

Ⅱ. 分 担 研 究 報 告

食品中放射性物質等有害物質調査

曾我 慶介

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）
食品中の放射性物質等検査システムの評価手法の開発に関する研究
平成 29 年度研究分担報告書

分担研究課題：食品中放射性物質等有害物質調査

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：平成 23 年 3 月 11 日の東京電力福島第一原子力発電所事故により、放射性物質や化学物質が環境中に放出され、食品に移行したことは食品衛生面で大きな問題となった。一方で、食品にはもともと天然の放射性核種等の人体に有害な化学物質が含まれている。そこで本研究では事故等により環境汚染を引き起こす放射性核種を中心に、今後新たに検討すべき核種等を探索することを目的に食品中放射性核種等について調査を行う。平成 29 年度は、学術論文、国連科学委員会（UNSCEAR）報告書を中心に、過去の原子力災害情報や人工または天然放射性核種に関連した近年の食品摂取量調査について文献調査を行った。原子力災害について調べた結果、原発事故時の原子炉の温度・圧力の状態や燃料の種類によって放出核種の性質や種類が異なることや、また事故の時期によって食品への移行の度合いが異なるなどの特徴が見られた。また、近年の摂取量調査では天然放射性核種であるポロニウム 210 やカリウム 40 の内部被ばく線量が、福島原発事故等の人工放射性核種からの影響に比して大きいことが認められた。特に、現在の日本の国民一人あたりのポロニウム 210 からの内部被ばくは年間 0.73 mSv と見積もられており、世界的に見ても高い値であった。しかし、文献データは測定試料数が少なく、線量範囲も大きな開きが見られた。その原因の一つに分析法が煩雑なことが挙げられた。ポロニウム 210 は純 α 線放出核種なため、適切な前処理が必要であるが、食品中ポロニウム 210 の公定法は存在せず、土壌などの環境試料用の方法が流用されている。そこで、本研究では食品に焦点をあて、より実用的なポロニウム 210 分析法の開発を目的に、半減期の長いポロニウム 209 を用いて分析条件の検討を行った。ポロニウムを金属板に沈着するステップにおいて、化学分離後ステンレス板電着法、直接ステンレス板電着法と銀板自然析出法の 3 種類の方法の利便性を検証した。様々な食品マトリクスに対し、各手法を適宜使い分けることで、時間と価格コストを抑えたポロニウム分析が可能なが示唆された。

A. 研究目的

平成 23 年 3 月 11 日の東京電力福島第一原子力発電所事故により、放射性核種や化

学物質が環境中に放出され、食品に移行したことで、食品衛生面で大きな問題となった。一方で、食品にはもともと天然の放射

性物質等の人体に有害な化学物質がいくらか含まれているのも事実である。そこで本研究では、原子力災害による汚染データから、近年の食品に含まれる放射性物質の実態調査までを多面的かつ広範囲に文献調査を行い、人体に影響が大きい放射性核種として今後新たに検討すべき核種等を探索することを目的とした。また、探索した結果、その放射性核種の分析法が必要であれば、その開発に着手することとした。

B. 研究方法

1. 文献調査

PubMed、Google Scholar といった文献検索エンジンを使用して関連する学術論文を探索した。United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) など国連関連のレポートは各機関のホームページより入手した。

2. ポロニウム分析

・食品試料と放射能標準溶液

食品を 11 群（米、米以外の穀、菓子、豆、果物、緑黄色野菜、その他野菜、魚、肉、乳製品、調味料類）に分類し、群ごとに混合・均一化した混合試料を用いた（表 4）。食品認証試料として NIST-4358（海洋甲殻類）と NIST-4359（海藻）を米国国立標準技術研究所 (NIST) から購入した。ポロニウム 209（半減期：102 年）標準硝酸溶液（拡張不確かさ [k=2]：3.0%）は Eckert&Ziegler 社から日本アイソトープ協会を通じて購入した。

・湿式分解

食品試料は生試料 50 g を、80°C で一晩乾燥させた。1L ビーカーに上記乾燥試料

を加え、内部標準物質ポロニウム 209 硝酸溶液を 0.04Bq 添加後、硝酸と過酸化水素水を用いて 120°C で湿式分解を行った。分解終了点は分解反応時に褐色のガスの発生がなくなる時点とした。湿式分解液を乾固直前まで加熱濃縮し、6M 塩酸 10 mL を加えさらに乾固直前まで加熱濃縮した（ポロニウム塩化物フォーム）。

・化学分離

化学分離を行う場合は、既報 (Miura et al. 1999) を参照し、キレート抽出クロマトグラフィーにより行った。ポロニウム塩化物フォームの乾固直前の試料に 4M 塩酸 20 mL を加え加熱し、0.45 nm のメンブレンフィルターでろ過した。カラムは Sr/Spec Resin 50-100 μm (Cartridges-2 ml) (Eichrom Technologies 社) を使用し、4M 塩酸 20 mL で予めコンディショニング後、ろ過液を添加した。4M 塩酸 20 mL、続いて 6M 硝酸 4 mL を負荷してカラムを洗浄後、6M 硝酸 20 mL を負荷してその溶出液をポロニウム溶液として回収した。金属板沈着前に硝酸を乾固直前まで加熱濃縮し、6M 塩酸 10 mL を加え、乾固直前手前まで加熱濃縮し（ポロニウム塩化物フォーム）、次の沈着ステップへと進んだ。

・ポロニウムのステンレス板電着法

ステンレス板 ($\Phi 24.5$ mm, 薄さ 1.0 mm) (東京光電社) にポロニウムを沈着させるために、テフロン製容器底にステンレス板（陰極）を固定し、ポロニウム塩化物フォーム乾固直前試料に 0.5M 塩酸 10 ml、アスコルビン酸を加え、白金電極（陽極）を浸し、電解分析装置 ANA-2 (東京光電社) を用いて 1~3 時間通電した（以下、電着と表記）（図 1 左）。電極間距離は 5 mm と

