

千葉県におけるゲルマニウム半導体検出器を用いた 農林産物中の放射性物質検査法

木村 知*¹・久保田貴志

キーワード：農林産物，放射性セシウム，ゲルマニウム半導体検出器，測定容器，検出限界値

I はじめに

2011年3月11日に発生し、甚大な被害を及ぼした東日本大震災に伴い、福島第一原子力発電所において放射能漏れ事故が発生した。これは、国内が発生源となった大規模放射能漏れ事故として、初めての事例である。これにより、東北から関東地方を中心に、広範囲にわたり農産物等が人工放射性核種の汚染を受けた。特に、放出量の多かった放射性ヨウ素（代表核種 ^{131}I ）や放射性セシウム（代表核種 ^{134}Cs 及び ^{137}Cs ）が事故当初大きな問題となり、人の健康への影響が懸念された。このうち、半減期の短い放射性ヨウ素は既に減衰して環境中から検出されておらず、現在においては、半減期の長い ^{134}Cs （半減期 2.06 年）及び ^{137}Cs （半減期 30.17 年）が汚染の主な原因核種となっている。

本県においても、環境中の放射性物質モニタリングを実施してきたが、県産農産物の安全確保のための検査体制の強化が必要となり、「2011年度農林水産物等の放射性物質測定に係る整備事業」により放射性物質測定器を導入し、2012年度から本格的に運用することとなった。さらに、2012年度から「農林業分野における放射性セシウムの実態調査と動態把握」という課題で放射性セシウムを対象に水稻、野菜及び普通畑作物では土壌からの吸収を、茶樹、果樹、タケノコ及びシイタケ原木では樹体内の動態を把握するための研究プロジェクトが開始した。このように、2012年には本測定器を用いた検査体制を整備する必要がある。

食品中の放射性物質検査は、2002年5月9日の厚生労働省事務連絡「緊急時における食品の放射能測定マニュアルの送付について」（以下、緊急時マニュアル）を参照して行う旨が、2011年3月17日に示されている。この緊急時マニュアルにおける検査法は、文部科学省放射能測定法シリーズNo.24（1992）記載の試料調製や測定を参考にしており、その中から分析の一例として、相対効率15%程度のゲルマニウム半導体検出器を用い、測定容器に2Lマリネリ容器及び小型

容器（以下、U8容器とする）を使用した場合の概略が記載されている。しかし、測定法や条件設定に関する詳細な記載はなく、実際に検査を行うには不十分と考えられた。

検査時における測定値と検出限界について、これまで厚生労働省から示されていた暫定規制値は最も低い飲用水に対しても、放射性セシウム200Bq/kgであったが、事故発生以降、新たな基準値が放射性セシウムに対して設定され10Bq/kgとなった。また、厚生労働省通知試験報（2012）においては、検出限界が基準値の1/5以下とされ、飲用水の測定における検出限界は2.0Bq/kg以下を確保する必要がある。一般食品にしても、基準値は100Bq/kgであり、 ^{134}Cs と ^{137}Cs の両検出限界の和が20Bq/kg以下とする必要がある。一方、検出器に用いているゲルマニウム半導体は、個体差や設置環境の影響を受けるため、当研究センターに導入した機器の特徴を把握する必要もある。

このように、当該機器について、測定値のばらつきをできるだけ抑えつつ、現実的な測定時間で、飲用水は2.0Bq/kg以下、一般食品は20Bq/kg以下の検出限界値を確保できるように、予め測定法や条件設定を決める必要がある。そこで、標準試料を用いて、使用する容器及び測定時間について検討した。また、2012年には県産農林産物を測定して検査を実施するとともに、データを解析し、測定値や検出限界値に影響を与える要因を考察したので、その概要について報告する。

また、本研究の実施に当たっては、千葉県農林総合研究センター関係職員及び千葉県農林水産部安全農業推進課担当者の方々に多大なご協力をいただいた。ここに記して、厚く感謝の意を表す。

