に、規定量より試料量が少ない場合は計数効率が上昇し、規定量より試料量が多い場合は計数効率が低下することを示しているが、前述の 2 容器と比べると、変化の形状は複雑であり、また変化の割合も少ないことが見て取れる。

2.4 空隙

上記 3 種の測定容器において、規定量に対し、任意の位置にビーズを用いて空隙を数% 作成し放射能を測定した。空隙率によって試料量が異なるため、重量あたりの計数値で比較した (図 6)。規定量充填のときの値を 1 として比較すると、

U-8 容器では、上部に空隙がある場合は、相対値は大きくなり、逆に底部に空隙がある場合は小さくなり、変化率は空隙率に依存して大きくなる傾向が見られた (図 6 A)。200mL 円筒容器でも、同様の結果が得られ、上部に空隙がある場合は、相対値は大きくなり、逆に底部に空隙がある場合は小さくなり、変化率は空隙率に依存して大きくなる傾向が見られた。試料中間に空隙を設けた場合は、上部あるいは底部の空隙のものよりも変化率は小さくなった (図 6 B)。1L マリネリでは、円筒容器と異なり、中部と分類した検出器真上の部分に空隙を作成した場合は、重量あたりの相対計数値は低めになり、上部に空隙を作成した場合は、高めになったが、それらの変化率は、円筒容器に比べて小さく、空隙率との相関も顕著ではなかった (図 6 C)。

2.5 標準高さ試料 - 90mL U-8 容器

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。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、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、試料高さとは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に対

応可能とする手法が一般的に用いられる。その場合の試料高さの不確かさの関係について記載する。

U-8 容器に 0.5、1、2、3、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計数効率曲線を図 7 に示す。

測定するガンマ線エネルギーによってピーク計数効率は異なるが、いずれのエネルギーにおいても、円筒容器では試料高さが小さい、すなわち体積が小さい方が、計数効率が高くなっている。同じデータをエネルギー別に、試料高さに対するピーク計数効率の関係で示したものが図 8 である。縦軸のピーク効率を対数表示からリニア表示に換えているが、0.5 cm 高さで 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、試料体積全体の平均計数効率と捉えることもできる。そこで、円筒容器の 0.5 cm 高さと 5 cm 高さにおける相対計数効率を示したものが図 9 である。高さ 0.5 cm 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。

2.6 計数効率の試料位置による差異 (計数効率の等高線)

前述したように、空隙も含む試料形状による計数効率の差は、検出器に対する試料の位置により生じ、この幾何学的な条件は放射線測定においてジオメトリーと呼ばれる。試料位置に関しては、基本的には検出器に近い位置は立体角が大きくなるため計数効率が高く、遠い位置は立体角が小さくなるため計数効率が低く

なる。

計数効率には様々な因子が関わるが、単純な系として U-8 のような円柱状の試料容器 (半径 R 、高さ h) について、試料位置を幾何学的に解析すると以下のようなになる。測定容器半径 (R 、 r 座標) と高さ (h 、 z 座標) を検出器の中心においたとき、測定容器の底部の中心は、Ge 検出器の上部中央の延長線上にあるが、この位置の座標を $(r, z) = (0, 0)$ としたとき、位置 (r, z) における測定ピークエネルギー (E_i) の計数効率 (ε) は、 $\varepsilon(E_i, r, z)$ と表される。これは、計数効率 ε が、ピークエネルギー E_i と位置 (r, z) に依存することを表している。

このとき、試料全体のピーク計数効率 $V(E_i)$ は下記で表される。

$$V(E_i) = 2 \int_0^h \int_0^R \frac{\varepsilon(E_i, r, z) r}{hR^2} dr dz$$

この式は、測定ピークエネルギー (E_i) の計数効率 (ε) について、試料位置は座標原点 $(0, 0)$ から、半径座標 r は半径 R まで、高さ座標 z は高さ h まで積分し、円柱体積で割って平均化したものである。円柱容器ではなく、マリネリのように複雑な形状の試料容器であっても、測定ピークエネルギーごと、試料容器内の位置ごとの計数効率が既知であれば、均質な試料の計数効率は、理論上は計算で求められることを示している。実際には、Ge 半導体結晶そのものも均質ではなく、結晶以外の多くの要因も関与することから、位置 (r, z) においても方向によって歪みがあるため、非常に複雑な積分になる。

一例として Ge 検出器のある測定エネルギーにおける、試料位置による計数効率の等高線の模式図を図 10 A 及び B に示す。前述したように、測定エネルギーのほか、検出器や遮蔽体の構造及び素材の均質性等が関与するため、このような等高線は機器毎に異なり、同じ機器でも方向によって異なるため、図 10 は模式図の一例である。

図 3 ~ 6 に図示したように、U-8 や 200mL 円筒容器のような、検出器の上部に置く測定容器の場合 (図 10 A) は、検出器から遠ざかるほど計数効率が下がる。よって、試料高さが不足するような計数効率の低いところが空隙となる場合は、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が大きくなり、結果として放射能濃度が大きく計算される。逆に、検出器付近の計数効率の高いところが空隙となる場合は、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が小さくなり、結果として放射能濃度は小さく算出される。一方、規定量より多く充填された場合は、検出器より遠い計数効率の低い部分が増えるため、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が小さくなり、結果として放射能濃度は小さく算出される。

マリネリ容器においても同様のことが言えるが、図 10 A と B を比較すると、B のマリネリ容器内の計数効率の分布の方が、A の円筒容器に比べて、場所による変化が少ない。そのため図 3~5 C あるいは図 6 に示したように 1L マリネリ容器では、試料量あるいは空隙率に対する

重量あたりの計数値の相対変化率が、U-8 や 200mL 円筒容器に比べて小さくなったと考えられる。

図 9 に示したように、U-8 容器においては、試料の高さ位置によって、計数効率が異なる。規定試料量である 5cm 高さにおける計数効率を点線で示したが、図示した 0.5cm ごとの高さの試料の計数効率の平均値と見なすこともでき、この数値よりも大きい部位に空隙を生じた場合は、重量あたりの計数効率が小さくなり、結果として放射能濃度は小さく計算される。逆に規定試料量の計数効率より低い部位に空隙を生じた場合は、重量あたりの計数効率が大きくなり、結果として放射能濃度は大きく算出される。