した。電着後はテフロン製容器からステンレス板を取り出し、洗浄後、自然乾燥させて測定試料とした。

・ポロニウムの銀板自然析出法

銀板（純度 99.99%、Φ25.0 mm、薄さ 1.0 mm）（メジャーワークス社）にポロニウムを析出するため、ビーカーにポロニウム塩化物フォームの試料を移し、アスコルビン酸を加え、0.5M HCl で 200 mL とした。図 1（右）に示すように、テフロン製ディスクホルダー（Tracerlab GmbH）に銀板を取り付け、塩化物フォームの溶液に浸け、攪拌しながら 90°C で 2~16 時間析出させた。その後、銀板を取り出し、洗浄後、自然乾燥させて測定試料とした。

・α線測定

ポロニウム電着板を測定試料とし、450 mm² シリコン半導体検出器 PIPS（ミリオンテクノロジー・キャンベラ社）によって 160,000 秒間測定し、α線スペクトロメトリーを行った。データ解析には Genie 2000 spectroscopy system software（ミリオンテクノロジー・キャンベラ社）を使用した。α線スペクトロメトリーのエネルギー校正は Eckert&Ziegler 社から購入したガドリニウム 148（3.18 MeV）、アメリシウム 241（5.49 MeV）、キュリウム 244（5.79 MeV）の 3 点の円盤標準線源を用いて行った。ポロニウム 209（4.88 MeV）およびポロニウム 210（5.30 MeV）のエネルギー領域における、バックグラウンド計測は 160,000 秒間測定して 0 または 1 カウントであった。この場合の検出限界値は、ISO 11929-7 に基づき、試料量 50 g、計数効率 21%、ポロニウム回収率 75%、k=1.625 として、0.004 Bq/kg と算出された。

各検討におけるポロニウム回収率は標準硝酸溶液ポロニウム 209 の回収率により評価した。回収率を求めるために、α線スペクトロメトリーにおける α線計数効率を求めた。使用する金属板によって、試料形状と半導体検出器のジオメトリーの関係が異なるため、ステンレス板と銀板では別々に計数効率を求めた。計数効率を求めるための線源としてポロニウム 209 を電着あるいは自然析出させた α線源を用いた。PR ガスを流通させながら測定する低バックグラウンド 2π ガスフロー計測器（LBC-4302B、日立製作所）によって金属板上のポロニウム 209 放射能を定量した。次に、その線源をシリコン半導体検出器において測定し、その正味計数率を放射能定量値で除することで計数効率を求めた。ポロニウム回収率は以下に示す式で算出した。R_{Po}：ポロニウム回収率、n_{add}：ポロニウム 209 の正味計数率（cps）、ε：計数効率、D：添加したポロニウム 209 の正味計数率（cps）

$$R_{Po}(\%) = \frac{n_{add}}{\varepsilon \cdot D}$$

認証試料を用いたポロニウム 210 分析法の評価では、ポロニウム 210 放射能濃度及びその不確かさを以下の式を用いて算出した。A_{Po}：ポロニウム 210 放射能（Bq/kg）、u：不確かさ、n_{Po}：ポロニウム 210 の正味計数率（cps）、D：添加したポロニウム 209 の放射能（Bq/kg）、n_{add}：ポロニウム 209 の正味計数率（cps）、W：試料重量（g）

$$A_{Po} \pm u(A_{Po}) = n_{Po} \cdot \frac{D}{n_{add}} \cdot \frac{1000}{W} \pm A_{Po} \sqrt{\left(\frac{\sqrt{n_{Po}}}{n_{Po}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{n_{add}}}{n_{add}}\right)^2 + \left(\frac{u(D)}{D}\right)^2}$$

放射能濃度は認証試料の認証日に減衰補

正を行った。

C. 結果と考察

1. 文献調査

・過去の原子力施設事故と福島第一原発事故の比較

UNSCEAR 報告書 (2008) を参考に、福島第一原発事故以前の原子力災害で、重大な被害をもたらしたものをピックアップした。この報告書には核施設、工業施設、身元不明線源、大学または研究機関、医療機関での事故で主要なものが取り上げられている。今回は特に、核施設関連の事故で環境中に大量の放射性核種を放出した事例を取り上げた (表 1)。核兵器施設関連では、ソ連 (現ロシア) のマヤーク核技術施設 [国際原子力事象評価尺度 (INES) : 5]、英国のウィンズケール原子炉 (INES : 5)、米国のウラン燃料加工工場、ロシアのシベリア化学コンビナート (INES : 4) の 4 件、非核兵器施設では米国のスリーマイル島原発 (INES : 5)、ソ連のチェルノブイリ原発 (INES : 7)、日本の東海村核燃料加工施設 (INES : 4) の 3 件の計 7 件の事故が、大きな環境汚染をもたらしたとして示されている。この中でも特に重篤な被害をもたらしたのがチェルノブイリ原発事故とされる。そこで、2011 年に日本で起こった福島第一原発事故とチェルノブイリ原発事故によって放出された放射性核種を、Review (Steinhauser et al. 2014) と UNSCEAR 報告書 (2013) および原子力安全・保安院発表のデータ (平成 23 年 10 月 20 日) を基に比較した (表 2)。

全体的にみると、福島第一原発事故で飛

散した放射性核種の放射能は、チェルノブイリ原発事故の 1/10 程度であった。性質ごとに見てみると、希ガスの放出量は福島第一原発事故の方が多く、揮発性元素はチェルノブイリ原発事故の方が同程度から 10 倍以上多かった。一方で、福島第一原発事故では非揮発性核種の放出量は比較的少なく、対して、チェルノブイリ原発事故では半揮発性・難揮発性物質も多く放出しており、100 km 離れた地域までそれらを沈着させた。この原因として、福島原発の事故の際には、地震により緊急停止措置が取られ、環境放出時臨界状態にはなく、多くの非揮発性核種が大気中には飛散しなかったと考察されている。原子炉施設事故による放射性核種の放出パターンは、事故時の温度、圧力などの状況によって、揮発性または非揮発性など核種に違いが出ると考えられる。

