

## Ⅱ. 分 担 研 究 報 告

食品中放射性物質等有害物質濃度データ調査

曾我 慶介

## 平成 30 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

### 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 分担研究報告書

#### 食品中放射性物質等有害物質濃度データ調査

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：本研究では、福島原発事故後に基準値として考慮された放射性セシウム等に加え、内部被ばくにおいて考慮すべき核種についての調査を行う。平成 29 年度の調査結果より、天然放射性核種であるポロニウム 210 の内部被ばく線量が、福島原発事故等に由来する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。しかし、一般的にポロニウム 210 分析法が煩雑な事もあり、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。そこで、食品中ポロニウム 210 分析法の簡便化のための検討を行った。平成 30 年度は、平成 29 年度に検討したステンレス板電着法を用いて、ポロニウム 210 添加回収試験により真度および精度評価を行った。その結果、全食品カテゴリーでポロニウム 210 回収率 93~113%、併行精度も 10%未満と良好な結果が得られた。夾雑物質の影響を添加試験で調べたところ、直接ステンレス板電着法において、NaCl が 500 mg 以上存在する場合、ポロニウム回収率の大きな低下が見られたが、鉄分に関しては食品中の存在量では大きな影響を受けないことが示唆された。一方で、銀板自然析出法は比較的 NaCl の影響を受けにくいことが示唆された。試料量を増やす場合は、夾雑物質も増加するため注意が必要である。また、直接ステンレス板電着法ではポロニウムと同様にステンレス板上に鉛も析出するため、親核種に相当する天然放射性核種鉛 210 の存在量が多い場合、時間が経過するにつれてポロニウム 210 放射能の過大評価に繋がることを示唆された。従って、サンプリングから試料測定までの期間を短くすることが正確なデータを得る上で重要である。以上より、塩分含有量が少ない試料の場合は簡便な直接ステンレス板電着法が適用可能であるが、サンプリングから測定までを迅速に終えることがポロニウム 210 放射能を正確に見積もる上で重要と考えられた。

#### 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、食品衛生上の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実態と近年の食品に含まれる放射性核種に関する文献調査を行い、人体に影響が大きい放射性核種として考慮すべき核種等を探索してきた。

昨年度の調査より、日本の国民の天然放射性核種ポロニウム 210 による内部被ばく量は世界平均と比べて 10 倍以上高いとする報告もあり、人工放射性核種よりも寄与が大きいことが示唆された (Ota et al, 2009)。しかし、分析試料数が少ないこともあり、他の報告と実効線量で開きが見られた。一方で、一般的なポロニウム 210 分析は前処理にコストと時間がかかるため、分析試料数を増やすことは困難である。そこで、食品中ポロニウム 210 分析法の簡便化のための検討を行ったところ、前処理法としてステンレス板直接電着法および銀板自然析出法が有効なことが示唆された。平成 30 年度では、それら分析法の適用性と精度について詳細に評価し、分析法としてブラッシュアップすることを目的とした。

## B. 研究方法

### 1. 食品試料と放射能標準溶液

食品モデル試料として食品を 12 種類 (米、米以外の穀、菓子、豆、果物、緑黄色野菜、その他野菜、嗜好飲料、魚、肉、乳製品、調味料類) に分類し、分類ごとに混合・均一化した混合試料を用いた (表 1)。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%) と鉛 210 (半減期: 22.2 年) 標準硝酸溶液 (拡張不確かさ [k=2]: 11.0%) は Eckert&Ziegler 社から日本アイソトープ協会を通じて購入した。

#### ・ポロニウム 210 溶液の調製

ポロニウム 210 (半減期: 138.4 日) の溶液を調製するために、鉛 210 標準硝酸溶液から

ポロニウム 210 を分離した。鉛 210 硝酸溶液 (100 Bq) を 120°C で加熱し乾固後、4M 塩酸を加え、加熱して塩化物フォームとし、後の「化学分離」項に従い分離した。分離したポロニウムの 6M 硝酸溶液 20 mL は超純水で 100 mL にメスアップした。そのうち、1 mL を使用して加熱濃縮、塩酸で塩化物フォームとした後、「ステンレス板電着法」「 $\alpha$ 線測定」項に従い、放射能を測定し、ポロニウム 210 溶液とした。化学分離を実施した日に減衰補正を行った。