II 材料及び方法

1. 試料

測定精度の検証及び検出限界の推定には、玄米標準物質（NMIJ CRM7541-a；U8容器，産業技術総合研究所製）及び2012年度CRM玄米試料を用いた相互比較試験用試料（NMIJ CRM7541-a 相当品，2Lマリネリ容器）を用いた。玄米標準物質の認証値は、いずれも ^{134}Cs と ^{137}Cs の合計値で85.4Bq/kg、拡張不確かさは5.3Bq/kg（基準時間：2012年8月1日9:00:00JST）であった。

受理日 2014年8月4日

*¹現農林水産部安全農業推進課

本研究は、農産物等放射性物質対策事業（2012年度）の一環として実施した。

第1表 主な試料と試料密度

試料	試料密度 (g/cm ³)
もみ殻	0.12 ~ 0.16
稲わら	0.11 ~ 0.26
米	0.74 ~ 0.98
生牧草	0.27 ~ 0.53
飼料用青刈りとうもろこし	0.36 ~ 0.48
原乳	0.94 ~ 1.15
たけのこ(可食部)	0.59 ~ 0.90
しいたけ	0.57 ~ 0.89
ほだ木 原木	0.20 ~ 0.38
茶(葉層)	0.17 ~ 0.32
茶(抽出液)	0.87 ~ 1.10
こまつな	0.52 ~ 0.57
土壌(有機層~水田)	0.59 ~ 1.65

また、「農林水産物モニタリング調査及び研究プロジェクト課題」で測定した県産の農林水産物も試料として供試した。その内訳は、原乳、茶、野菜類、果樹類、玄米を含む穀物類、牧草等の飼料用作物、シイタケやタケノコの林産物等であった(第1表)。さらに、葉、枝、根の樹体、シイタケほだ木及びその原木並びに土壌等も試料として供試した。

2. 調査方法

原乳及び玄米等は、そのまま測定容器に充填した。飲用に供する茶については、製茶または荒茶を30倍量の重量の熱水(90℃)に入れ、5回攪拌した。60秒間抽出を行い、40メッシュの篩でろ過し、室温に戻した抽出液を容器に充填した。その他の試料については、10~20mm角の大きさに細切にして容器内に均一に充填した。また、試料によっては乾燥後、粉砕物として充填した。試料の充填時の密度を第1表に示した。なお、試料からの相互汚染を避けるため、前処理場はビニールシート等で養生を行い、使用器具はできるだけ使い捨てが可能なものとした。

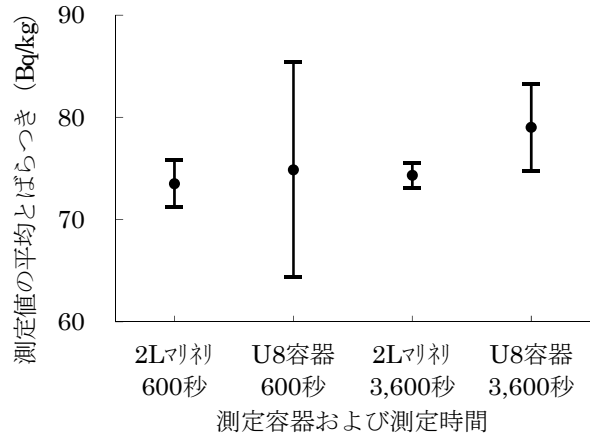
3. 器具及び器材

ゲルマニウム半導体検出器の測定容器としては、U8容器(容積100mL, 口内径50mm; 関谷理化株式会社製)及び2Lマリネリ容器(MAXAM®: 関谷理化株式会社製)を使用し、後者についてはさらにマリネリ容器用の内袋(マリネリ・パウチ: 関谷理化株式会社製)を使用した。また、ゲルマニウム半導体検出器の汚染防止のため、マリネリ容器の外側もポリエチレン製の外袋で包んで測定した。