3. NaI 検出器：20mL バイアル容器

前述までの Ge 検出器と異なり、今回検討した NaI 検出器は、ウェル (井戸) 型であり、測定容器には 20 mL 低カリウムガラスバイアル瓶を用いた (図 1)。試料量が 20mL (玄米 18g 相当) と小さく、縮分のばらつきが生じやすいため、試料の形状による変化を観察するために、20本の平均値を用いた (表 1)。

バイアル瓶は 20 mL までは円筒形であり、試料高さと同体積は比例関係にある。試料量を規定量 20mL (玄米 18g 相当) の 20 本の正味計数率の測定値の分布の相対標準偏差が 2% であるのに対し、正味計数率の計数誤差の相対標準偏差は 0.4% であった。このことは、計数の統計のばらつきに比較して、試料の不均質性が大きく、この測定系では 2% 以下のば

らつきを検出することは困難であることを示しており、実験では 2%以上の充填率の変化を観察した。

規定量 20mL に対し、3 種類の±5%の試料充填法として、下部にビーズを用いて空隙を作成し 95%とした場合、上部に空隙を作成し 95%とした場合、規定量より多く充填し 105%とした場合を比較した。いずれの場合も、試料量が規定量 100%のときと同様に、計数誤差の相対標準偏差は 0.4-0.5%、測定誤差の相対標準偏差は 2%程度であった。試料量が異なるため、試料の重量あたりの正味計数率で比較したところ、3 つの条件で上下に変動した。その変化率を、規定量充填のときを 1 として比較すると、下部空隙 95%充填率では 2%小さくなり、上部空隙 95%充填率では 3%大きくなり、105%充填率では 1%小さくなった。つまり、規定量での計数効率を用いて試料濃度を計算した場合、下部空隙 95%充填率では 2%過小評価、上部空隙 95%充填率では 3%過大評価、105%充填率では 1%過小評価側に偏ることが示された。

試料位置による計数効率の高低は、検出器がウェル型であることから、測定容器の底で高く、測定容器の上部で低くなり、特に測定容器の肩の部分では、検出器の井戸の部分から出るため、急激に小さくなることが予想される。Ge 検出器の円筒容器と同様に、試料高さが不足するような計数効率の低いところが空隙となる場合は、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が大きくなり、結果として放射能濃度が大きく計算され

る。逆に、測定容器下部の検出器中央部分の計数効率の高いところが空隙となる場合は、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が小さくなり、結果として放射能濃度は小さく計算される。一方、規定量より多く充填された場合は、検出器より遠い計数効率の低い部分が増えるため、規定量での計数効率に比較して、重量あたりの計数効率が小さくなり、結果として放射能濃度は小さく算出されることになる。

4. 食品検査に及ぼす影響

放射能以外の有害物質に対する食品検査においては、試料重量あたりの基準値が設定されている場合、測定に用いた試料量の数%の差異が測定値、ひいては判定に偏りを生じさせることは通常は起こらない。食品検査法によっては試料量として 1~10g など幅をもたせているものもある。多くの食品検査法では、測定物質を夾雑物から分離抽出し、必要に応じて化学反応を行い、測定溶液を調製し、機器分析にける手法が用いられている。抽出・反応等の効率が試料量に極端に敏感に影響されない限り、検出された測定量を試料量で除すことによって試料濃度は適正に補正されるため、試料量の多少によって測定値が偏ることはない。強いて言えば、試料量を多めに取ることにより検出信号が増加するため、精度、感度の上昇が見込まれる。

しかし、放射能測定は、上述したように、ジオメトリーと称される試料の形状等が関与する特殊な測定系であり、標準

体積線源との形状、密度等の差が、測定値の偏りを生じさせる。一般の化学分析にならい、測定値は重量補正され、試料は多めに取るほうが精度が良くなると類推し、放射能測定において測定容器に規定量より多く充填した場合は、今回調べた機器では図2～4に示すように、計数効率の低下を招き、結果的に重量あたりの放射能濃度は低く算出され、過小評価することになり、消費者危険率を増大させることとなる。逆に、規定量に達していなかった場合は、放射能濃度は高く算出され、過大評価されることになり、生産者危険率が増加する。また、測定容器内の均質性が保たれていない場合、特に、測定容器内の計数効率の高い場所あるいは低い場所に空隙があった場合、測定値に偏りを生じさせることになる。

この試料の不均質性は、充填の仕方だけでなく、試料そのものの不均質性も影響する。現在では、原子力発電所から放出された放射性セシウムが、経根、経皮吸収等により農作物全体、あるいは食餌により畜産物全体に広がっていると考えられるため、極端に不均質な試料は少ないと考えられるが、環境放出が著しい事故初期において可能性が高いブルームによる局所の付着汚染などでは、極小体積の超高濃度試料が、測定容器のどの位置に存在するかにより、測定値は大きく変化する。図9から分かるように、計数効率の高いところと低いところでは数倍の差が生じる。このような試料の場合、充填し直したり、試料を分割して測定することにより、試料の不均質性の情報を得

ることができる。また、X線フィルムやイメージング機器等で試料を測定することも情報を得るには有効な場合もある。

食品中放射性セシウム検査の通知法に「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9、10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、計数効率が大きいため、その場所の試料の不均質性は、測定値の偏りへの寄与率が大きくなる。しかし、測定位置と計数効率の関係は、検出器の種類、大きさ、均質性など多くの要因が関係し、個々の検出器によって異なるため、正確な情報は機器ごとに測定によって求めることになる。

計数効率は、一般には標準体積線源の計数効率を利用するため、試料の形状、材質、夾雑放射性核種が、標準体積線源と同等であることが理想である。しかし、現実には、そのような試料は存在せず、何らかの差異が生じる。それらの各因子の差異の測定に対する影響の大きさにより、測定結果への偏りの大きさが変わる。

食品試料においては、そのマトリックスの構成物質は概ね小さい元素が主成分であることから、材質の違いはそれほど大きな影響にはならないと予想される。夾雑放射性核種も現在の食品試料におい

では、特定の食品で K-40 など一部の天然核種が高濃度で検出されるものの、エネルギー分解能の良い測定系においては、それほど大きな影響にはならないと予想される。

試料の形状及び試料の均質性は、試料及び測定機器によっては測定結果に大きな影響を与えることもあるため、測定結果に及ぼす偏りを把握し、見極めておくことは、検査を正しく行う上で、重要と考えられる。平成 25 年度及び 26 年度に報告した放射能測定の不確かさに加え、測定値を偏らせる要因とその大きさについても、注意が必要である。

