

## Ⅱ. 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

曾我 慶介

## 平成 24-28 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 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。福島第一原子力発電所事故を起因とした食品中放射能検査では、放射能測定知識を有した人員の絶対数が不足していたため、検査の信頼性という観点からは問題と思われる一面もあった。また、放射性物質検査においては相対的に測定機器の重要性が大きいと考えられたことから、放射能検査における信頼性確保の一環として、平成 24 年度はスクリーニング検査対応測定機器の販売業者に対し、スクリーニング法事務連絡記載事項への対応についてアンケート調査を行った。この調査により、事務連絡記載事項全般について、必ずしも妥当性確認がなされているとは見なせない測定機器・解析法が見受けられた。その原因として、スクリーニング法が正しく理解されていないこと、特に校正の必要性の認識が甘いことが考えられた。また、機器使用者の検査における信頼性に対する無関心、放射能測定に関する知識の不足が根底に存在すると思われた。検査の信頼性を確保するためには、検査に関与する人々が検査法を正しく理解することが必須である。

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、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とから、これらについて検討を行った。平成 25 年度は、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を抽出した。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。平成 26 年度は前年度のモデル式をもとに各不確かさについて評価し、それらの合成について検討した。その結果、測定操作全体の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ことが予想された。また、放射能測定の計数誤差と一般的な科学機器分析の測定の際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。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について、理論と実測から検討した。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、測定値は小さくなり、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。測定値が試料重量で補正されることを期待して、ジオメトリ

一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。

平成 28 年度は、測定全体を俯瞰し、また、放射能測定が必要とされる状況を考慮し、測定ピークの判定、校正、試料及び測定環境の維持管理について検討した。測定の妨害となりうる核種について検討し、その対応について考察し、一次情報であるスペクトルの重要性を指摘した。また、放射性物質の検査が必要となる場合は事故時と予想されることから、試料及び測定環境の汚染防止についても考察した。

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 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部長  
堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部第二室長  
鍋師 裕美 国立医薬品食品衛生研究所食品部主任研究官  
中村 里香 国立医薬品食品衛生研究所生化学部研究員

## A. 研究目的

食品衛生法に基づく放射能検査の結果によっては、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、検査の信頼性は重要である。食品中の放射性セシウムの検査では、サンプリング・分析・判定の各段階が信頼性に関わっているが、サンプリングについては別課題とし、ここでは分析・判定を扱うこととする。

現在の放射能食品検査は、ゲルマニウム半導体検出器 (Ge 検出器) を代表とする通知法 (確定法)<sup>1)</sup>と NaI(Tl)シンチレーション検出器 (NaI 検出器) を代表とするスクリーニング法<sup>2)</sup>の 2 種類が通達され、検査の流れは図 1 のようになっている。どちらの検査法でもガンマ線の透過性を利用した放射能測定が行われ、試料の前処理は、水戻し作業が必要になるような乾物もあるものの、多くは細切等により測定容器に均一に詰める作業のみである。そのため、放射能検査の信頼性においては、試料前処理もさることながら測定及び測定値の取扱いが相対的に重要になると予想された。放射能分析の流れと 5

年間の研究の概要を図 2 に示す。

本来であれば、検査全体を熟知した検査者が、検査を遂行できる能力を有する機器を選定し、その性能を維持管理し、検査要求項目を遵守して得られた測定値を基準値単位に換算し、最終判定を行うことによって、検査全体の水準を維持し、検査の信頼性を保証する。しかしながら、福島第一原子力発電所事故を起因とした食品中放射能検査では、放射能測定の知識を有した人員の絶対数が不足していたため、検査の信頼性という観点からは問題と思われる面もあった。さらに、平成 23 年度に定められたスクリーニング法は新しい概念が取り入れられており、社会としての経験も浅く、また、Ge 検出器を使用する確定法と比べて機器性能及び解析手法において自由度が高いものである。そこで、平成 24 年度は、初期の検査において重要な役割を担うスクリーニング測定機器に注目し、スクリーニング検査対応と称する測定機器販売業者に対し、食品検査項目についてのアンケート調査を行い、機器供給側の信頼性保証に関する情報収集及び問題点の検討を行った。

平成 25 年度以降は、主に確定法について検討を行った。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、その不確かさを評価するには、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、平成 25 年度は、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値を評価する場合の問題点を抽出した。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。平成 26 年度は前年度のモデル式をもとに各不確かさについて評価し、それらを合成した値についても検討した。特に、現行の食品中放射能検査の精度において重要かつ放射能測定に特異な計数誤差について詳細に解析し、一般科学機器分析における測定のばらつき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。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。