ポロニウム 210 溶液は、検討に使用した 3 ヶ月間 [ポロニウム 210 化学分離から 4 日め (n=1)、40 日め (n=2)、82 日め (n=2)] の 3 時点で溶液 1 mL を使用して計 5 回測定した。0 日め時点のポロニウム 210 放射能は、各時点の測定値を対数変換後、最小二乗法で経過日数とポロニウム 210 放射能を直線近似し、外挿することで求めた。

## 2. ポロニウム 210 の $\alpha$ 線分析

### ・湿式分解

食品試料は生試料 10-25 g を 1L 容ビーカーに入れ、内部標準物質ポロニウム 209 硝酸標準溶液 1 mL (0.04 Bq 相当) と試料が浸かる量の硝酸を加え、時計皿で蓋をして一晩漬け置きした。翌日、ホットプレート上で 120°C まで加熱することで試料を分解した。硝酸蒸発後は、再度硝酸と少量の過酸化水素水 (硝酸の約 1/20 量) を加え、120°C で湿式分解を行い、この操作を分解が終わるまで繰り返した。分解終了点は分解反応時に褐色の気体発生がなくなる時点とした。湿式分解液が乾固した後、6M 塩酸 10 mL を加え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 20mL を加えて加熱・懸濁し、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 を予め通液後、試料ろ過液を負荷した。4M 塩酸 20 mL、続いて 6M 硝酸 4 mL の通液によってカラムを洗浄後、6M 硝酸 20 mL を通液してその溶出液をポロニウム硝酸溶液として回収した。ポロニウム硝酸溶液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)、次のポロニウム析出ステップへと進んだ。

#### ・ステンレス板電着法

ステンレス板 (Φ24.5 mm, 薄さ 1.0 mm) (東京光電社) 上にポロニウムを析出させるために、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の乾固直前試料に 0.5M 塩酸 10 mL、アスコルビン酸を 1 g 加え、白金電極 (陽極) を浸し、パラフィルムで軽く蓋をして (密閉しない) 電解分析装置 ANA-2 (東京光電社) を用いて 2 時間通電した (以下、電着と表記)。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、純水とアセトンでリンス後、自然乾燥させて測定試料とした。以後、化学分離を経てステンレス板電着法を行う場合は「化学分離後ステンレス板電着法」、酸分解液を用いて直接ステンレス板電着法を行う場合は「直接ステンレス板電着法」と表記する。

#### ・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) 上にポロニウムを析出させるために、ビーカーにポロニウム塩化物フ

ォーム試料と 1 g アスコルビン酸を加え、0.5M HCl で約 200 mL とし、テフロン製ディスクホルダー (Tracerlab GmbH) に銀板を取り付け、ビーカーに蓋をするようにディスクホルダーを取り付けることで銀板を溶液に浸け、ホットプレート上で攪拌しながら 90°C で 4 時間析出させた (平成 29 年度報告書参照)。その後、銀板を取り出し、純水とアセトンで洗浄後、自然乾燥させて測定試料とした。

#### ・α線測定

ポロニウム板を測定試料とし、450 mm<sup>2</sup> シリコン半導体検出器 PIPS (ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ社) によって 86,400 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ズ・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)、アメリカシウム 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 (LOD) は、ISO 11929-7 (IAEA/AQ/12) に基づき、 $m_s$ : 試料重量、 $\epsilon$ : 計数効率、 $R$ : ポロニウム 209 回収率、 $k$ : 包含係数、 $r_{BG}$ : バックグラウンド計数率、 $t_{Po}$ : 試料測定時間、 $t_{BG}$ : バックグラウンド計数時間、 $u$ : 不確かさとして、下記の式で算出した。式 1、2 とおくと、LOD は式 3 と表される。