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一般にパラメータとして用いられる不確かさについて、平成 25 年度は計数の統計による誤差を中心に、平成 26 年度は測定操作全体について検討した。その結果、試料の計数値及びピーク計数効率に起因する不確かさの寄与が大きいことが予想された。平成 27 年度は、測定値の偏りを生じさせる因子として、試料と検出器の幾何学的位置関係であるジオメトリーを取り上げた。ジオメトリーは、計数の統計による誤差と同様に放射能測定に特有の因子である。放射性セシウムの汚染試料を用いて、空隙率や空隙部位を変えて測定試料を充填し、それらが測定結果に及ぼす影響を検討した。

その結果、測定容器内の計数効率が高い部位に空隙がある場合は、測定結果は小さくなり、放射能濃度は低く算出され、逆に計数効率が低い部位に空隙がある場合は、高く算出されることを示した。また、一般的な科学機器分析と同様に、放射能濃度においても測定値は試料重量で除されることにより補正されることを期待して、ジオメトリーを無視して試料量を規定量以上に充填した場合は、算出される重量あたりの放射能濃度が減少することを示した。

一般化学分析と原理が異なるため、放射能検査には特有の分析上の要因が存在するが、その性質が異なるだけであり、基本的な分析値の品質保証の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、全操作の不確かさ及び偏りを生じさせる要因を推定し、各操作及び各要因の最終結果に与える影響の大きさを理解し、評価していることが、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：放射能分析における計数の統計的不確かさについて，食品衛生学雑誌，57(2)，J25-29 (2016)

2 . 学会発表

- 1) 蜂須賀暁子：食品及び空気中の放射性物質の測定法、フォーラム2015：衛生薬学・環境トキシコロジー（2015.9）

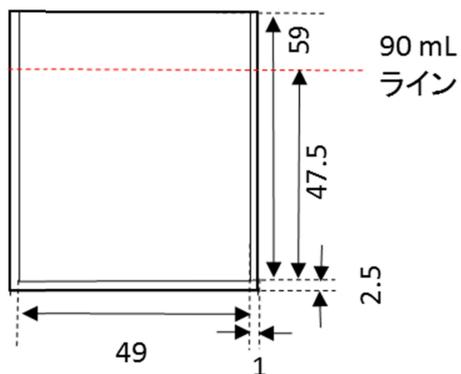
3 . 講演

- 1) 蜂須賀暁子：食品及び環境試料中の放射性物質の分析法」,第14回表示・起源分析技術研究懇談会講演会(2016.1)

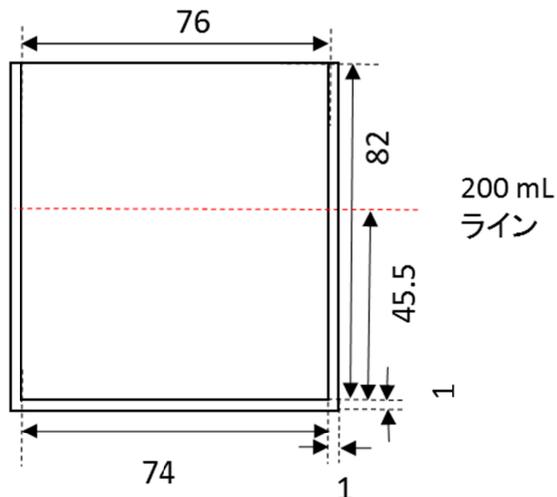
F . 知的財産権の出願・登録状況

- 1 . 特許取得
なし .
- 2 . 実用新案登録
なし
- 3 . その他
なし

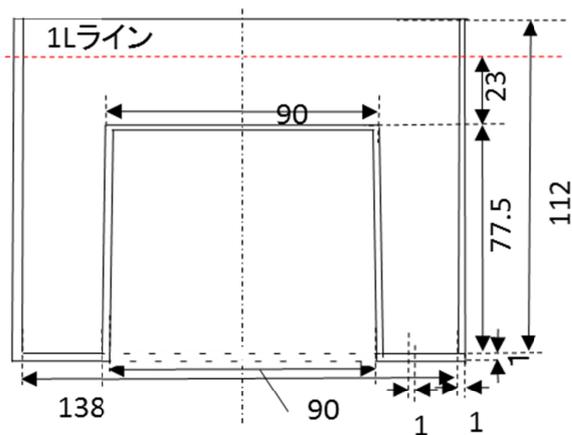
A: 90mL U-8容器



B: 200mL 円筒容器



C: 1Lマリネリ容器



D: 20mLバイアル瓶

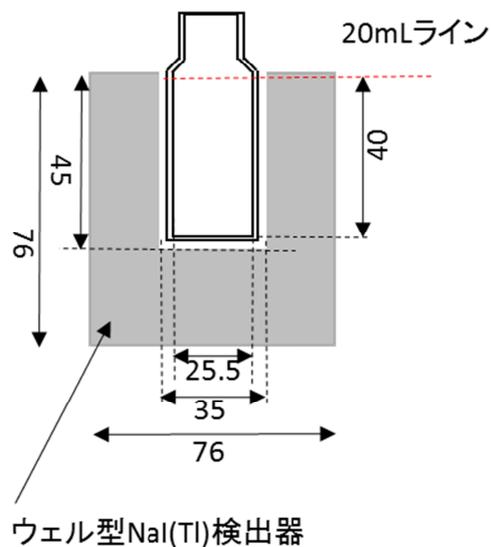
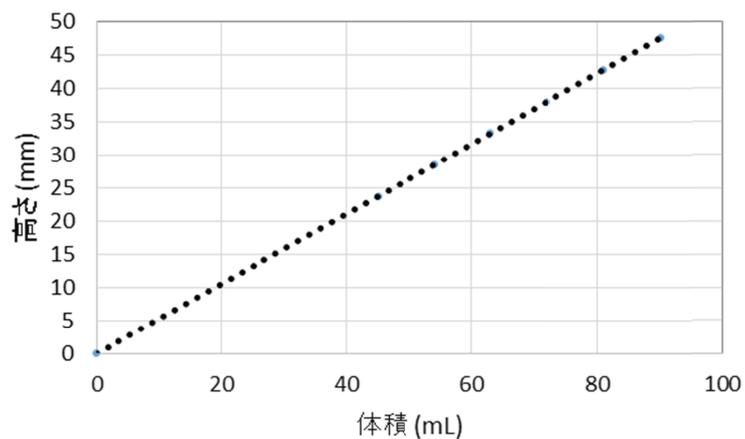