なお、ゲルマニウム半導体検出器の検出効率の校正には、日本アイソトープ協会製のアルミナ媒体9核種混合標準線源(マリネリ容器:MX033MR);U8容器:MX033U8PP)を用いた。

4. 測定装置

ガンマ線スペクトロメトリーには、ゲルマニウム半導体



第1図 試料量と測定値のばらつき

- 注 1) 図中の誤差棒は標準偏差を示す
 2) 2Lマリネリの試料容積は2L, 試料重量は1,880g U8容器の試料容積は100ml, 試料重量は81g
 3) 供試試料はいずれも玄米標準物質(NMIJ CRM 7541-a)あるいは相当品; 認証値85.4Bq/kg, 拡張不確かさ5.3Bq/kg
 4) 反復数はそれぞれ20回

検出器を用いた。セイコー・イージーアンドジー(株)製のゲルマニウム半導体検出器(SEG-EMS/DS-PA211108; 分解能1.84keV, 相対検出効率34.2%)を用いた。多重波高分析器は同社製MCA7600, スペクトル解析及び濃度計算は同社製γ線核種分析プログラムを用いた。

III 結果及び考察

1. 玄米標準物質を用いた測定条件の検討

(1) 測定装置の妥当性確認及び測定精度の維持管理

測定装置の妥当性確認及び測定精度の維持管理のため、玄米標準物質(U8容器に充填)を用いて、測定時間を3,600秒とし、その測定値を認証値と比較した。その結果、測定値と認証値の差の絶対値が測定値と認証値の不確かさの合成標準不確かさの2倍より小さいことから、95%の信頼水準において、測定値と認証値の間に有意差はないと近似でき(データ省略)、測定装置の妥当性は確認できた。また、前述と同様の操作を定期的に行い、測定精度を管理した。

(2) 試料量が測定値及び検出限界値へ及ぼす影響

玄米標準物質(U8容器に充填)及び相互比較試験用試料(NMIJ CRM7541-a 相当品, 2Lマリネリ容器)を用いて、測定時間を600秒及び3,600秒の2区を設定し、測定回数は20回とした。試料量が測定値及びそのばらつきに及ぼす影響について検討したところ、同一の測定時間で比較した場合、U8容器の方が測定値のばらつきは大きかった(第1図)。

第2表 試料量の違いと検出限界

測定容器	2Lマリネリ		U8容器	
測定時間 (sec.)	600	3,600	600	3,600
検出限界 (Bq/kg)	3.80	1.33	40.86	11.90

- 注1) 2Lマリネリの試料容積は2L, 試料重量は1,880g, U8容器の試料容積は100ml, 試料重量は81g
 2) 供試試料はいずれも玄米標準物質 (NMIJ CRM 7541-a) あるいは相当品; 認証値 85.4Bq/kg, 拡張不確かさ 5.3Bq/kg
 3) 反復数はそれぞれ20回

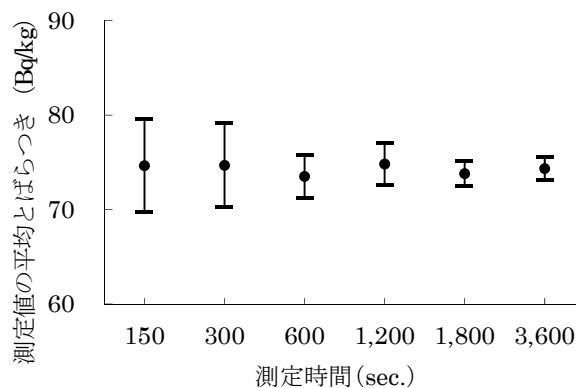
なお、玄米標準物質充填の U8 容器を用いた測定時間 3,600秒での測定値は、認証値を放射壊変による補正した値と比較した結果、良く一致した(データ省略)。しかし、この値はU8容器での600秒測定及び2Lマリネリ容器(600秒及び3,600秒測定)での測定値と比べ、4Bq/kgほど高くなったが、これについては認証値の拡張不確かさの範囲内に入ることから有意差はないと判断した。