平成 28 年度は測定全体を俯瞰し、また、放射能測定が必要とされる状況を考慮し、測定ピークの判定、校正、試料及び測定環境の維持管理について検討した。

## B. 方法

### 1. スクリーニング法測定機器について

食品中放射能濃度のスクリーニング法は、平

成 23 年 7 月 29 日に事務連絡され、その後、数回の改訂が行われた。更に、平成 24 年 4 月の新しい基準値に対応するものとして、平成 24 年 3 月 1 日に通達された<sup>2)</sup>。公益社団法人日本アイソトープ協会が「食品中の放射性セシウムスクリーニング法に対応可能な機器」としてホームページ上で情報を提示している機器販売業者に対して、測定機器の概要についてと、スクリーニング法記載事項への対応についての 2 点についてアンケート及び聞き取り調査を行った。

### 2. 放射能測定のモデル式

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。

### 3. ピーク効率測定

ピーク効率は、Ge 検出器 (GC4019、Canberra 社製)、データ解析ソフト (ガンマエクスペローラ、キャンベラジャパン社製) により、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、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  $1.045\text{g/cm}^3$  のアルミナを 0.5—5cm 高さ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。

### 4. ジオメトリーの評価

**試料:** 玄米 300 g に、Cs-137 標準溶液 1.75 kBq、赤色 3 号及び  $\text{NaN}_3$  を含む 30 ml の水溶液を加えたものを 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:** Ge 検出器による測定は、「3. ピーク効率測定」と同様に行った。測定容器は、U-8 容

器、200 ml 円筒容器（内径 49 mm）、1 L マリネリの 3 種類を用いた。測定には 662 keV のピーク計数値を用い、測定時間は、各々の測定容器の規定試料量においてピーク計数値 1 万を目安に、U-8 容器 20 分、200 ml 円筒容器 10 分、1 L 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（φ3 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 7 mm 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、規定量における計数率あるいは計数値を基準とし、充填の違い等による計数率の相対的な変化を求めた。

## 5. 測定ピークの判定 妨害ピーク評価

核データは、アイソトープ手帳 11 版（公益社団法人日本アイソトープ協会）、日本原子力研究開発機構/核データ研究グループ/ Nuclear Data Center [http://www.ndc.jaea.go.jp/nucldata/index\\_J.html](http://www.ndc.jaea.go.jp/nucldata/index_J.html)、国際原子力機関 IAEA/Live Chart of Nuclides <https://www.nds.iaea.org/relnsd/vchart.html/VChartHTML.html> を参照した。

## C. 結果及び考察

### 1 スクリーニング法測定機器について

#### 1.1 アンケート調査結果について

測定機器販売業者 10 社に調査協力依頼をし、調査票を送付した 9 社のうち、調査票回答並びに現地調査に協力が得られた 5 社、5 機種につ

いて調査内容をまとめた。なお、当研究所において検出器（解析ソフトは含まず）の性能を確認していた 2 社は調査対象から外している。

#### 1.1 スクリーニング検査法における性能要件について

スクリーニング法の性能要件で挙げられているものは、真度（校正）、感度（測定下限値）、精度（スクリーニングレベル）である。スクリーニング法は、真値を求める分析法ではないが、決して適当な分析法ではない。基準適合または適否不明の判定に用いられる行政検査法である。従って、正のバイアスを許容すること以外は、真値を求める分析法と基本的には同じ性能が要求されるが、その認識は社会的に弱いようである。今回、調査に協力して頂いた販売業者は、知識力も高く、真摯に取り組んでいる企業グループに属すると思われたが、それでも、一部認識の甘さが見られたところがあった。特に課題と思われたものは、校正、測定下限値の検証、スクリーニングレベルの検証、定量における負のバイアスがかからないことの検証などであった。事務連絡で推奨している解析方法を必ずしも用いる必要はないが、異なる方法を用いる場合には、採用した解析アルゴリズムについて、その精度及び感度の説明が必要であり、それらの説明が十分ではないことから、方法論について妥当性確認済みとは見なせないものもあった。