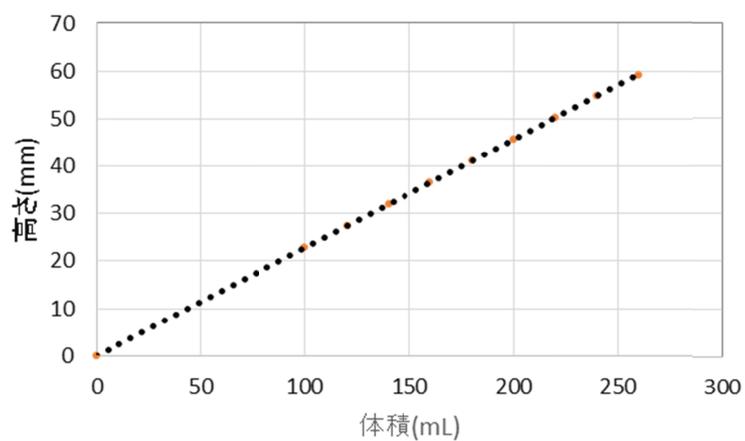
図1 測定容器形状

U-8 (A) 200mL (B) 1L マリネリ (C) 20mL バイアル (D)
 単位は mm、蓋を除く

A: U-8



B: 200mL



C: 1Lマリネリ

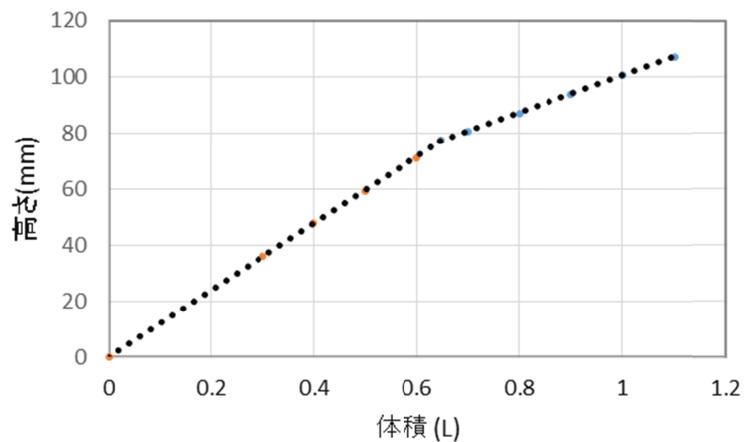


図2 測定容器による体積と高さの関係
U-8 (A) 200mL (B) 1L マリネリ (C)

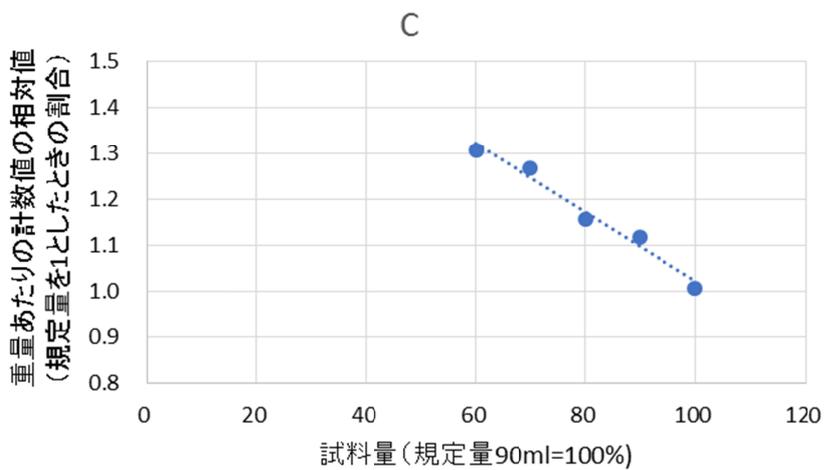
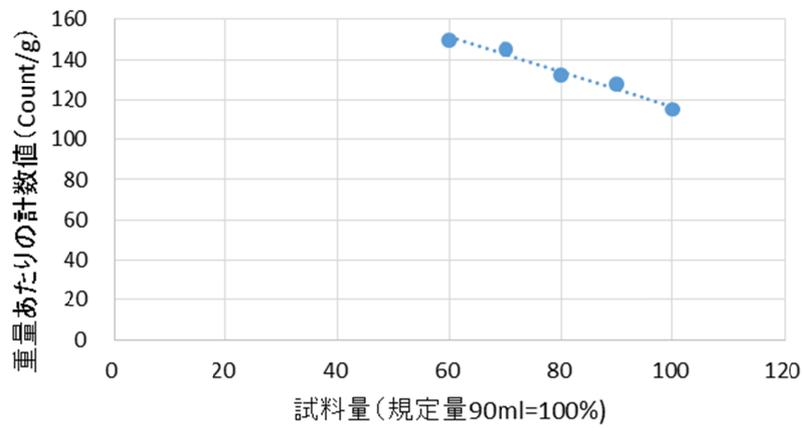
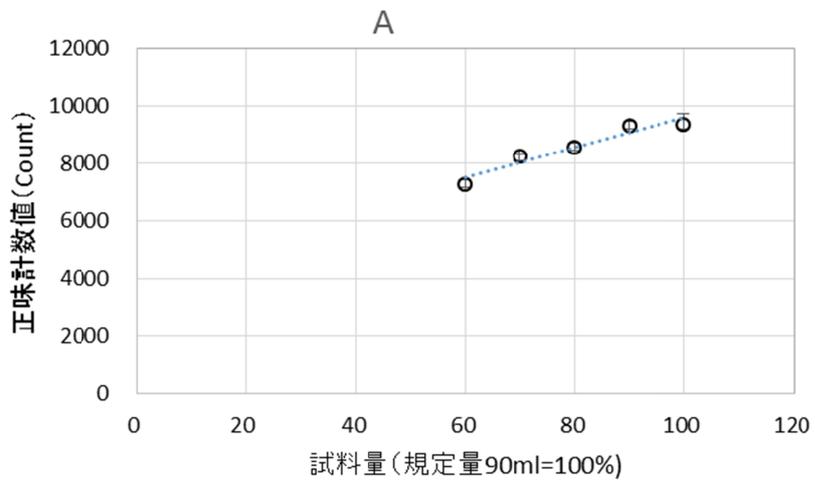