また、セシウム 134/セシウム 137 の比率は、福島第一原発事故の際は約 1 であったが、チェルノブイリ原発事故では約 0.5 であった。これは原子炉の形式とその燃料の違いによって説明されうる。チェルノブイリ原発は当時ソ連が独自で開発した黒鉛減速沸騰軽水圧力管型原子炉 (RBMK) を採用しており、東京電力の採用する沸騰水型原子炉 (BWR) とでは用いる燃料のウランの濃縮程度が異なるためと推測される (RBMK では約 2%、BWR では 3-4%)。ウラン濃縮程度が高いと、セシウム 137 量に対して、安定同位体セシウム 133 の中性子捕獲により生成するセシウム 134 量が多くなるため、結果的に放出割合もそれに起因して大きくなると考えられた。

食品の放射性物質による汚染を考える

場合、原子力施設からの放射性核種の放出割合のほか、放出された核種の食品への移行のしやすさも影響する。福島原発事故が発生した3月11日は日本では主な作物の栽培前であったことから、作物の栽培が始まっていたチェルノブイリ原発事故の4月26日と比べて直接汚染された作物の量は少なかったと推測される。

福島第一原発事故では核分裂により生じた希ガス・揮発性物質である放射性キセノン、ヨウ素、セシウム、テルルが主に環境中に放出され、次いで揮発性の低い放射性ストロンチウム、プルトニウムなどが放出されている。UNSCEARの委員会では、キセノンは放出量は多いものの、半減期および化学的性質から放射線影響の点では無視できるとされた。半減期が一年未満と短い放射性ヨウ素、テルル等は現在の食品放射性物質の基準値に含まれていないが、減衰速度が速いため、食品に残留することによる長期的影響は少ないとされる。大気と陸域環境において、地表に沈着したストロンチウムのレベルは、セシウムのそれより大幅に低いため、UNSCEARの委員会は評価に含めていない。また、地表に沈着したプルトニウムのレベルは非常に低く、ほとんどが検出限界以下であった。

日本では平成24年4月に、半減期一年以上の8核種(セシウム134、セシウム137、ストロンチウム90、プルトニウム238、プルトニウム239、プルトニウム240、プルトニウム241、ルテニウム106)からの被ばくが年間1mSv以下になるように、食品中放射性セシウム(セシウム134および137)の基準値が設定された。放射性セシウム以外の6核種はほとんど検出されな

いことから、食品中放射性セシウム濃度によって原発事故により飛散した放射性物質の食品からの影響を評価することが可能である(薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会、放射性物質対策部会報告書、平成24年2月23日)。福島原発事故以後のセシウムの摂取量調査では、いずれの報告でもセシウムの影響は「1mSv/年」を大きく下回っており、2012年でも0.1 mSv/年以下であったことから、食品検査に基づく出荷制限等の流通規制の施策が効果的に機能していることを裏付けていると考えられた(Sato et al. 2013, Uekusa et al. 2014, Hirokawa et al. 2016, 2016年度 Coop Press Release)。今後も食品中放射性核種濃度に関する調査は継続し、結果を注視していく予定である。

・天然放射性核種の調査

天然放射性核種のデータに着目すると、ポロニウム210による内部被ばくは、UNSCEARの公表する世界平均の年間実効線量は0.07 mSvであったが、2009年に発表された学術論文(Ota et al. 2009, Sugiyama et al. 2009)によると日本国民の平均は0.73 mSvまたは0.15-0.81 mSvと見積もられ、食品中放射性物質としてポロニウム210は人工核種である放射性セシウム等と比較しても被ばく寄与の大きい核種であることが示唆された(表3)。一方、カリウム40はUNSCEARによると世界平均では0.17 mSv、Sugiyamaらによると国内の各地域では0.1~0.2 mSvと推定され、地域差は見られなかった。ポロニウム210は最も毒性の高い放射性核種の1つと考えられており、国際放射線防護委員会

(ICRP)によると、経口摂取による成人の実効線量係数は0.0012 mSv/Bqとされ、放射性セシウムより約100倍高い(ICRP Publication 72)(表2)。しかし、既報の摂取量調査による食品中ポロニウム210濃度は食品種や地域によって大きく偏りが見られることから、精度の良い摂取量推定のためには今後さらに多数の試料を用いた調査が必要と考えられる。

2. ポロニウム分析法の検討

ポロニウム210は他の核種と比較して内部被ばく寄与が大きい、純アルファ線放出核種で測定が困難なことが問題として挙げられる。例えば、近年の食品中ポロニウム210分析法は土壌や生物試料など環境試料を標的とした手法が主に利用されているが、操作は煩雑でコストのかかるものが多い。比較的簡便な手法も報告されているが(Lin et al. 2009)、食品全体に適用可能かどうかの詳細な検討はなされていない。これまでに日本学術振興会(研究課題:15K18914)の助成を受けて、ポロニウム分析法について、ポロニウム209を標的とした基礎的な検討を行ってきたが、本研究では分析精度についてさらに多面的に、かつ詳細に検証し、高精度でかつ実用的な食品中ポロニウム210分析法に資することを目的とした。

・ポロニウムの金属板への沈着法の検討

一般的に、金属板として銀板、ニッケル板、銅板、ステンレス板が使用されるが、既報で効率の良いとされるステンレス板にポロニウムを電着する方法(ステンレス板電着法)(Miura et al. 1999, Uesugi et al.

2010)と、海外で報告例の多い銀板にポロニウムを自然析出させる方法(銀板自然析出法)(Lin et al. 2009, Lee et al. 2014, Prabhath et al. 2015)の2種類の手法について標準硝酸溶液で検討した。ステンレス電着法では開始2時間で、銀板自然析出法では8時間でポロニウム回収率が約90%に達した(図2)。ステンレス板電着法は、既存の報告でも同程度であったことから、再現性が高く、時間効率も良い手法と考えられた。よって、ステンレス板電着法は銀板自然析出法よりも迅速でかつ金属板の価格コストが低く、有用と考えられた。

・食品群別混合試料を用いた検討

各食品群別の混合試料(表4)を用いて、湿式分解から α 線測定までの流れを検討した。最初に湿式分解条件について、既報を基に検討した。ポロニウムは高温で揮発しやすい性質を有するが、試料の穏やかな加熱乾燥中のポロニウム揮発は無視できると報告されているため(Ham et al. 1997)、食品の水分を除いて湿式分解を効率よく進めるために、80°Cで一晩試料を乾燥させた。土壌や石膏等の難分解性マトリクスの灰化においてはフッ化水素酸や王水などの強力な酸が用いられるが、食品のマトリクス組成および操作の安全面を考慮し、硝酸と過酸化水素水による湿式分解を行った。湿式分解温度は、150°C以上の加熱でポロニウムの揮発による損失が認められているため(Martin et al. 1969)、120°Cで行った。食品群別に、50g生試料の分解に要する時間を調べると、米、果実、野菜類は短く、約2日間で分解が終了した。一方で、菓子、豆、魚、肉、乳製品、調味料