### 2. 放射能測定における不確かさの評価（1）

不確かさを評価するにあたり、放射能測定モデル式を示し、次に食品検査の分析操作の手順について、不確かさの要因の抽出を行った。そのうちの試料高さの変動については、円筒形の容器 U-8 の高さ標準線源の実測値をもとに、

不確かさのシミュレーションを行った。

実測により求めた U8 容器の試料高さと同ピーク効率の関係を図 3 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。このピーク効率を用いて算出された、円筒容器の 0.5cm ほどの高さにおける相対計数効率を図 4 に示す。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った。これらのデータをもとに試料高さの読み取り誤差の、放射能濃度算出に与える影響を試算したところ、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、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り、試料の過剰充填は負のバイアスとなることを示した。

測定全体での不確かさについても検討した。通知法<sup>2)</sup>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、全て無条件で受け入れているものではない。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試算した。標準体積線源の相対不確かさは一般に 2%以上であり、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 1 mm の読み取りが、約 2%となることを示したが、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。

### 3. 放射能測定における不確かさの評価（2）

#### 3.1 不確かさの要因

平成 25 年度提示した放射能を算出するモデル式に基づき、放射能測定の不確かさの要因について検討した。試料の正味計数値に伴う不確かさについては、スペクトルピークの計数面積算定による要因と、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とに分けて評価した。その他、ピーク効率、試料体積、 $\gamma$ 線放出比、計数時間、試料重量、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、測定中の測定核種の減衰補正係数、自己吸収補正係数、偶発同時計数補正係数、カスケード $\gamma$ 線の同時計数補正係数に伴う不確かさについて解説及び考察した。

これら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試算した。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）の寄与が大きいことから、測定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。

### 3.2 検出限界と定量下限

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。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。放射能測定においては観察事象である核壊変が確率事象によるため、その観測値である計数値は、計数の統計による不確かさ（計数誤差）を伴うことが、一般化学分析とは大きく異なる点である。この計数誤差は、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。また、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。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 測定との比較のために $3\sigma$ と $10\sigma$ を与える濃度の比につ

いて試算した。その結果、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の試料の放射能測定においては、 $10\sigma$ と $3\sigma$ 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が示された。

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 $\sigma$ 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た。

放射能測定における計数誤差は、試料濃度に依存して増加するため、検出限界 $3\sigma$ 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。

$X$ :放射性セシウム濃度( $X_{134}+X_{137}$ ) (Bq/kg)  
 $\sigma X$ :  $X$  に伴う計数誤差による標準偏差

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は問題となる。

なお、放射能測定では、その計数誤差を併記して数値化するのが慣例であるが、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、計数誤差は併記していない。それは、上述のように基準値の75%から125%の範囲において測定の精度の下限が通知法に明記されていることによる。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としては示されていない。

#### 4. 放射能測定における不確かさの評価 (3)

##### 4.1 Ge 検出器 : 試料量

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。

90 mL U-8 及び 200 mL 円筒容器は、ほぼ円筒形であり、試料の高さとその体積はほぼ比例する。試料量を規定量の60%から120% (U-8は100%) まで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、試料重量あたりの正味計数値は減少する。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、U-8では充填率80%で1.17、充填率60%で1.30となった。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、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。200 mL 円筒容器では充填率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%減少すると算出された。

1L マリネリ容器では、充填率80%で1.09、充填率65%で1.03、充填率50%で1.12となり、充填率110%では0.98となり、充填率と放射能濃度の関係はU-8及び200 mL 円筒容器とは異なる複雑な増減を示し、その変化の割合も調べた範囲では小さかった。

##### 4.2 Ge 検出器 : 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%作成したのち、放射能を測定し、重量あたりの計数値を求めた。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。200 mL 円筒容器でも同様の結果が得られた。1L マリネリ容器では、空隙による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。

##### 4.3 Ge 検出器 : 計数効率に対する試料位置の影響

前述したように、空隙も含めた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関係により生じ、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ようになる。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座標を(r,z) = (0,0) とすれば、位置(r,z)における測定ピークエネルギー(Ei)の計数効率( $\epsilon$ )は、 $\epsilon(E_i, r, z)$ と表される。これは、計数効率 $\epsilon$ が、ピークエネルギーEi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(Ei)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 ( $\varepsilon$ ) 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、理論上は計算で求められることを示している。

U-8 や 200 mL 円筒容器のような、検出器の上部に置く測定容器の場合は、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。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。