同じ測定結果から、2Lマリネリ容器及びU8容器を用いて、測定時間が600秒及び3,600秒での検出限界値を第2表に示した。いずれの測定時間の場合もU8容器を用いた方が検出限界値は約9倍高かった。冒頭で述べたように、基準値が100Bq/kgの一般食品を測定する場合は、検出限界値が20Bq/kg以下を確保する方法で測定することになる。一方、U8容器を用いた600秒の測定では検出限界が40.86であったことから、試料量の少ないU8容器を用いた測定では、場合によっては後述のように測定時間を延長しなければ検出限界値が確保できない場合があることが判った。

(3) 測定時間が測定値及び検出限界値に及ぼす影響

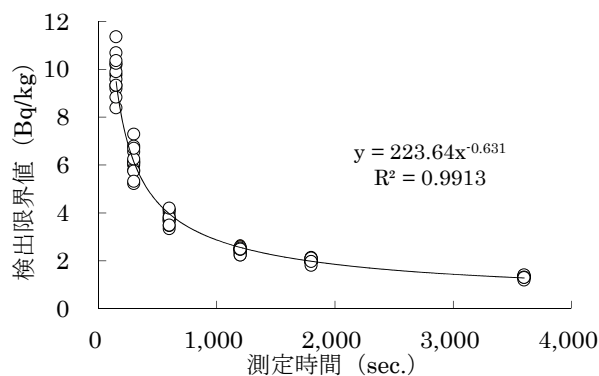
玄米標準物質同等であるCRM玄米試料を2Lマリネリ容器に充填し、測定時間を150, 300, 600, 1,200, 1,800, 3,600秒として、それぞれ20回ずつ測定値と検出限界値(いずれも¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計値)を測定した。なお、測定には同一の充填試料を検出器の上で移動させることなく、ジオメトリを保持して行った。

その結果、測定値の平均値は測定時間による大きな差は認められなかった(第2図)。一方、測定時間が長くなるほど測定値のばらつきは小さくなる傾向にあった。また、測定時間が長くなるほど検出限界値は低くなった(第3図)。冒頭で述べたように、飲用水の基準値は、10Bq/kgであり検出限界は2.0Bq/kgを満たす必要がある。このことを踏まえると、もっとも基準の厳しい飲用水を想定した場合、測定値のばらつきと検出限界の観点から本県における検査



第2図 測定時間と測定値のばらつき

- 注1) 図中の誤差棒は標準偏差を示す
 2) 測定容器は2Lマリネリ容器
 3) 試料容積は2L, 試料重量は1,880g
 4) 供試試料は玄米標準物質 (NMIJ CRM 7541-a) 相当品; 認証値 85.4Bq/kg, 拡張不確かさ 5.3Bq/kg
 5) 反復数はそれぞれ20回



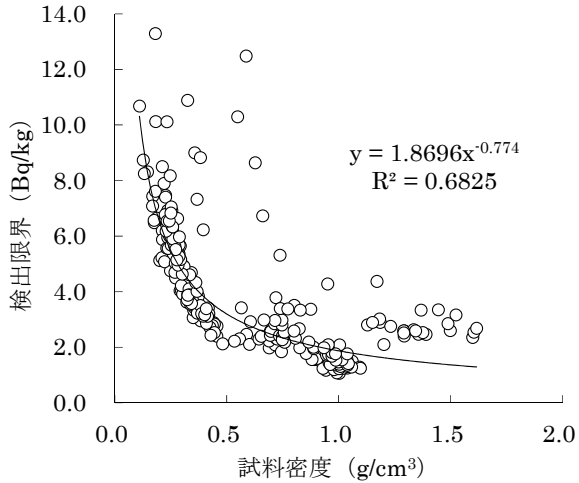
第3図 測定時間と検出限界値

- 注1) 測定容器は2Lマリネリ容器
 2) 試料容積は2L, 試料重量は1,880g
 3) 供試試料は玄米標準物質 (NMIJ CRM 7541-a) 相当品
 4) 反復数はそれぞれ20回