類は長い時間を要した。分解に要する時間は、試料に含まれる脂分の量に依存していると考えられた。マイクロウェーブ分解装置を使う方法は、分解時間を短縮することができるが、供する試料量が数 g 単位と限られるため、今回は使用しなかった。

次に酸分解液からポロニウムを金属板へ沈着させる方法を評価した。以前の検討において、直接ステンレス板に電着する方法が簡便な手法として示唆されていたため、今回、さらにその手法につき詳細に検証した。各食品群について、ポロニウム 209 の回収率を求めた結果を表 5 に示した。米、穀、菓子、果実、野菜、乳製品類は 70% 以上、豆、魚、肉類は 50-70% の回収率であった。得られた α 線スペクトルの一例として、ポロニウム 210 が検出された魚類を例に示した (図 3)。一方で、しょう油や味噌を含む調味料類ではポロニウムを全く検出することができなかった。食品群別混合試料に含まれる食材中のミネラル分の平均値を「日本食品標準成分表 2015 年版」を参考に算出し、比較したところ、調味料類は他の食品分類と比較してナトリウムを多く含むことがわかった (図 4)。ナトリウムなどの電解質は、電着中にポロニウムがステンレス板に沈着するのを大きく阻害すると考えられた。そこで、調味料類に限り、他のミネラルなどからポロニウムを化学的に分離するために、酸分解液から Sr カラムを用いてポロニウムを化学分離し、電着を行うと回収率は約 80% に向上した (表 5)。よって、電解質を多く含む試料の場合は、化学分離を行う必要性があることが示唆された。また、分解時間の長さ (2~14 日間) によるポロニウムの

損失は見られなかったことから、湿式分解によってポロニウムは適切に処理にされていると考えられた。

α 線は他の放射線と比較して、物質との相互作用によりエネルギー損失を起こしやすく、試料の精製度が悪い場合には自己吸収によって α 線スペクトロメトリーにおけるスペクトルの低エネルギー側へのシフトが見られる。国際原子力機関の刊行物 (IAEA series No. 34. 2014) では、他核種との分離精度を保つために、スペクトル半値幅は 30~60 keV が推奨されている。表 5 におけるポロニウム 209 の半値幅は豆類を除いて許容範囲であったが、豆類は半値幅 66.9~88.3 keV、1/10 値幅 127.0~187.4 keV と高値であったことから核種エネルギー分別の解釈には注意が必要である。また、魚類、肉類も比較的半値幅および 1/10 値幅が大きいので、分析する食品によっては気をつけるべきである。今回の結果は従来より検討してきた結果をよく反映していると考えられたが、今後これらの α 線スペクトルのエネルギー分別への影響や食品群別のポロニウム 210 分析精度を調べるためには、ポロニウム 210 添加回収実験により検証を行う必要がある。

また、今回の検討結果では回収率のバラツキは大きく、その他野菜類の場合では 54.8~93.4% となった。他の報告でもこのような現象は確認されており (Uesugi et al., 2010)、金属板へのポロニウム沈着ステップ時の微妙な pH や金属イオン濃度の違いが影響すると考察されている。

・認証試料を用いたポロニウム 210 分析法の評価

次に上記で検討したポロニウム 210 の分析法を評価するため、NIST 認証試料を用いて直接ステンレス板電着法により分析を行った(表6)。4 併行で行った結果、海洋甲殻類である NIST-4358 は 7.6 ± 0.4 Bq/kg [真度 110% (103-116%)、併行精度 5%] と良好な結果が得られたが、海藻である NIST-4359 はポロニウムを検出できなかった。海藻も大量のミネラルが含まれると考えられるため、Sr カラムによってポロニウムを化学分離し、ステンレス板電着法で試料調製した後に分析を行うと、NIST-4358 は 6.9 ± 0.4 Bq/kg [真度 100% (91-107%)、併行精度 6%]、NIST-4359 は 22.3 ± 1.8 Bq/kg [真度 108% (100-120%)、併行精度 8%] と海藻試料でも良好な結果が得られた。また、銀板自然析出法によって、直接ステンレス板電着法で分析できなかった NIST-4359 の分析を 2 併行で行ったところ、 23.6 ± 0.7 Bq/kg [真度 115% (112-117%)、併行精度 3%] と良好な結果が得られた。化学分離無しで行う直接ステンレス板電着法では分析不可能な試料においても、銀板自然析出法では化学分離無しで分析可能であった。銀板自然析出法は銀板のコストがかかることと、時間がかかることが問題であったが、化学分離で使用する Sr カラムも高価で化学分離の時間を必要とするので、化学分離無しで行う直接銀板自然析出法もミネラルを多く含む食品を標的とした場合は有用な方法と考えられた。

以上、検討した 3 種の前処理法の NIST 認証試料を用いた評価結果をまとめると、真度 91-120%、併行精度 10% 以下となり、良好な真度と精度が得られた。一般的な食

品には、金属板にポロニウムを沈着させる際に、主に直接ステンレス板電着法を使用し、場合によって Sr カラムを用いた化学分離を追加する手法または銀板自然析出法を行うことが食品の分析法として実用的と考えられる。