$$w = \frac{1}{m_s \cdot \epsilon \cdot R} \quad (\text{式 1})$$

$$\alpha^* = \frac{k}{m_s \cdot \epsilon \cdot R} \sqrt{\frac{r_{BG}}{t_{Po}} + \frac{r_{BG}}{t_{BG}}} \quad (\text{式 2})$$

$$\text{LOD} = \frac{2a^{*} + (k^2 \cdot w) / t_{P_{210}}}{1 - k^2 \cdot u^2(w)} \quad (\text{式3})$$

ポロニウム 210 放射能濃度及びその測定不確かさを以下の式を用いて算出した。 $A_{P_{210}}$ ：ポロニウム 210 放射能 (Bq/kg)、 $u(A_{P_{210}})$ ：ポロニウム 210 放射能の不確かさ、 $n_{P_{210}}$  および  $\Delta n_{P_{210}}$ ：ポロニウム 210 の正味計数率 (cps) および計数誤差、 $D$ ：添加したポロニウム 209 の放射能 (Bq)、 $u(D)$ ：添加したポロニウム 209 の放射能の不確かさ、 $n_{add}$  および  $\Delta n_{add}$ ：ポロニウム 209 の正味計数率 (cps) および計数誤差、 $W$ ：試料重量 (g) とする。

$$A_{P_{210}} = n_{P_{210}} \cdot \frac{D}{n_{add}} \cdot \frac{1000}{W}$$

$$u(A_{P_{210}}) = A_{P_{210}} \left\{ \left( \frac{\Delta n_{P_{210}}}{n_{P_{210}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta n_{add}}{n_{add}} \right)^2 + \left( \frac{u(D)}{D} \right)^2 \right\}$$

化学分離を行った場合、放射能濃度はカラム分離日に減衰補正した。化学分離を行わない場合は、分析を開始した時点で放射能濃度を減衰補正した。

### 3. ポロニウム 210 添加回収試験

食品モデル試料にポロニウム 210 溶液 1 mL (起算日で 0.91 Bq 相当) を添加し、「2. ポロニウム 210 の  $\alpha$  線分析」項にそってポロニウム 210 分析を行った。12 種類の食品モデル試料は生試料 10g、20g または 25g を使用し (表 3)、各カテゴリーにつき 3 試料 ( $n=3$ ) で試験した。ポロニウム 210 無添加のコントロールとして、ポロニウム 210 を添加しない試料 (1 試料) も分析した。なお、調味料類に限り、「化学分離後ステンレス板電着法」で分析し、他の分類では「直接ステンレス板電着法」で分析を行った。

ポロニウム 210 分析の添加回収率を求めるために、各試料のポロニウム 210 の放射能を求め

た。測定日のポロニウム 210 添加試料の放射能から無添加試料の放射能を差し引き、ポロニウム 210 溶液の分離 0 日目に減衰補正した値を添加分の放射能 (分離 0 日目の値) で除することで回収率とした。ポロニウム 210 の回収率試験では添加した 3 試料分のデータの平均値および標準偏差を算出した。

### 4. ポロニウム 209 回収率算出

ポロニウム 209 回収率を求めるために、各検出器における  $\alpha$  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の関係が異なるため、ステンレス板と銀板を別々に行った。ポロニウム 209 円盤試料を調製後、その盤上の放射能を低バックグラウンド  $2\pi$  ガスフロー計測器 (LBC-4302B、日立製作所) によって値付けした。半導体検出器において、値付けしたポロニウム 209 円盤試料を測定し、正味計数率を値付け値で除することで計数効率を求めた。ポロニウム 209 回収率は以下に示す式で算出した。 $R_{P_{209}}$ ：ポロニウム回収率、 $n_{add}$ ：ポロニウム 209 の正味計数率 (cps)、 $\varepsilon$ ：計数効率、 $D$ ：添加したポロニウム 209 の放射能 (Bq)

$$R_{P_{209}} (\%) = \frac{n_{add}}{\varepsilon \cdot D}$$

ポロニウム 210 添加回収試験でポロニウム 209 回収率を求める際は、ポロニウム 210 添加 3 試料分の値に加え、無添加の 1 試料分を含めた  $n=4$  のデータの平均値および標準偏差を算出した。