は可能な限り2Lマリネリ容器を使用して試料量を確保しつつ、測定時間は少なくとも1,800秒必要と判断した。それらが確保できない場合は必要に応じて、測定時間を延長する必要がある。

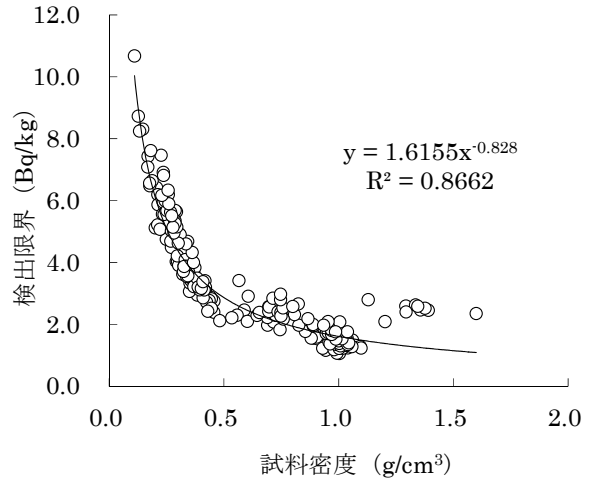
2. 2012年度に実施した検査結果の解析

2012年度に実施したモニタリング調査及びプロジェクト研究用として分析した試料は、総計1,372検体であった。使用した機器はゲルマニウム半導体検出器であり、可能な限り2Lマリネリ容器を使用して測定したが、試料量が確保できない場合にはU8容器を使用し測定した。なお、測定値は概ね、基準値以下であったが(データ省略)、前段で検討した玄米標準物質と異なり、実際に分析した試料は