D. 結論

UNSCEAR の報告書および学術論文を参考に、特に大きな被害をもたらしたチェルノブイリ原発事故と福島原発事故の放出核種と汚染状況を比較調査した。事故時の原子炉の状態(温度や圧力など)や燃料の種類によって、放出核種の性質や種類が異なり、また事故の時期によって食品への移行が異なると考えられた。近年の食品の摂取量調査では、福島第一原発事故によって飛散した放射性核種よりも、天然放射性核種の内部被ばく寄与が一般的に大きいことが報告されていた。中でもポロニウム 210 からの寄与は大きいことが推定されるが、分析にコストがかかり、煩雑なため、食品分析結果が少ないのが現状であった。そこで、食品中ポロニウム分析法について、以前より検討を始めていた前処理を簡便化するための手法の検討を詳細に行うこととした。その結果、化学分離を行わない直接ステンレス電着法によって、米、穀、菓子、果物、野菜、肉、魚、乳製品等の一般的な食品はポロニウムの分析が可能と考えられる。しかし、調味料類などミネラル分を多く含む食品では直接ステンレス電着法では分析が困難なため、Sr カラムなどの化学分離を行うか、または銀板直接自然析出法による試料調製が必要である。今後、今回検討した基本的な手法結果に基

づき、ポロニウム 209 を内部標準物質として、様々な食品中ポロニウム 210 の分析精度を調べていく予定である。

E. 参考文献または資料

以下にアルファベット順で示した。

- ・日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）
文部科学省
- ・薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会、
放射性物質対策部会報告書、平成 24 年 2 月
23 日
- ・原子力安全・保安院「東京電力株式会社
福島第一原子力発電所の事故に係る 1 号機、
2 号機及び 3 号機の炉心の状態に関する評
価について」平成 23 年 10 月 20 日
- ・2016 年度 Coop Press Release 家庭の食
事からの放射性物質摂取量調査 結果につ
いて 2017 年 3 月 7 日 日本生活協同組合
連合会
- ・ A Procedure for the Sequential Determination
of Radionuclides in Phosphogypsum. IAEA
Analytical Quality in Nuclear Applications
Series No. 34 (2014)
- ・ Ham GJ, Ewers LW, Clayton RF. (1997)
Improvements on lead-210 and polonium-210
determination in environmental materials. *J
Radioanal Nucl Chem.* 226:61-65
- ・ Hirokawa D, Omori S, Nishimura N, Yoshida
K, Wada I, Yamakoshi A. (2016) Survey of
Radioactive Cesium and Potassium Intake from
Food Using Duplicate Diet (Fiscal Years
2011-2014) *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 57:7-12
- ・ ICRP, 1995. Age-dependent Doses to the
Members of the Public from Intake of
Radionuclides - Part 5 Compilation of Ingestion
and Inhalation Coefficients. ICRP Publication
72. Ann. ICRP 26 (1).
- ・ ISO 11929-7 (2005) Determination of the
detection limit and decision threshold for
ionizing radiation measurements-Part 7:
Fundamentals and general applications.
- ・ Lee HM, Hong GH, Baskaran M, Kim SH,
Kim YI. (2014) Evaluation of plating conditions
for the recovery of ^{210}Po on a Ag planchet. *Appl
Radiat Isot.* 90:170-176
- ・ Lin Z, Wu Z. (2009) Analysis of polonium-210
in food products and bioassay samples by
isotope-dilution alpha spectrometry. *Appl
Radiat Isot.* 67:907-912
- ・ Martin A, Blanchard RL. (1969) The thermal
volatilisation of caesium-137, polonium-210
and lead-210 from in vivo labelled samples.
Analyst 94:441-446
- ・ Matthews KM, Kim CK, Martin P. (2007)
Determination of ^{210}Po in environmental
materials: a review of analytical methodology.
Appl Radiat Isot. 65:267-279
- ・ Miura T, Hayano K, Nakayama K. (1999)
Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in
environmental samples by alpha ray
spectrometry using an extraction
chromatographic resin. *Analytical sciences*
15:23-28
- ・ Ohtsuka Y, Kakiuchi H, Akata N, Takaku Y,
Hisamatsu S. (2013) Daily Radionuclide
Ingestion and Internal Radiation Doses in
Aomori Prefecture, Japan. *Health Phys.*
105:340-350
- ・ Ota T, Sanada T, Kashiwara Y, Morimoto T,
Sato K. (2009) Evaluation for committed
effective dose due to dietary foods by the intake
for Japanese adults. *Jpn J Health Phys.*

44:80-88

• Prabhath RK, Sreejith SR, Nair MG, Rao DD, Pradeepkumar KS. (2015) Determination of ^{210}Po concentration in commercially available infant formulae and assessment of daily ingestion dose. *Journal of Radiation Research and Applied Science* 8:470-476.

• Sato O, Nonaka S, Tada JI. (2013) Intake of radioactive materials as assessed by the duplicate diet method in Fukushima. *J. Radiol. Prot.* 33: 823-838.

• Steinhauser G, Brandl A, Johnson TE. (2015) Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 470-471:800-817.

• Sugiyama H, Terada H, Isomura K, Iijima I, Kobayashi J, Kitamura K. (2009) Internal exposure to ^{210}Po and ^{40}K from ingestion of cooked daily foodstuffs for adults in Japanese cities. *J Toxicol Sci.* 34:417-425

• Uekusa Y, Nabeshi H, Tsutsumi T, Hachisuka A, Matsuda R, Teshima R. (2014) Estimation of dietary intake of radioactive materials by total diet methods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 55:177-182

• Uesugi M, Noguchi M, Yokoyama A, Nakanishi T. (2010) Improvements on the method for determining of ^{210}Pb and ^{210}Po in lead. *J Radioanal Nucl Chem.* 283:577-584

• United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (1993) Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Sources and Effects and of Ionizing Radiation, United Nations, New York

• United Nations Scientific Committee on the

Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2000) Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Sources and Effects and of Ionizing Radiation, United Nations, New York

• United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2008) Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Sources and Effects and of Ionizing Radiation, United Nations, New York

• United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2013) Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Sources and Effects and of Ionizing Radiation, United Nations, New York

• Yamamoto M, Sakaguchi A, Tomita J, Imanaka T, Shiraishi K. (2009) Measurements of ^{210}Po and ^{210}Pb in total diet samples: Estimate of dietary intakes of ^{210}Po and ^{210}Pb for Japanese. *J Radioanal Nucl Chem.* 279:93-103

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

SOGA, K., NISHIMAKI-MOGAMI, T., KONDO, K., HACHISUKA, A. : Practical improvement of tritium analysis in foods using a liquid scintillation counting after azeotropic distillation method. 2017 Health Physics Society, Radiation Safety Conference, Raleigh, North Carolina, July 2017