### 5. 鉛 210 のステンレス板電着

ポロニウム 210 と放射平衡にある鉛 210 標準硝酸溶液を、ポロニウム 210 分析と同様に塩化物フォームに転換後、直接ステンレス板電着法

により電着し、ポロニウム 210 の放射能を「α線測定」に従い、測定した。さらに、電着日から 81 日、717 日経過後に同じステンレス板上のポロニウム 210 放射能を測定した。

## C. 結果と考察

### ポロニウム 210 分析法の検討

#### ・ポロニウム 210 溶液の調製

ポロニウム 210 の分析精度を調べるために値付けされた試料が必要である。そこで、ポロニウム 210 と放射平衡が成立し、かつ半減期の長い放射性核種である鉛 210 からポロニウム 210 を化学分離し、分離日を起算日として放射能溶液を調製した。調製した溶液は、α線スペクトロメトリーにより測定し、放射能の値付けを行った。表 2 に検討を行った 3 ヶ月間の 3 時点における「ポロニウム 210 放射能溶液の測定値」、「測定不確かさ」、「測定日から起算日に換算した放射能値」の値を、図 1 に各時点の放射能対数値のプロットとその近似曲線を示した。近似曲線の Y 切片値より、ポロニウム 210 初期放射能値は 0.908 Bq/mL と値付けされた。表 2 には、さらにその値から減衰補正した各時点の「理論値」を示した。いずれの時点においても、測定値と理論値のズレは 5% 以内であった。

図 1 より、このポロニウム 210 溶液は、初期放射能  $A_0$  より時間  $t$  が経過した時点での放射能  $A$  は

$$\text{Log} A = -0.0021t + 2.9582$$

と表され、放射能変化率  $\Delta A$  は、

$$\Delta A = \text{Log} A - \text{Log} A_0 = -0.0021t$$

すなわち、

$$\text{Log} \left( \frac{A}{A_0} \right) = -0.0021t$$

より、半減期を  $T$  とすると、

$$\text{Log} \frac{1}{2} = -0.0021T$$

が成り立つ。よって、半減期は約 143.3 日と算出された。ポロニウム 210 の半減期は 138.4 日、鉛 210 の半減期は 22.2 年であり（アイソトープ手帳 11 版）、ポロニウム 210 放射能の値に影響を及ぼすおそれのある鉛 210 は化学分離によって適切に除かれていると考えられる。この溶液を用いて精度評価を行うこととした。

#### ・供与試料量の検討

昨年度の検討では生試料 50 g 相当を用いたが、分解に時間を要する試料や、直接ステンレス板電着法では α線スペクトルの低エネルギー側へのシフトが見られるものがあつた（平成 29 年度の報告書）。供与する試料中の放射能濃度が均一と仮定した場合、試料量を下げることが可能かどうかについて、検出限界値を指標に検討した。一定条件における試料量と検出限界値の関係を図 2 に示した。年間 1 mSv の 1% を検出する感度が必要とした場合、0.01 mSv/年 → 10 Bq/年 → 0.02 Bq/日として、約 0.02 Bq/kg の感度が必要と考えられる。図 2 より、計数効率 21%、ポロニウム回収率 75%、試料計数時間 86,400 秒、バックグラウンド計数時間 160,000 秒、バックグラウンド計数率 1/160,000 cps とした場合、生試料 10 g で約 0.02 Bq/kg と算出された。0.01 Bq/kg 未満の検出限界値となる感度を求めるならば 30 g 以上が必要であるが、今回の検討では生試料 10 g 以上で行うことにした。