図3 試料量の正味計数値 (A)、重量あたりの正味計数値 (B) 及びその相対値 (C) への影響
測定容器：U-8 90mL

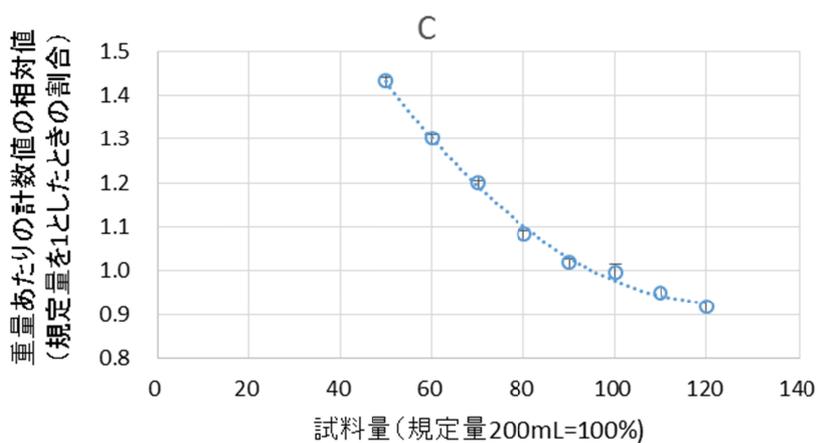
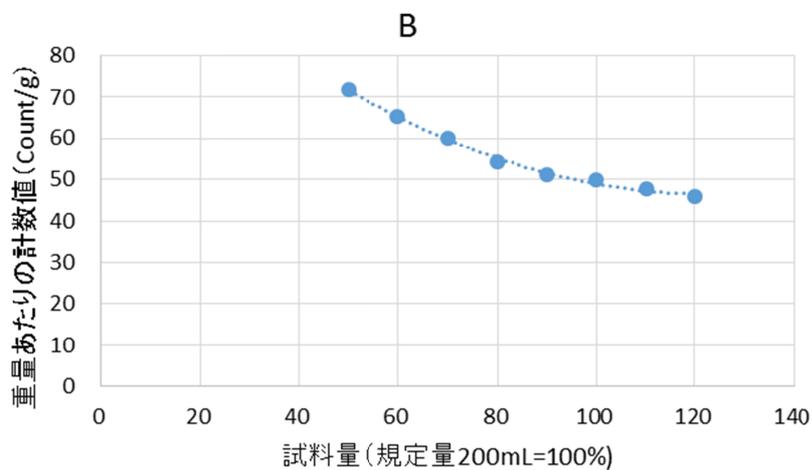
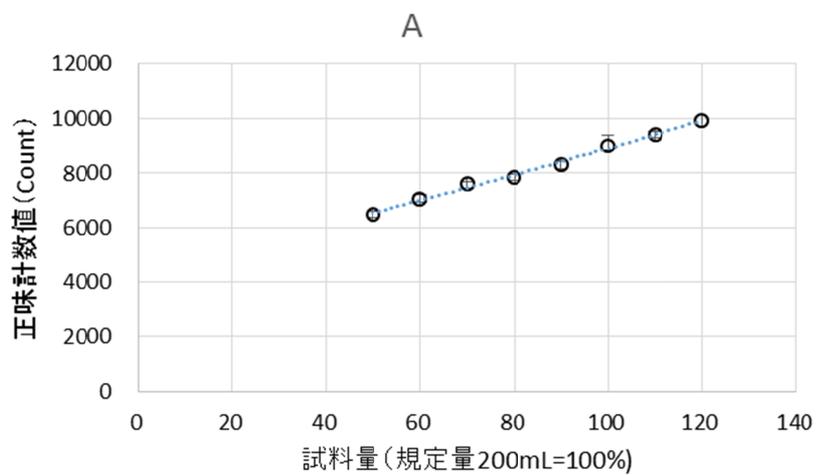