#### 4.4. NaI 検出器 : 20 mL バイアル容器

今回検討した NaI 検出器の形状はウェル (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。検出器形状の違いはあるもの、計数効率の高低と試料の充填形状による影響は、Ge 検出器と同様であった。

#### 4.5. 食品検査に及ぼす影響

多くの食品検査法では、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。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ため注意が必要である。

検査通知法に「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」との記載があるが、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ジオメトリーに対するものである。

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影響の大きさについても、注意が必要である。

## 5. 判定、測定環境等

## 5.1 測定ピークの判定

定量に用いるピークエネルギーの前後 5 keV を妨害ピーク候補と考え、それらの光子を放出する核種を核データから検索した。

その結果、Cs-137 の 662 keV 近傍の光子リストでは、中性子捕獲反応  $^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$  など生成する人工核種 Ag-110m の 658 keV、中性子誘起核分裂反応  $\text{U}(n, f)^{97}\text{Zr}$  の後、ベータ壊変で生成する人工核種 Nb-97 の 658 keV などが事故時における妨害核種の候補と考えられたが、現時点ではいずれもその可能性は低いと考えられた。

Cs-134 の 605 keV 近傍の光子リストでは、中性子捕獲反応で生じる Sb-124 や Ir-194 などの人工核種がいくつかあるが、半減期、放出割合、及び存在確率から、いずれも妨害の可能性は低いと考えられた。一方、自然核種については、ウラン壊変系列に属する Bi-214 が抽出されている。ウラン壊変系列は、希ガスの Rn-222 を経るため、それ以降の壊変核種は自然界に広範囲に分布する。よって、Bi-214 の 609.3 keV (半減期 19.9 m、放出確率 145.5%) は、測定光子エネルギーと 4.6 keV の差はあるものの留意する必要がある。特にエネルギー分解能があまり高くない機器を用いている場合は常に注意が必要である。

Cs-134 の 796 keV 近傍の光子リストでは、半減期、放出確率、存在確率から、いずれも妨害の可能性は通常は低いと考えられた。

妨害ピークの有無を評価するには、目的ピークの位置、形状を精査すること、妨害が疑われる核種の当該ピーク以外のピークを調べること、逆に測定核種が複数ピークを検出できる場合はそれらの比率を確認することが一般的な手法となる。加えて現在の放射性セシウム

(Cs-134+Cs-137) の測定においては測定 2 核種の比率を確認することも併せて有用である。

ここでは測定妨害核種による正側の誤りについて記載したが、放射能測定はその基となる核壊変が確率現象であり、バックグラウンドとなる自然放射能も同様の不確かさを含むため、この場合の誤りは正負両側に変動する。これらの確率による変動の評価を誤った場合は、当然、放射能濃度を正しく算出することができない。バックグラウンドの確率による大きな変動を排除するためにも、検査者がスペクトルの確認をすることは重要であり、疑義が生じた場合は問題を解決するための措置が必要となる。確率的な変動によるもの場合は、再測定が有効な手段となる。妨害核種が疑われる場合は、妨害核種の性質により、測定時間を長くする、時間をおいての再測定などを試みる。いずれにしても、測定妨害の種類を予測して対応することが重要と考えられる。

## 5.2 校正

食品中の放射能検査は測定機器を用いた定量測定であり、信頼性のある計測を行うためには測定機器が校正されていなくてはならない。ガンマ線スペクトロメトリーで必要となるのは、スペクトルの横軸であるエネルギーと縦軸となる放射能について数値が定められている放射能標準ガンマ体積線源になる。標準線源は、これらの量について、国家標準につながる経路が確立されていること、すなわちトレーサビリティが確保されていることが求められる。日本では産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) の国家標準に対して、公益社団法人日本アイソトープ協会や公益財団法人日本分析センターの標準器がトレーサブルになっている。そのため、検査現場の機器校正において

は、日本アイソトープ協会より標準線源を入手するのが一般的である。その際、検査に使用する測定容器と同じ容器・体積の標準線源を用意することが重要である。

### 5.3 試料及び測定環境の維持管理

ここまで測定に関する問題点について論じてきたが、実際の検査においては、測定に至る以前の試料の取扱いや測定環境の整備も、正しい検査結果を得るためには重要である。

検査試料の汚染として、試料間の汚染、クロス・コンタミネーションを考えると、測定対象核種（物理・化学的性状）と試料の汚染状況（量・均質性）によって留意すべき点は異なってくる。試料が不揮発性の放射性物質で均質に汚染されている場合は、通常の食品検査と同程度の注意で対応できると考えられる。現在の測定核種は放射性セシウムであり、常温常圧における揮発性はないが、事故直後の放射性ヨウ素のように揮発性がある場合は、高濃度汚染試料に対しては、揮発を抑えて試料間あるいは検査環境の汚染を引き起こさせないための物理・化学的な取扱い条件を設定する必要性が生じる可能性もある。