3. その他

曾我慶介、亀井俊之、近藤一成、最上(西巻)知子、蜂須賀暁子

「食品中自由水のトリチウム汚染に対す

る実用的な簡便検査法の検討」 *Isotope*
News 751, (2017) 72-74

G. 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 環境中に放射性核種を放出した重大な核施設関連事故7件（UNSCEAR2008 報告書参照）と福島第一原発事故

核施設	年	国	施設	事故内容	核種	INES*
核兵器 施設	1957	ソ連	マヤーク 核技術施設 (クイシトウイム)	放射性廃棄 物貯蔵容器 爆発 (キシユテム 事故)	Cs-137、 Pu-239、Sr-90	5
	1957	英国	ウィンズケール 原子炉	火災	I-131、Cs-137、 Ru-106、 Xe-133、Po-210	5
	1986	米国	ウラン燃料加工工場	ウランタンク 破壊	U	-
	1993	ロシア	シベリア化学コンビナ ート (軍用再処理施設)	燃料タンク爆 発	Pu-239	4
非核兵 器施設	1979	米国	スリーマイル島 原子力発電所	原発事故	希ガス(主に Xe-133)、I-131、	5
	1986	ソ連	チェルノブイリ 原子力発電所	原発事故	I-131、Cs-137、 Xe-133、Sr-90、 Pu	7
	1999	日本	東海村 核燃料加工施設	臨界事故		4
	2011	日本	福島 原子力発電所	原発事故	I-131、Cs-137、 Xe-133、Sr-90	7

*INES とは国際原子力・放射線事象評価尺度であり、各事故について、それが安全上どの程度のものかを表す国際的な指標である。チェルノブイリ原発事故と福島第一原発事故の「7」が最大である。

表2. 各原発事故で大気中に放出された主要放射性核種のデータ（推定値）

（参考：Steinhauser et al, ICRP Publication 72, 原子力安全・保安院公開データ）

核種	半減期	元素沸点* (°C)	成人/経口摂取 実効線量係数 (Sv/Bq)	放射能(PBq)	
				チェルノブイリ 原発事故	福島第一原発事故
希ガス					
Kr-85	10.75年	-153.4		33	44
Xe-133	5.25日	-108.1		6500	11000
揮発性元素					
I-129	1.57E7年		1.10E-07	4×10^{-5} - 4.8×10^{-5}	5.5×10^{-5}
I-131	8.03日	184.4	2.20E-08	1760以下	160
I-133	20.8時間		4.30E-09	910	42
Cs-134	2.07年		1.90E-08	47以下	18
Cs-136	13.0日	658	3.00E-09	36	2.6
Cs-137	30.1年		1.00E-08	85	15
Te-129m	33.6日		3.00E-09	240	3.3
Te-132	3.20日	991	3.80E-09	1150以下	88
半揮発性元素					
Sr-89	50.5日		2.60E-09	115以下	2
Sr-90	28.9年	1414	2.80E-08	10以下	0.14
Ru-103	39.2日		7.30E-10	168以上	7.5×10^{-6}
Ru-106	373.6日	4155	7.00E-09	73以上	2.1×10^{-6}
Ba-140	12.8日	1898	2.60E-09	240	3.2
難揮発性元素					
Zr-95	64.0日	4361	9.50E-10	84	0.017
Mo-99	66.0時間	4682	6.00E-10	72以上	6.7×10^{-6}
Sb-125	2.76年	1587	1.10E-09	0.23	N.A.**
Ce-141	32.5日		7.10E-10	84	0.018
Ce-144	285日	3426	5.20E-09	50以下	0.011
Eu-154	8.60年	1529	2.00E-09	0.13	N.A
Np-239	2.36日	4000	8.00E-10	400	0.076
Pu-238	87.7年		2.30E-07	0.015	1.9×10^{-5}
Pu-239	24100年		2.50E-07	0.013	3.2×10^{-6}
Pu-240	6560年	3231	2.50E-07	0.018	3.2×10^{-6}
Pu-241	14.3年		4.80E-09	2.6以下	1.2×10^{-3}
Pu-242	3.76E5年		2.40E-07	4×10^{-5}	N.A
Am-241	433年	2607	2.00E-07	0.0024	N.A
Cm-242	163日		1.20E-08	0.4以下	1.0×10^{-4}
Cm-244	18.1年	3110	1.20E-07	0.0027	N.A
(参考)天然核種					
K-40	1.25E9年	765	6.20E-09	N.A	N.A
Po-210	138.4日	962	1.20E-06	N.A	N.A

*元素沸点は参考までに示したが、酸化物など化合物の場合は大きく異なる場合がある

**N.A は調査データが公開されていなかったことを指す

表3 ポロニウム 210 の摂取量調査

国	Po-210 実効線量 (mSv/年)	調査方法	調査期間	備考	参考文献
日本	0.73	137 種類の食品	1989-2005		Ota T et al. (2009) . Jpn J Health Phys 44:80-88
日本	0.15-0.81	153-174 種類の 食品を用いたトータル ダイエットスタ ディ	2007-2008	調査地域 :札幌、仙台、 新潟、横浜、大 阪、高知、福岡	Sugiyama H et al.(2009) J Toxicol Sci 34:417-425
日本	0.053	陰膳 240 試料	1990-1992	調査地域 :石川	Yamamoto M et al. (2009) J Radioanal Nucl Chem 279:93-103
日本	0.23-0.57	陰膳 80 試料	2006-2010	調査地域 :青森	Ohtsuka Y et al.(2013) Health Phys 105:340-350
世界	0.07	UNSCEAR 報告 書データより抜粋		世界レンジ: 0.02-0.26 mSv	UNSCEAR2000

表4 食品群別混合試料の内訳

食品群	主な食材
米類	米、米加工品
穀類	パン, 麺, 芋
菓子類	佐藤, クリーム, チョコレート
豆類	大豆加工品, その他豆加工品
果実類	リンゴ, バナナ, ストロベリー, オレンジ
緑黄色野菜類	トマト, にんじん, ピーマン, カボチャ, ほうれん 草
その他野菜類	キャベツ, タマネギ, きのこと, 大根
魚類	サバ, サケ, マグロ, イカ, タコ
肉類	牛肉, 豚肉, 鶏肉
乳製品	牛乳, チーズ, ヨーグルト
調味料類	しょう油, 塩, 味噌