#### ・食品モデル試料を用いたポロニウム 210 分析の精度評価

昨年度行ってきた検討では、ポロニウム 210 の内部標準物質として使用するポロニウム 209 の回収率で評価を行い、ポロニウム 210 の分析値は NIST の標準試料で評価した。本年度は、様々な食品のマトリクスにおいてもポロニウム

210 の分析が可能であることを示すために、各食品カテゴリーを代表する食材を加工・混合したモデル試料（表1）を用いて、添加したポロニウム 210 の測定値の真度等を評価した。昨年度の検討より、調味料類は直接ステンレス板電着法では分析が困難であったため、化学分離後ステンレス板電着法によって分析した。調味料類以外の食品カテゴリーでは、直接ステンレス板電着法によって分析した。表3にポロニウム 210 添加回収試験のデータ一覧を示した。ポロニウム 209 回収率は、全カテゴリーで75%以上であった。ポロニウム 210 回収率は全食品カテゴリーで93~113%で、その併行精度は10%未満と良好な結果が得られた。本分析法は様々な食品試料に適用可能と考えられる。

$\alpha$  線スペクトロメトリーでは、試料の精製度が悪い場合、試料内の自己吸収によってスペクトルの形状が低エネルギー側へシフトすることがある。そこで、ポロニウム 209 と 210 の  $\alpha$  線スペクトルの形状を半値幅と 1/10 値幅で評価した（表3）。今回分析した試料では豆類の半値幅が他と比較して大きくなったが、その値も含めて全て国際原子力機関の刊行物（IAEA series No. 34, 2014）の推奨範囲（半値幅 60 keV 以内）内であり、良好な結果が得られた。昨年度の検討では豆類で半値幅が 60 keV 以上と大きくなったが、今年度の2倍の試料量（50 g）を使用していたことが原因の一つとして考えられる。試料量を多くすることによりそのロット母集団の放射能推定精度は向上するが、夾雑物混入量が増加するため、直接ステンレス板電着法では注意が必要である。

#### ・鉄分および塩分の金属板へのポロニウム析出阻害の影響評価

これまでの検討により、食品試料中のポロニウム

ウムをステンレス板に電着する際には、食品に含まれる過剰な塩分が影響を与える要因の一つと考えられた。また、環境試料等では試料に多く存在する鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) がポロニウムと同様に金属板へ析出するため、妨害の主要因として知られている（Matthews et al. 2007）。今回の検討では、塩分と鉄分に関して食品に含まれる範囲で、電着時の影響を溶液への添加実験によって検証した（図3）。NaCl 量 500 mg 以上の条件では、電着時のポロニウム回収率が約 50%以上低下した。 $\text{Fe}^{3+}$  は 50 mg 以上の存在下では回収率は 10~20%低下した。その際に、 $\alpha$  線スペクトルの半値幅および 1/10 値幅の僅かな増加が見られたが、半値幅は 60 keV 以内であったことから、許容範囲と考えられた。一般的に、 $\text{Fe}^{3+}$  はアスコルビン酸を加えて  $\text{Fe}^{2+}$  へ還元することで妨害を防ぐことが可能と考えられることと、食品中に含まれる鉄分はほとんどの食品で可食部 100 g 中 10 mg 未満であるため（図5）、妨害の可能性は低いと考えられた。一方で、調味料類など塩分を多く含む食品は、電着前に化学分離が必要であることが再確認された。

さらに、銀板自然析出法においても塩分の影響を調べた（図4）。通常4時間の析出時間ではポロニウム 209 回収率 65%であるが、NaCl を 3,000 mg 添加した場合でもポロニウム 209 回収率はほとんど変化が見られなかった。さらに NaCl を 15,000 mg 添加した場合でも 50%の回収率が得られた。今回行った手法では、ステンレス電着法では溶液量 10 mL であるのに対し、銀板自然析出法では溶液量 200 mL と溶液中のミネラル濃度が 20 倍薄いことも一つの要因と考えられる。昨年度の検討においても、直接ステンレス電着法で分析できなかった NIST 認証試料も銀板自然析出法を用いて分析することが可能であった（平成 29 年度報告書）。現状、電着