また、これまでの検討で指摘してきたように、放射能測定においては著しい不均質汚染の可能性についても留意する必要がある。福島原子力発電所事故から6年が経過した現在では、食品中の放射能物質は、直接の粒子の付着等ではなく、間接的な汚染によるものがほとんどであり比較的均質化されているものが多いと考えられるが、特に事故直後には、1つの粒子で基準値超過とするような高濃度粒子も存在する。そのような場合には、試料間の汚染は厳密に制御しなくてはならない。

放射能はその性質が放射性核種、すなわち元

素に由来するため、物理的半減期に則って減衰し、生物系の有害物などと異なり増加することはないものの、逆に一般的な有害物質のように化学形の変化により化学反応性が変わることも本質的にはない。放射エネルギーは時間によりのみ依存し、人為的に減少させることができないことが特徴であり、このことは測定環境汚染においても留意すべき点である。測定環境が何らかの放射性物質で汚染された場合、その物質を除かない限りその核種の半減期に則って放射能を出し続ける。前年度までの報告書に記載しているように、放射能測定の精度はバックグラウンドに依存するため、バックグラウンドは低いほうが望ましい。従って試料及び測定機器の両方に対して汚染防止対策を取り、汚染状況を定期的に確認し、汚染が認められた場合は、直ちに的確に汚染拡大防止及び除染等の措置を取る。

上述した内容の多くは、検査通知法の「3 検査結果の信頼性管理」にも記載されている。信頼性の高い検査を行うためには通知内容の遵守が重要である。

### D. 結論

法に基づいて行われる検査の信頼性確保は重要であり、検査の分析値には一定の品質が要求される。平成24年度の研究では、検査において重要な役割を担う測定機器の販売業者に対してアンケート及び聞き取り調査を行った。平成25年度から27年度は、分析値の品質保証においてパラメータとして用いられる不確かさについて、特に放射能測定特有の要因である計数の統計による不確かさ（計数誤差）、ジオメトリーを中心に理論と実測から検討した。平成28年度は、測定結果の評価、試料及び測定環境の維持管理について検討した。

測定機器の調査では、事務連絡記載事項全般について、必ずしも妥当性確認がなされているとは見なせない測定機器・解析法も一部見受けられた。その原因として、スクリーニング法が正しく理解されていないこと、特に校正の必要性の認識が甘いことが考えられた。また、販売業者もさることながら使用者の検査における信頼性に対する無関心、放射能測定に関する知識の不足が根底に存在すると思われた。

不確かさの評価においては、基本となる放射能測定モデル式を示し、各要因の放射能濃度に及ぼす影響を検討した。それらをもとに不確かさを推定し、合成を行い、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く、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。放射能測定では、試料と検出器の幾何学的位置関係であるジオメトリーや計数誤差など放射能測定に特異な事項があり、これらは一般的な科学機器分析の不確かさとは性質が異なる。これらの不確かさの性質を混同すると、信頼性が低下する可能性があることを、ジオメトリーの変化については理論と実測から提示し、検出限界値の性質の違いについては理論から導いた。一般化学分析と原理が異なるため、放射能測定には特有の分析上の要因が存在するが、その要因の性質が異なるだけであり、根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。

食品中の放射性物質検査は、放射線の測定値を基に判定される。放射線測定機器に限らず、

現在の測定機器は、開始ボタンを押せば定量結果を帳票で取り出せるものが増えてきている。しかしながら、定量結果までにはいくつかの情報加工段階があり、その一つ一つに間違いがないかを確認することが信頼性の高い検査を行うためには必要である。そのためには、最も信頼性が高く、また多くの情報が含まれているより根源的なデータの活用が課題となる。食品中放射性セシウムの検査であれば、測定原理及び定量までのアルゴリズムを理解した上で、一次データであるスペクトルそのものを検査者が確認することが重要である。