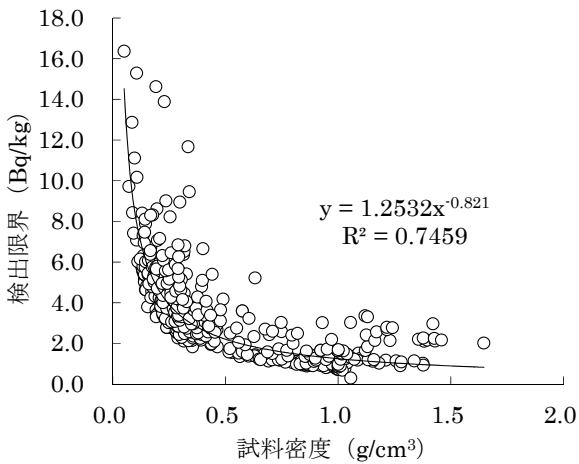
第4図 試料密度と検出限界

注 1) 測定容器は2Lマリネリ容器
2) 測定時間は1,800秒



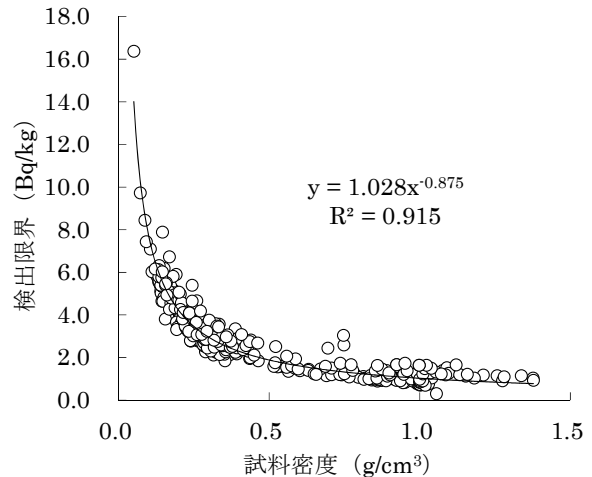
第6図 試料密度と検出限界

注 1) 測定容器は2Lマリネリ容器
2) 測定時間は1,800秒
3) 試料の測定値は100Bq/kg以下



第5図 試料密度と検出限界

注 1) 測定容器は2Lマリネリ容器
2) 測定時間は3,600秒



第7図 試料密度と検出限界

注 1) 測定容器は2Lマリネリ容器
2) 測定時間は3,600秒
3) 試料の測定値は100Bq/kg以下

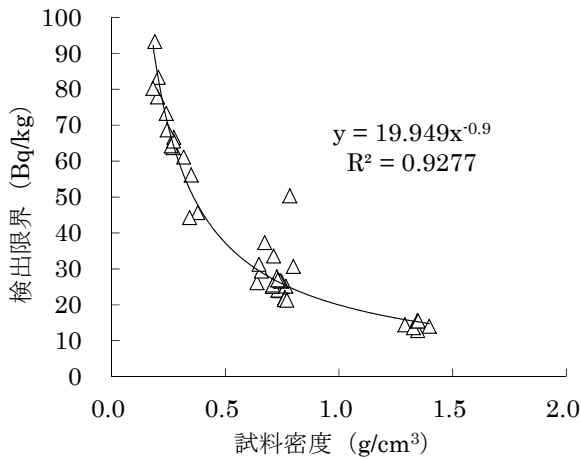
形状や密度も様々であった。これら多種多様な試料に対して、測定容器や試料の密度の違いが検出限界にどのように影響を及ぼすかを解析した。また、測定した¹³⁷Csと¹³⁴Csの存在比の時間経過に伴う変化について確認した。

(1) 2Lマリネリ容器における試料密度と検出限界値

前述のとおり放射性セシウムの測定値のばらつきや検出限界値は、試料量と測定時間により影響を受けることが明らかとなった。マリネリ容器は定容積であることから、試料密度が異なると重量が変化するため、試料密度の違いが検出限界値に影響すると考えられる。実際に、供試した試料は密度が大きく異なっていることが確認された(第1表)。そこで、試料密度が検出限界値に及ぼす影響につい

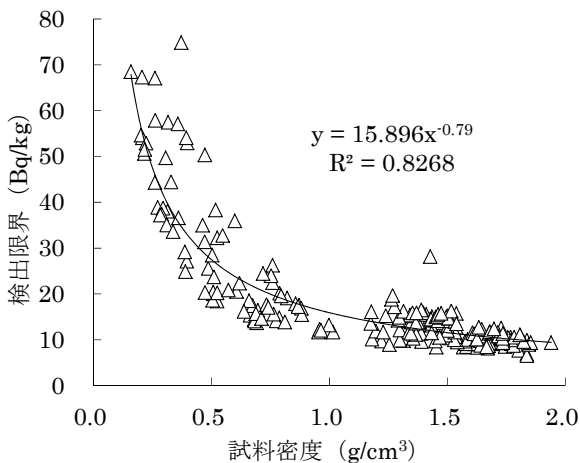
て検討した。放射性セシウム濃度は¹³⁷Cs及び¹³⁴Csの合計値とし、測定時間を1,800秒及び3,600秒の2グループに区分した。

2Lマリネリ容器を使用し、測定時間1,800秒及び3,600秒における試料密度と検出限界値の関係を第4図から第7図に示した。その結果、1,800秒及び3,600秒測定いずれの場合も、試料密度が高くなると検出限界値が低くなる傾向がみられた。しかし、いずれの測定時間とも、近似曲線回帰式から外れる試料が認められた(第4図、第5図)。そこで、放射線強度の低い試料、すなわちセシウムの合計値が100Bq/kg以下の試料に限定したところ、近似曲線回帰式に良く適合した(第6図、第7図)。すなわち、セシウムの