装置は大容量のものを備えていないため、銀板自然析出法は電解質を多く含む食品に対しても有用な方法の一つと考えられる。

#### ・鉛210の電着への影響

ポロニウム210の親核種であるビスマス210と鉛210もウラン系列の天然放射性核種として食品に含まれる。ポロニウム210の大人の経口摂取による実効線量係数が $1.2 \times 10^{-3}$  mSv/Bqであるのに対し、ビスマス210は $1.3 \times 10^{-6}$  mSv/Bq、鉛210は $6.9 \times 10^{-4}$  mSv/Bq (ICRP Publ. 72, 1995)と小さい。また、近年の日本の調査では食品中のポロニウム210より鉛210は存在量が少ないため、被ばく線量はポロニウムより小さいとされている (Ota et al, 2009)。ビスマス210は半減期が5.012日と短半減期核種であるが、鉛210は22.20年と長く、物質の移動が無い場合は試料内に残留し、やがて壊変によってポロニウム210を生成する。直接ステンレス板電着法では、鉛210も試料中に存在した場合、ステンレス板上に析出すると予想されるため、実験的に検証を行った。ポロニウム210と放射平衡にある鉛210標準試料をポロニウム210分析と同様にステンレス板に電着し、ポロニウム210の放射能を測定後、さらに、81日、717日経過後に同じステンレス板上のポロニウム210放射能を測定した結果を表4に示した。図6を参考に、初回測定時のポロニウム210放射能を初期値として、ステンレス板上に鉛210放射能を算出すると、硝酸溶液中の鉛は添加量の約60%が電着していると推定された。初期値の放射能値で各核種が100%存在していた場合の、測定日における理論値を示した(表4)。なお、ビスマス210も析出する可能性があるが、半減期が5日間と短いため、鉛210、ビスマス210、ポロニウム210が放射平衡にある場合、分析期間を考

慮すると正確に予測することは難しく、評価は行わなかった。参考までに、鉛210、ビスマス210、ポロニウム210が放射平衡にある場合、物質質量比を求めると、およそ11700 : 7 : 200となる。

直接ステンレス板電着法によって、鉛210を多く含む試料を一回測定で全てポロニウム210放射能として算出する場合、時間が経過するにつれてポロニウム210の生成により過大評価になる可能性が示唆された。よって、鉛210を分離してその放射能を測定しないのであれば、サンプリング、試料調製後は即座にポロニウム210放射能を測定することが望ましい。

実際の食品試料中の鉛210とポロニウム210は放射平衡に無いことが多い。よって、鉛210の初期量がポロニウム210よりはるかに多い場合や、サンプリングから化学分離まで、あるいは化学分離なしで測定までの期間が長くなった場合は、鉛210の壊変によって生じるポロニウム210と、ポロニウム210自体の壊変の影響でポロニウム210の測定値は初期値と大きく異なると考えられる。その場合、正確なポロニウム210放射能を知るには、2時点以上でポロニウム210放射能測定を行い、鉛210の放射能を求め、その寄与分を除外する等の必要がある。本研究で検討した方法は、市場の食品を迅速に測定する際の簡便な分析法として適用されることを想定している。

#### D. 結論

今年度は、昨年度に検討したポロニウム210分析法の精度評価を行った。化学分離を行わない直接ステンレス板電着法または化学分離後ステンレス板電着法の一般食品のポロニウム210回収率は93~113%、併行精度は10%未満と良好であることが確認された。分析感度が必要な

状況では、試料量を増やす選択肢も考えられるが、豆類等のようにマトリクスにミネラルを比較的多く含む食品では夾雑金属の共析出やポロニウム電着阻害などの影響が大きくなり、結果的に低回収率と $\alpha$ 線のエネルギー損失によるスペクトル形状変化の可能性があるため、注意が必要である。また、初期ポロニウム放射能値を真の値に近づけるためには、サンプリングから測定までの時間は可能な限り短くすることが重要である。今後はこの手法を用いて一般食品の放射能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。