表5 食品群別の湿式分解に要する時間、ポロニウム 209 回収率と半値幅、1/10 値幅

食品カテゴリー	施行*	方法	分解時間 (日数**)	Po 回収率 (%)	半値幅 (keV)	1/10 値幅 (keV)
米類	1		2.5	69.0	35.3	81.4
	2		2.5	79.1	25.1	57.3
穀類	1		4	77.6	34.7	65.7
	2		3	73.8	20.5	47.9
菓子類	1		7.5	87.9	29.3	66.7
	2		6.5	76.4	22.2	58.8
豆類	1		5	67.1	66.9	127.0
	2		5.5	68.1	88.3	187.4
果実類	1		1.5	89.4	25.6	50.9
	2		2	84.0	21.7	47.1
緑黄色野菜類	1	ステンレ	3	70.3	30.9	67.4
	2	ス板電着	2	84.6	22.9	46.0
その他野菜類	1	法	2	54.8	22.0	45.3
	2		2.5	93.4	22.6	53.8
魚類	1		6.5	50.2	46.3	115.3
	2		6.5	66.3	42.2	94.8
	3		6.5	58.9	49.3	115.2
肉類	1		8.5	67.2	57.8	129.6
	2		7.5	69.5	48.3	115.2
乳製品	1		6	89.3	20.9	44.7
	2		6	88.8	20.9	45.2
調味料類	1		10	0.0	N.D.***	N.D.
	2		9	0.0	N.D.	N.D.
	1	Sr カラム とステン	8.5	84.0	74.0	177.4
	2	レス板電 着法	14	75.8	22.6	45.0

*50 g のサンプルで行った

** この場合、1 日間は約 8 時間とする

***N.D は α 線スペクトルが検出されなかったことをさす

表 6 認証試料分析結果

認証試料	認証値* (Bq/kg)	ステンレス板電着法 (Bq/kg)		化学分離後 ステンレス板電着法 (Bq/kg)		銀板自然析出法 (Bq/kg)	
		分析値**	平均値***	分析値	平均値	分析値	平均値
NIST-4358 海洋甲殻類	6.9±1.1****	7.6±0.5	7.6±0.4	7.0±1.0	6.9±0.4	N/A	-
		8.0±1.3		6.3±0.5			
		7.6±0.5		6.9±0.5			
		7.1±0.5		7.4±0.5			
NIST-4359 海藻	20.6±1.5	N.D.	-	24.8±1.6	22.3±1.8	24.1±1.3	23.6±0.7
		N.D.		22.3±1.5		23.1±1.3	
				21.7±2.5			
				20.5±1.2			