図4 試料量の正味計数値 (A)、重量あたりの正味計数値 (B) 及びその相対値 (C) への影響
測定容器：200mL

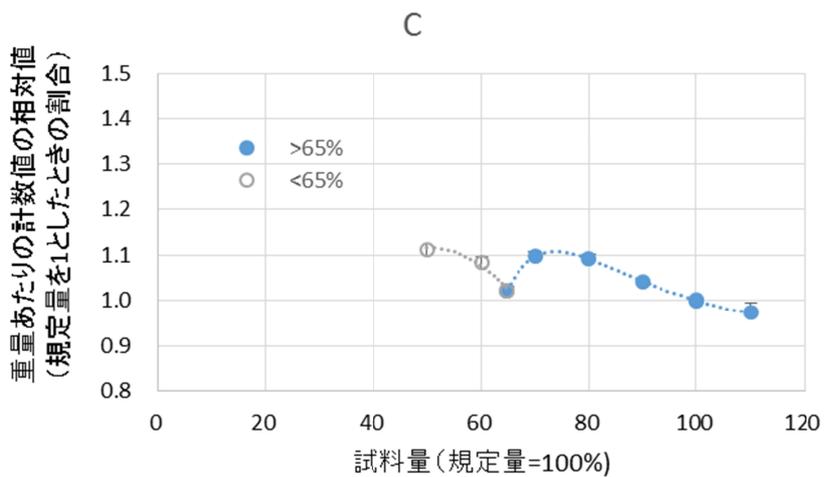
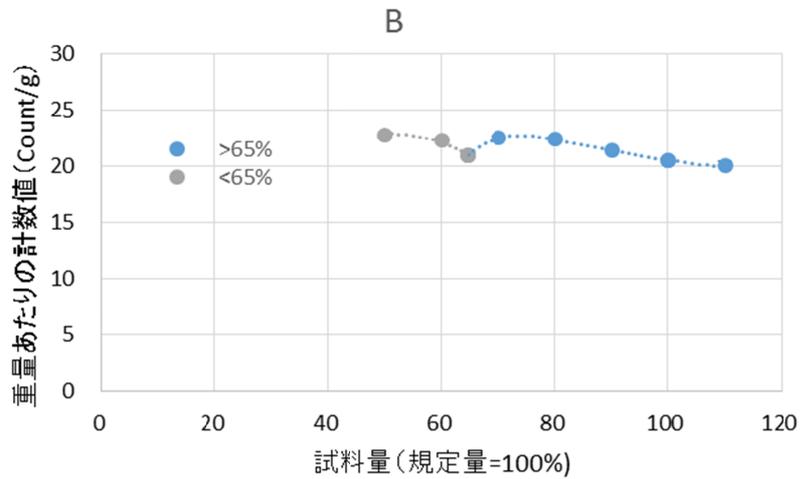
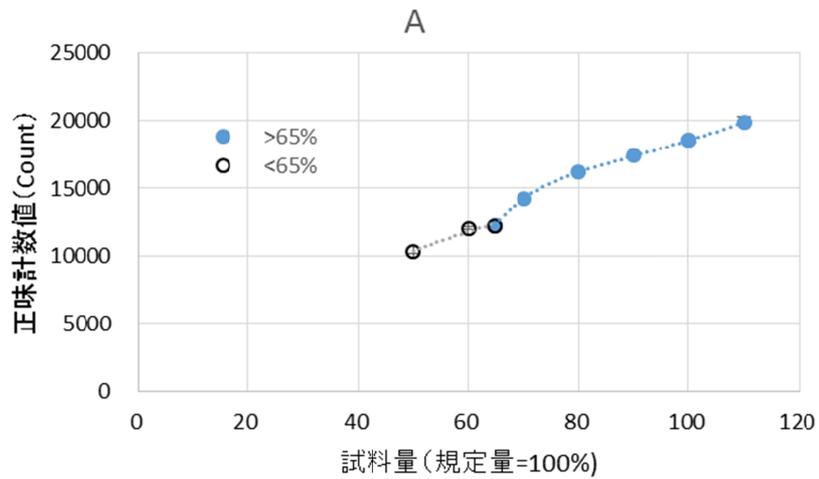
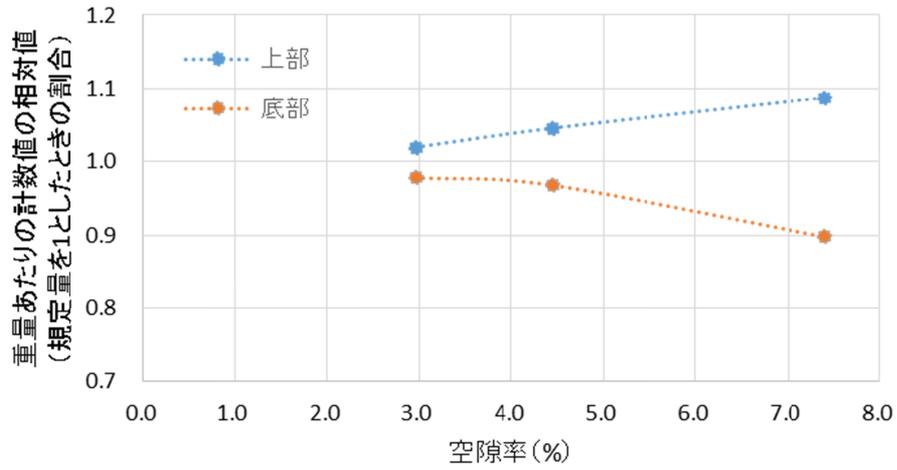
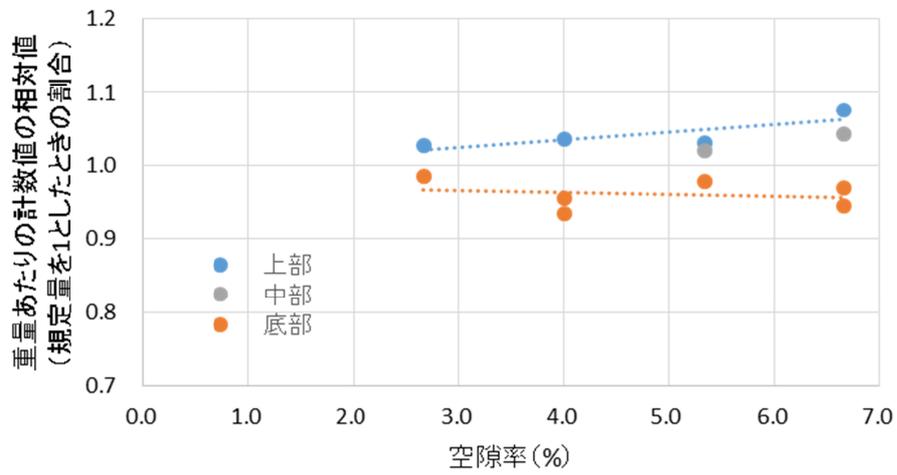


図5 試料量の正味計数値 (A) 重量あたりの正味計数値 (B) 及びその相対値 (C) への影響
測定容器： 1L マリネリ

A. U8



B. 200mL



C. マリネリ

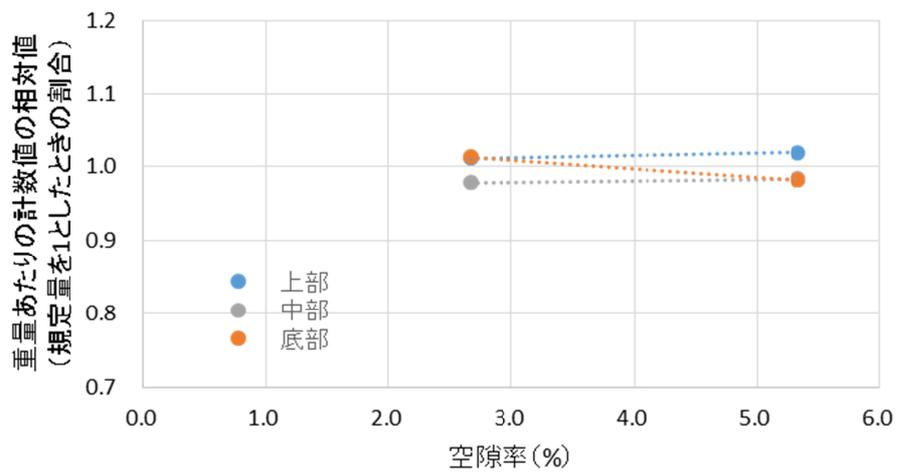


図6 各測定容器の規定量に対する空隙率の重量あたりの正味計数値の相対値への影響
測定容器：U-8 (A) 200mL (B) 1L マリネリ (C)