検査の信頼性を確保するためには、検査に関与する人々が検査法を正しく理解していることが基本であり必要と考えられる。

## 参考資料

- 1) 検査法 通知 食安発0315第4号 平成24年3月15日 食品中の放射性物質の試験法について
- 2) 検査法 事務連絡 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課 平成24年3月1日 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

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 蜂須賀暁子：食品中の放射能測定法. 雑誌放射線, 8(3), 129-136 (2012)
- 2) 蜂須賀暁子：平成23年度厚生労働科学研究（食品の安心・安全確保推進研究）食品中の放射性物質に関する研究. 食品衛生研究, 62(12), 15-21 (2012)
- 3) 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)

- 4) 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，67(2)，J25-29 (2016)

## 2. 学会発表

- 1) 蜂須賀暁子：食品中の放射性物質調査の方法．日本食品衛生学会第 103 会学術講演会シンポジウム I 食と放射能を考える (2012.5)
- 2) 蜂須賀暁子：食品放射能検査の測定スキームと考え方 ～スクリーニング検査・確定検査～．第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会 放射線計測分科会イブニングセミナー (2012.7)
- 3) 松田りえ子、堤 智昭、蜂須賀暁子：食品中の放射性セシウム試験法について．第 49 回全国衛生化学技術協議会年会 (2012.11)
- 4) 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)
- 5) 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一試料形状．第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)
- 6) 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)
- 7) 曾我慶介、近藤一成、蜂須賀暁子：放射能測定におけるジオメトリー影響の検証．日本薬学会 第 137 年会 (2017.3)

## 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)

## 4. その他

### (1) 講義

- 1) 蜂須賀暁子：放射性物質測定値の統計的特徴と不確かさについて．  
松田りえ子：食品中の放射性物質試験法について．  
堤智昭：食品中の放射性物質のスクリーニング法の考え方について．平成 24 年度食品安全行政講習会 (2012.4)

### (2) 講演

- 1) 蜂須賀暁子：放射性物質測定値の統計的特徴と不確かさについて．  
松田りえ子：食品中の放射性物質試験法について．  
堤智昭：食品中の放射性物質のスクリーニング法の考え方について．  
平成 24 年度 (一社) 食品衛生登録検査機関協会 放射性物質検査にかかわる研修会実施プログラム (2012.4)
- 2) 蜂須賀暁子：放射性物質測定値の統計的特徴と不確かさについて．  
松田りえ子：食品中の放射性物質試験法について．  
堤智昭：食品中の放射性物質のスクリーニング法の考え方について．  
放射性物質検査に関わる研修会、(一社) 食品衛生協会主催 (社) 福島県食品衛生協会共催 (2012.6)
- 3) 蜂須賀暁子：食品中の放射性物質の摂取量調査．平成 24 年度厚生労働科学研究 (食品の安全確保推進研究) シンポジウム (社) 日本食品衛生学会公開講演会 (2012.11)
- 4) 蜂須賀暁子：放射性物質測定値の統計的特徴

と不確かさおよび放射性セシウム摂取量推定. (一社) 全国清涼飲料工業会 放射性物質についての研修会 (2013.2)