*95%信頼区間

**分析値±不確かさ

***平均値±標準偏差

****ポロニウム 210 と放射平衡にある鉛 210 の認証値から推定

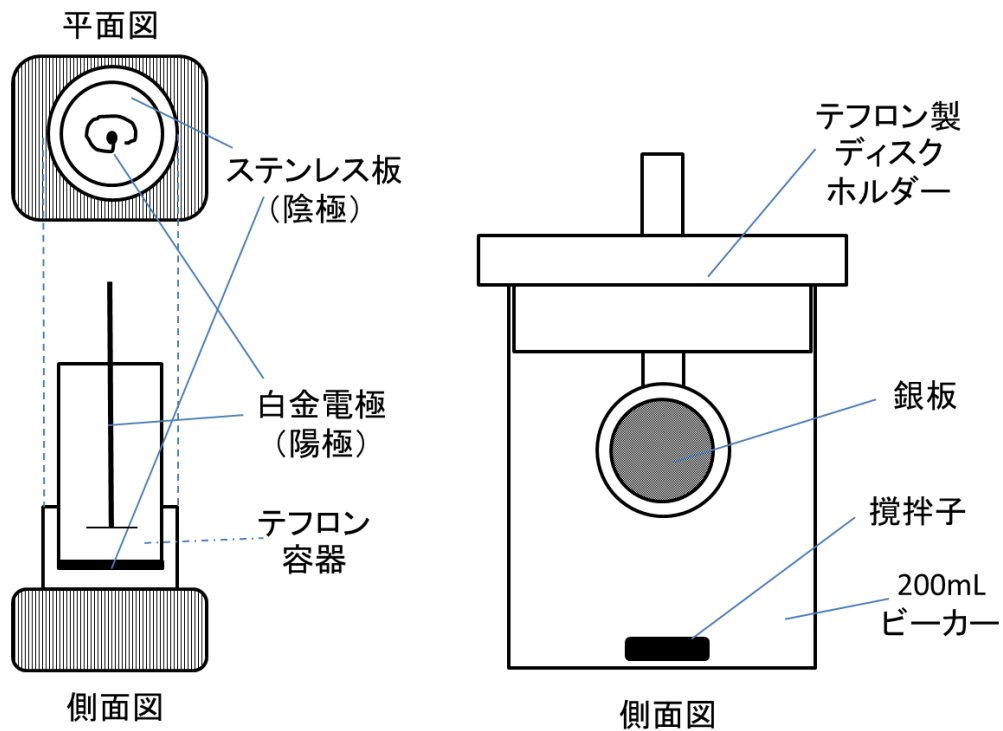


図1 ステンレス板電着法 (左), または銀板自然析出法 (右) の器具の概略図

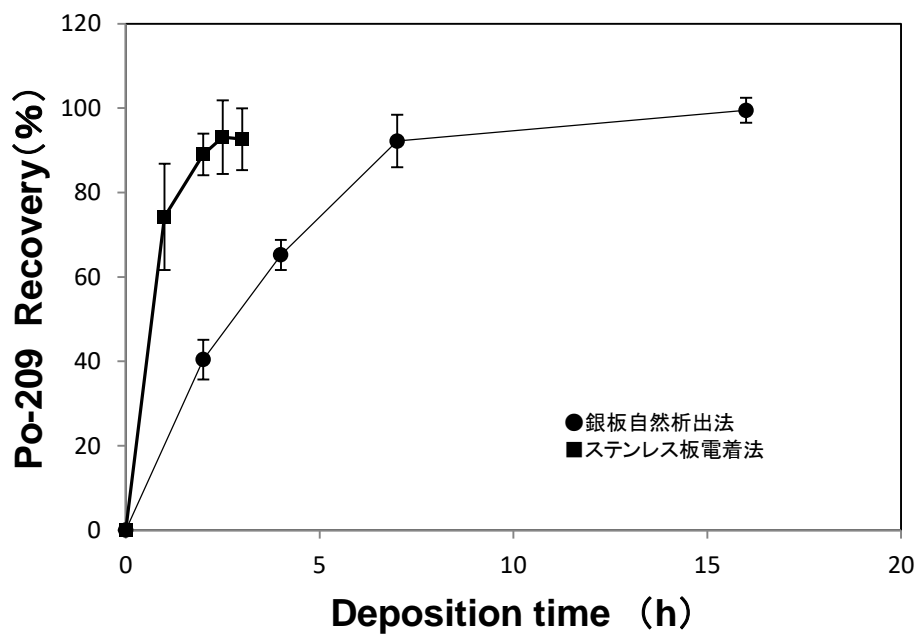


図2 ポロニウムはステンレス板電着法および銀板自然析出法の効率

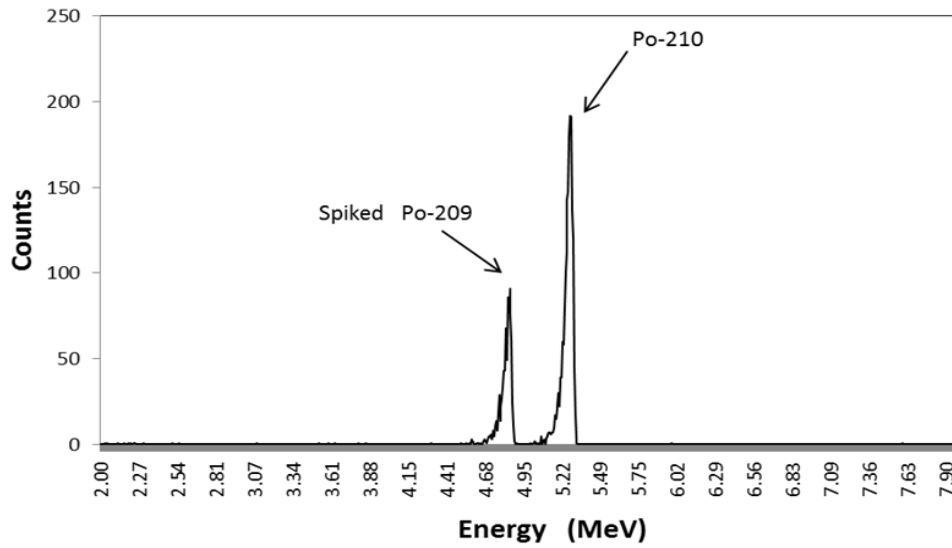


図3 魚類混合試料から得られた α スペクトル

このときのポロニウム 209 の半値幅は 49.3 keV, 1/10 値幅は 115.2 keV. ポロニウム 210 の半値幅 55.8 keV, 1/10 値幅 126.1 keV.

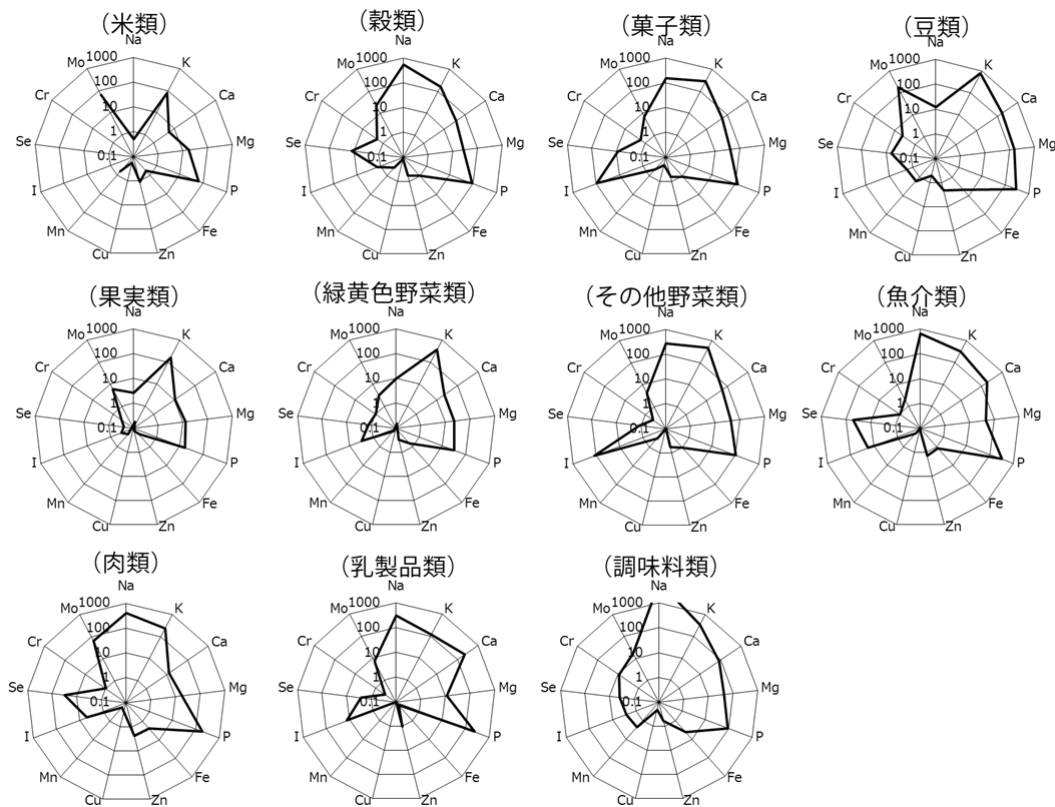


図4 各食品群に含まれる食材の可食部 100 g あたりのミネラル含有量 (mg) の平均値

「日本食品標準成分表 2015 年版」文部科学省を参考に算出した。目盛はログスケールで示した。