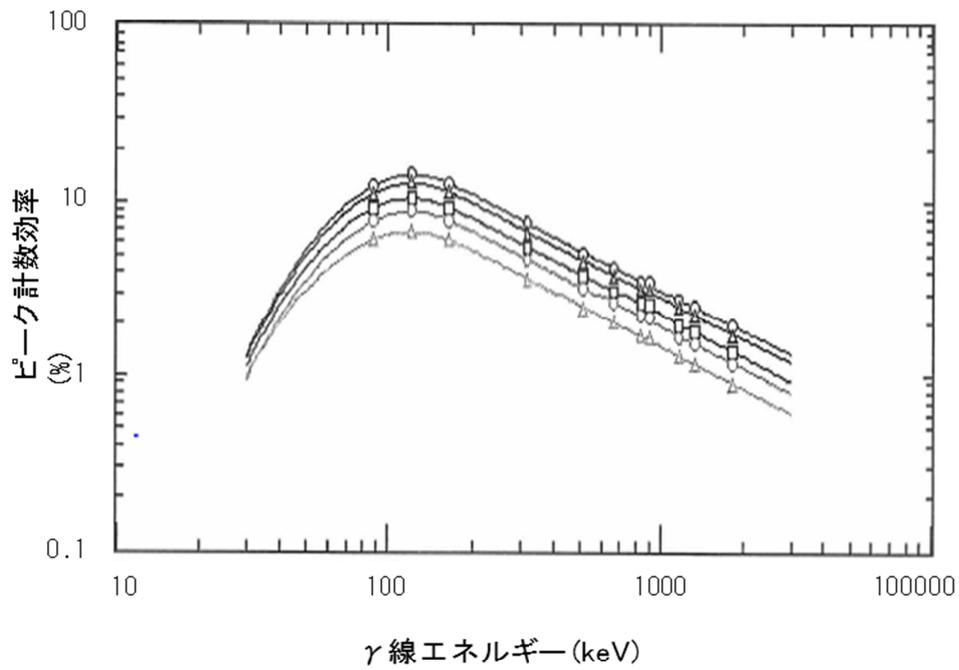


図7 U8 容器の異なる試料高さにおけるピーク効率曲線の例 (Ge 検出器：多核種標準高さ体積線源)

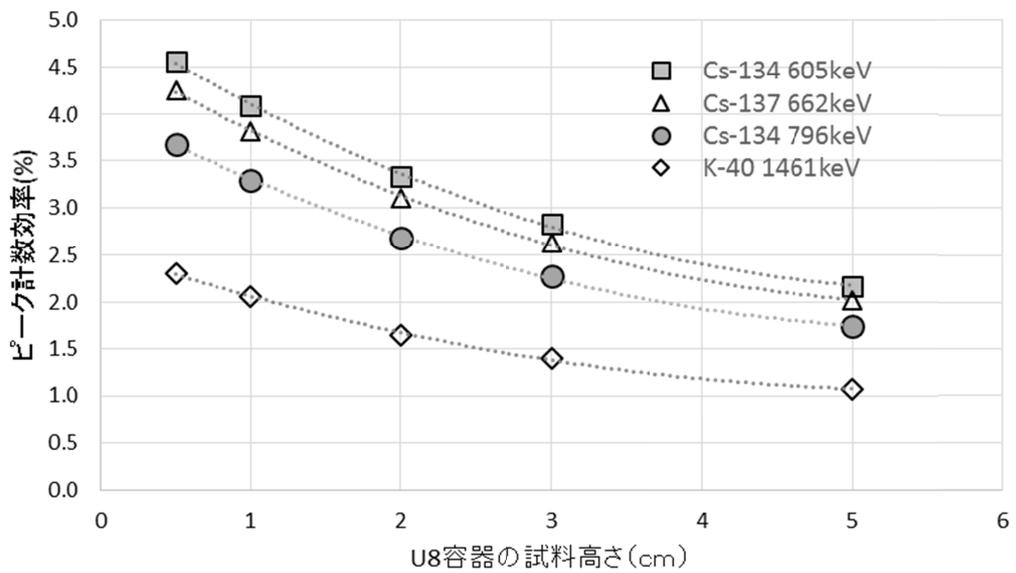


図8 U8 容器の試料高さとピーク効率の関係の例 (Ge 検出器：多核種標準高さ体積線源)