第8図 試料密度と検出限界

- 注 1) 測定容器は U8 容器
2) 測定時間は 1,800 秒



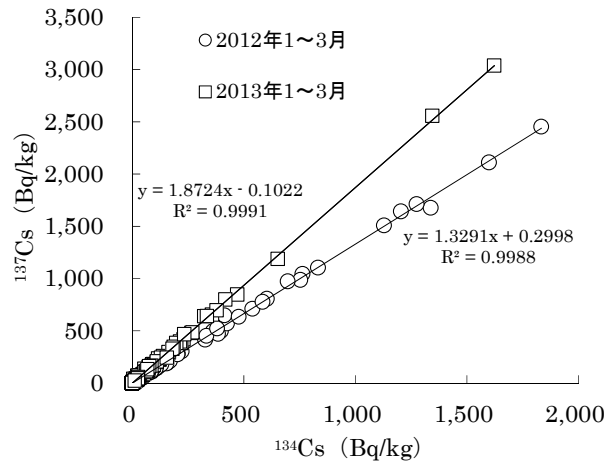
第9図 試料密度と検出限界

- 注 1) 測定容器は U8 容器
2) 測定時間は 3,600 秒

合計値が100Bq/kg以下の試料に限定した場合、1,800秒測定においては、試料密度と検出限界値で回帰式の決定係数が0.866と全試料での場合より高くなり、近似曲線回帰式に良く適合し(第6図)、試料密度が0.8g/cm³以上あれば、検出限界値は飲用水のための検出限界の目標である2.0 Bq/kg以下を確保できると推測された。また、3,600秒測定においても、セシウムの合計値が100Bq/kg以下の試料に限定した場合、近似曲線回帰式の決定係数が0.915と1,800秒測定の場合よりさらに高くなり(第7図)、試料密度が0.5g/cm³以上あれば検出限界値は2.0Bq/kg以下を確保できると推測された。

(2) U8容器における試料密度と検出限界値

次に、U8容器を使用して測定時間が1,800秒及び3,600秒における試料密度と検出限界値の関係を第8図及び第9図に示した。2Lマリネリ容器と同様に、U8容器でも試料



第10図 ¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs の存在比

- 注 1) 供試試料は 2012 年 1~3 月 及び 2013 年 1~3 月に測定された県産農畜水産物と土壌等
2) 2012 年 1~3 月 254 点,
2013 年 1~3 月 228 点

密度が高くなると検出限界が低くなる傾向がみられ、測定時間1,800秒より3,600秒の方が検出限界値は低くなった。しかし、2Lマリネリ容器と比較すると、検出限界値は高くなった。

得られた近似回帰曲線から、測定時間1,800秒の場合、試料密度が1.0g/cm³以上あれば、検出限界値は一般食品のための検出限界の目標である20Bq/kg以下を確保できると推測され、測定時間3,600秒の場合、試料密度が0.75g/cm³以上あれば、検出限界値は20Bq/kg以下を確保できると推測された。

なお、南谷ら(2012)は、牛肉を検査対象としてU8容器を用いた場合、厚生労働省通知試験法の要件(検出限界値が100Bq/kgの基準値で20Bq/kg以下であること)を常に満たすためには、測定時間を3,600秒程度とする必要があると報告している。一般的な牛肉の密度は0.75g/cm³以上と考えられることから、本報告の結果と概ね一致した。

(3) 放射性物質の半減期を踏まえた¹³⁴Csと¹³⁷Csの存在比
当研究センターでは、放射性セシウムの検査を2012年1月から開始し、2014年も検査は継続中である。放射性物質は壊変を繰り返し、最終的に安定した物質へ変化する。¹³⁴Csは半減期2.06年、¹³⁷Csは半減期30.17年と核種により異なっている。このため、時間の経過とともに放射線量も減衰する中、フォールアウト当初は¹³⁴Csと¹³⁷Csは同率であったが、その比率は時間経過とともに変化する。そこで、第10図に2012年1~3月及び2013年1月~3月の両期間における¹³⁴Csと¹³⁷Cs濃度の存在比を示した。縦軸を¹³⁷Cs、横軸を¹³⁴Csとした。両測定期間における試料中の¹³⁴Cs及び¹³⁷Cs濃度の関係を図示すると直線的関係にあり、測定