- 5) 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

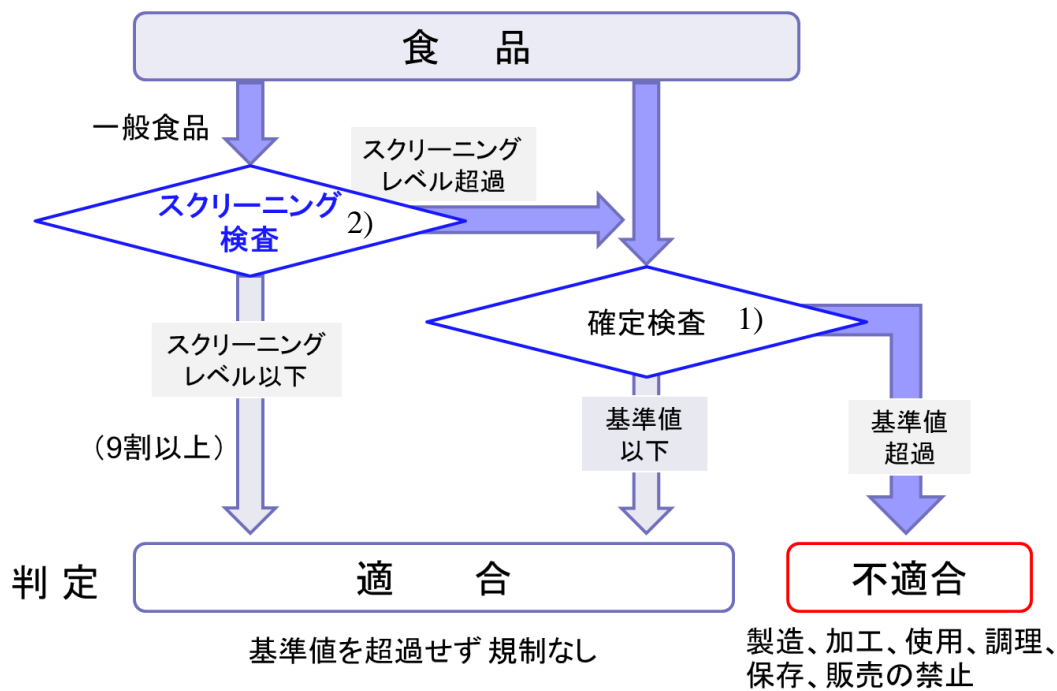


図1 食品中の放射性セシウムの検査の流れ

- 1) 通知 食安発0315第4号 平成24年3月15日 食品中の放射性物質の試験法について
- 2) 事務連絡 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課 平成24年3月1日 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