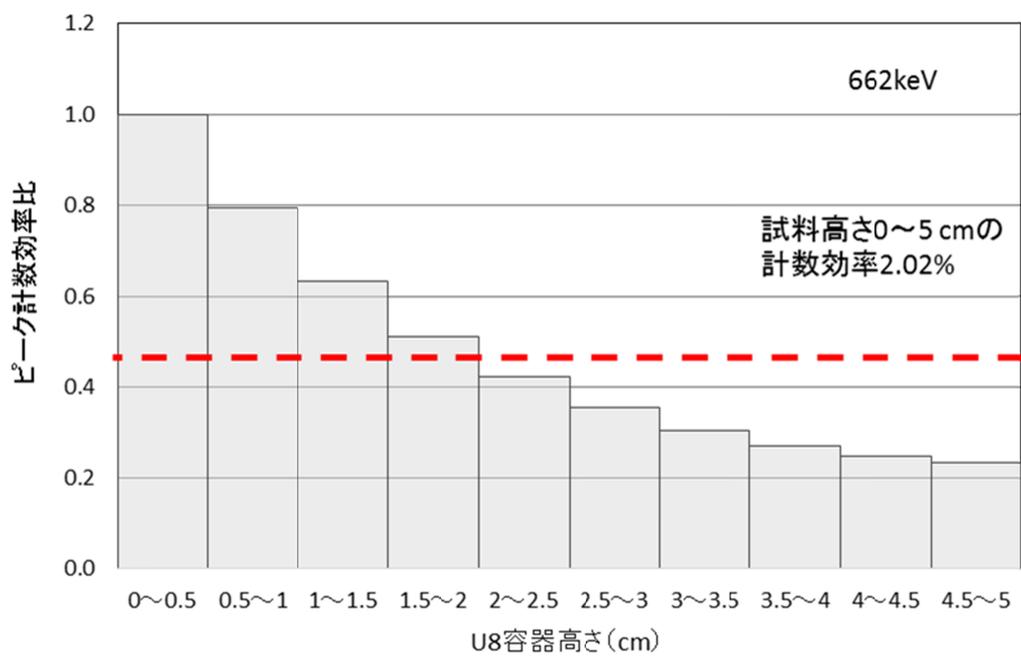
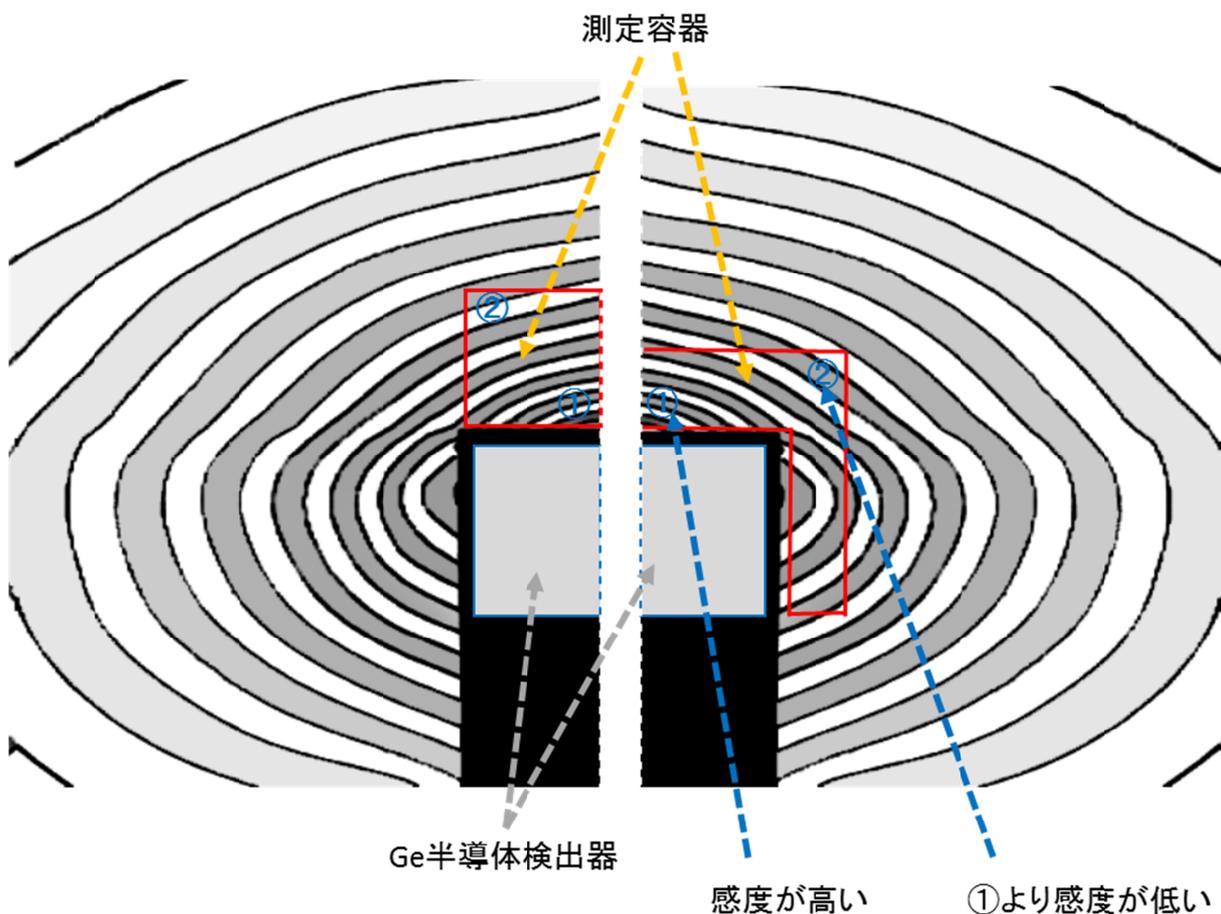


図9 U8 容器における試料位置とピーク効率の変化の例
 高さ 0 から 0.5cm のピーク計数効率を 1 としたときの、
 0.5cm 刻みの高さにおける相対ピーク効率

A 円筒容器とGe半導体検出器の1例

B マリネリ容器とGe半導体検出器の1例



C ウェル型NaI(Tl)検出器

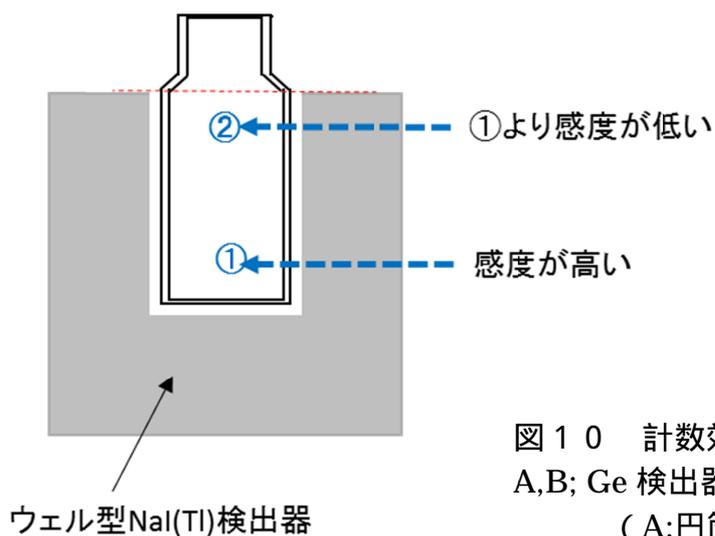


図 10 計数効率の位置による差の模式図
A,B; Ge 検出器の計数効率の等高線の一部
(A;円筒容器、B ; マリネリ容器)

C ; ウェル型 NaI (T l) 検出器の計数効率の高低

表1 試料の充填率による重量あたりの正味計数率及び濃度算出への影響
(ウェル型 NaI 検出器、20mL バイアルを用いた 20 本の平均値の比較)

	I	II	III	IV	V
充填率 (100%=20mL)	100%	95%	95%	105%	50%
空隙	—	下部5%	上部5%	—	上部50%
正味計数値 count	56521	52217	54844	60372	35583
正味計数率cpm	942.0	870.3	914.1	981.6	593.0
正味計数率の測定値の分布の 標準偏差 mSD(cpm)	18.4	20.0	20.7	21.3	14.6
正味計数率の測定値の分布の 相対標準偏差 mRSD(cpm)	1.95	2.30	2.26	2.17	2.46
正味計数率の計数誤差の標準 偏差 cSD(cpm)	4.1	3.9	4.0	4.8	3.7
正味計数率の計数誤差の相対 標準偏差 cRSD(cpm)	0.43	0.45	0.44	0.49	0.62
重量あたりの正味計数率 cpm/g	52.3	51.2	53.8	51.6	63.1
重量あたりの正味計数率の分布 の標準偏差 mSD(cpm/g)	1.0	1.2	1.2	1.1	1.7
重量あたりの正味計数率の分布 の相対標準偏差 mRSD(cpm/g)	1.96	2.31	2.28	2.19	2.64
重量あたりの相対正味計数率 (充填率100%を1とした場合)	1.00	0.978	1.028	0.987	1.206
充填率100%のときの計数効率を 用いて試料濃度を計算した場合	—	2% 過小評価	3% 過大評価	1% 過小評価	20% 過大評価