時期の違いにより直線の傾きが異なっていた。すなわち、調査開始から時間経過にともない、これら2種のセシウムの存在比が変化していた。2012年1～3月における ^{134}Cs と ^{137}Cs の実際の存在比は0.75:1であったが、2013年1月～3月には0.53:1と変化しており、放射壊変の補正から試算される予測存在比と近似していることが確認できた。このように、フォールアウト直後の比率を1:1とした場合の予測値と実測値が概ね一致した。

県民の放射性物質に対する不安感や食の安全・安心への関心は依然として高く、検査品目によっては、今後も長期間に渡るモニタリング等の調査が必要である。

本研究で得られた結果により、今後の当県における農産物等の放射性物質調査にあたっては次の点を考慮して実施する。

お茶など飲用水の基準が適用されるものを測定する場合には、2Lマリネリ容器で測定する。一般食品の基準が適用される農産物を測定する場合は、測定値のばらつきを抑えるため可能な限り2Lマリネリ容器で測定する。試料量を2L確保できない場合にはU8容器を用いて測定する。U8容器での測定は、試料密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば1,800秒、試料密度が $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ であれば3,600秒の測定で検出限界値 $20\text{Bq}/\text{kg}$ 以下を確保できると推測される。

しかし、以上の試料量や試料密度の条件が満たされない場合は測定時間を必要に応じて延長する必要がある。

IV 摘 要

ゲルマニウム半導体検出器を用いた場合の測定値の信頼性について、特に測定値のばらつきと検出限界の面から検討した。さらに、今回の試験で得られた結果を基に千葉県におけるゲルマニウム半導体検出器による農産物等の放射性物質検査を実施し、その検査結果について解析を行った。

1. 玄米標準物質を用いて測定条件を検討した結果、2Lマリネリ容器では、測定時間150秒から3,600秒の範囲においては測定値に大きな差はなかった。測定時間が長くなるほど測定値のばらつきは小さくなり、検出限界値は

低くなった。測定時間600秒及び3,600秒では、測定時間が長いほうが検出限界値は低く、その値は2Lマリネリ容器に比べてU8容器では約9倍高くなった。U8容器を用いた測定では、測定時間を延長しなければ検出限界値が確保できない場合があることが判った。

2. ゲルマニウム半導体検出器により2012年度に実施した検査結果の解析によると、測定時間1,800秒及び3,600秒における試料密度と検出限界値の関係は、試料密度が高くなると検出限界が低くなる傾向がみられた。すなわち、2Lマリネリ容器においては、1,800秒測定の場合、試料密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、3,600秒測定の場合、試料密度が $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば飲用水の測定に必要な検出限界値、 $2.0\text{Bq}/\text{kg}$ 以下を確保できると推測された。また、U8容器においては、1,800秒測定の場合、試料密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、3,600秒測定の場合、試料密度が $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、一般食品の測定に必要な検出限界値、 $20\text{Bq}/\text{kg}$ 以下を確保できると推測された。 ^{134}Cs と ^{137}Cs の存在比は、フォールアウトの直後の比率を1:1とした場合の予測値と概ね一致した。

V 引用文献

- 厚生労働省医薬局食品保健部監視安全課 (2002) 緊急時における食品の放射能測定マニュアル. <http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000001558e-img/2r98520000015cfm.pdf>
- 厚生労働省医薬食品局食品衛生部 (2012) 食品中の放射性セシウム検査法. http://www.mhlw.go.jp/shinsai_jouhou/dl/shike-nhou_120316.pdf
- 南谷 臣昭・永井 宏幸・中村 昌司・大塚 公人・坂井 至通 (2012) 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トリーによる牛肉中の放射性セシウム分析. 食衛誌. 53: 177-182.
- 文部科学省 (1992) 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法. (財)日本分析センター. 千葉