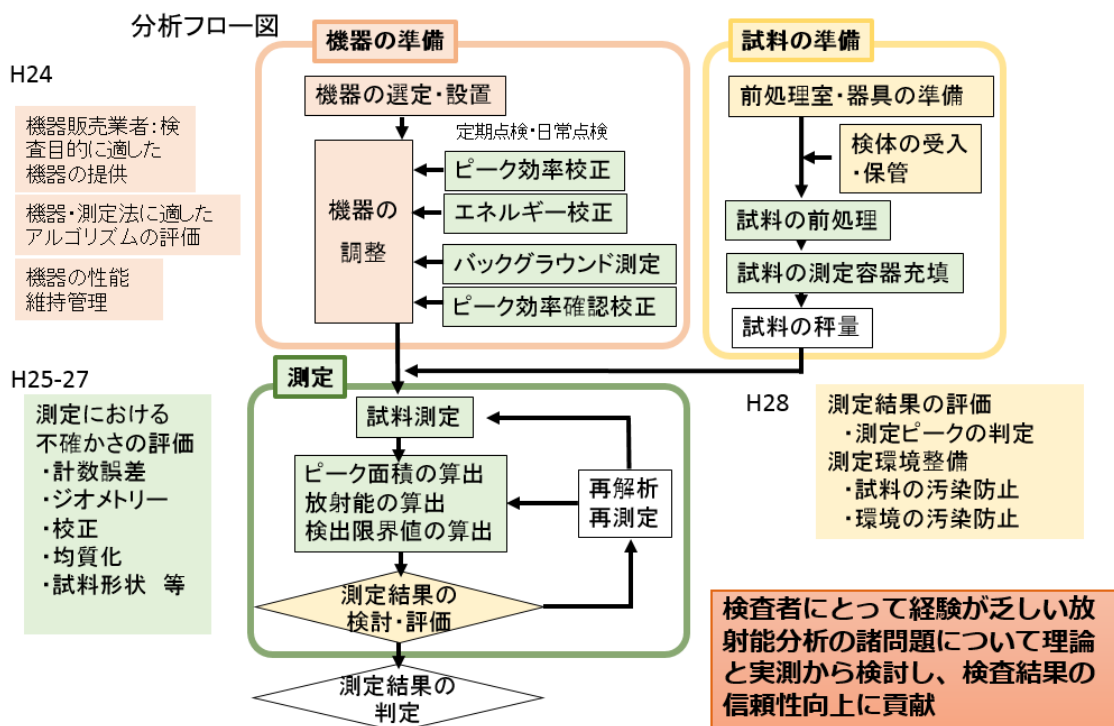


図2 食品中の放射性セシウム分析の流れと研究の概要

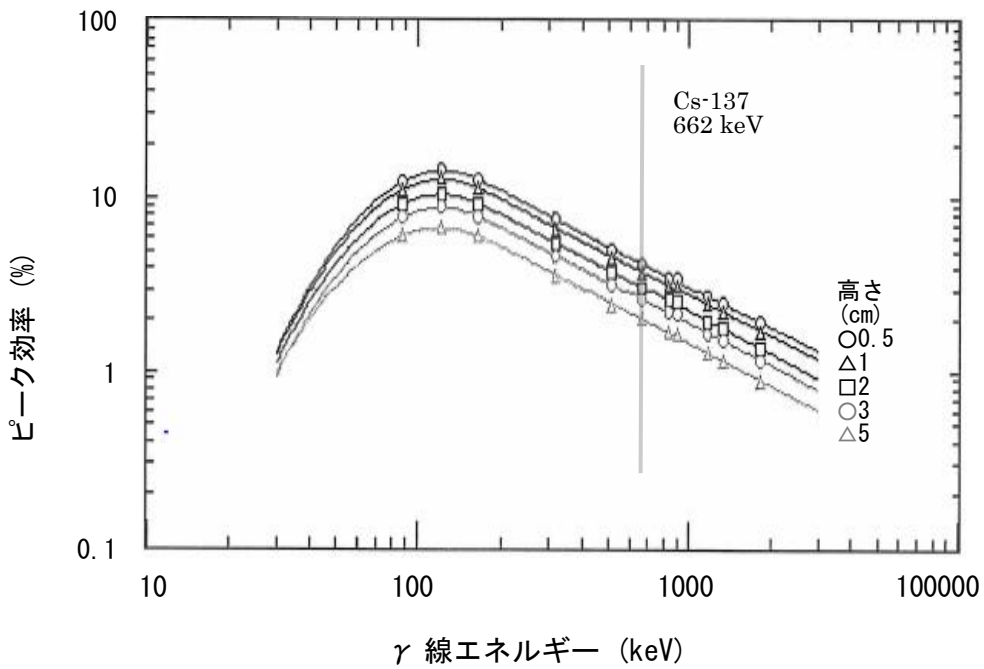


図3 U8 容器の異なる試料高さにおけるピーク効率曲線

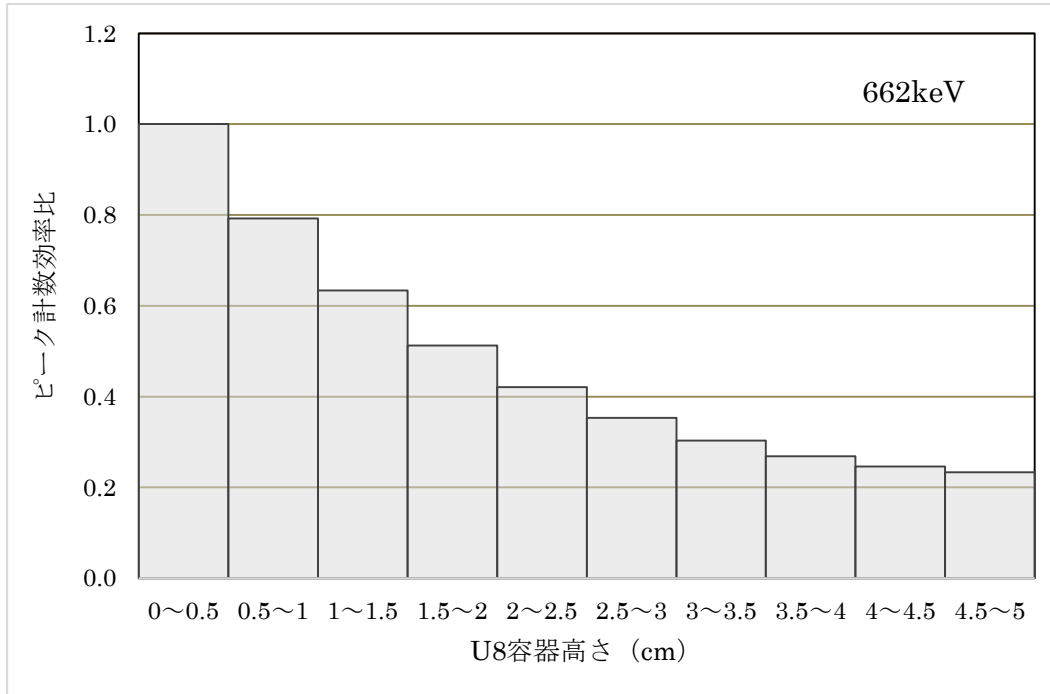


図4 U8 容器における試料位置とピーク効率の変化の例  
高さ0から0.5cmのピーク計数効率を1としたときの  
0.5cm刻みの高さにおける相対ピーク効率