- ・アイソトープ手帳 11 版 日本アイソトープ協会
- ・平成 29 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「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」分担研究報告書「食品中放射性物質等有害物質濃度データ調査」
- ・日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）文部科学省
- ・ A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 34 (2014)
- ・ 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.
- ・ Matthews KM, Kim CK, Martin P. (2007) Determination of  $^{210}\text{Po}$  in environmental materials: a

review of analytical methodology. *Appl Radiat Isot.* 65:267-279

- ・ Miura T, Hayano K, Nakayama K. (1999) Determination of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in environmental samples by alpha ray spectrometry using an extraction chromatographic resin. *Analytical sciences* 15:23-28
- ・ 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

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

曾我慶介, 蜂須賀暁子, 近藤一成「食品中の天然放射性核種ポロニウム分析法の簡便化に向けた検討」フォーラム 2018 衛生薬学・環境トキシコロジー、長崎、2018 年 9 月 10 日

### 3. その他

なし

## 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 食品モデル試料の内訳

食品カテゴリー	主な食材
米類	米、米加工品
穀類	パン、麺、芋
菓子類	砂糖、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、大根
嗜好飲料	ビール、ワイン、コーヒー、サイダー、緑茶
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2 ポロニウム 210 溶液の放射能測定値

時点	測定値 (Bq/ml)	測定 不確かさ (Bq/ml)	起算日換 算値* (Bq/ml)	理論値** (Bq/ml)	理論値か らの偏り
4 日後	0.862	0.040	0.879	0.890	-3.20%
40 日後	0.783	0.039	0.937	0.743	3.20%
40 日後	0.763	0.036	0.913	0.743	0.50%
82 日後	0.606	0.029	0.909	0.602	0.10%
82 日後	0.602	0.029	0.903	0.602	-0.60%

\*測定値から化学分離時(0 日め)に減衰補正した値

\*\*値付けされた初期放射能値から減衰補正した値

表3 食品カテゴリー別のポロニウム 210 分析データ

食品カテゴリー	試料 供与量 (g)	<sup>210</sup> Po回収率* (%)	<sup>209</sup> Po回収率** (%)	<sup>210</sup> Po		<sup>209</sup> Po	
				半値幅* (keV)	1/10値幅* (keV)	半値幅** (keV)	1/10値幅** (keV)
米類	20	93.1±6.7	102.0±9.8	21.6±1.0	43.5±2.4	21.1±1.2	44.9±3.8
穀類	20	107.8±1.3	94.5±2.5	23.0±2.5	47.3±5.8	23.6±1.6	51.6±3.9
菓子類	25	103.2±2.1	91.9±6.3	21.0±1.0	43.6±2.5	22.3±1.9	44.3±4.9
豆類	25	113.0±6.3	75.0±9.2	31.6±1.2	68.1±2.9	33.2±3.3	76.2±5.3
果実類	25	103.1±3.0	91.9±2.8	24.6±5.7	54.7±19.6	23.3±5.3	52.7±16.5
緑黄色野菜類	25	104.1±3.6	91.5±5.6	20.7±1.2	41.6±1.5	20.4±0.6	43.8±1.8
その他野菜類	25	108.0±7.9	91.1±6.8	21.2±1.4	43.5±3.7	23.3±3.0	47.0±5.0
嗜好飲料類	25	103.0±5.0	92.1±3.8	21.2±2.1	43.9±5.0	21.9±2.2	41.8±6.0
魚類	10	103.6±2.3	83.4±9.9	23.5±1.1	50.9±2.2	23.3±2.5	50.9±5.5
肉類	10	99.7±3.7	85.0±9.9	24.9±2.9	52.8±5.3	24.3±4.1	54.6±4.2
乳製品	25	104.1±3.6	94.0±1.7	22.9±3.3	46.7±8.7	21.7±2.4	49.0±10.1
調味料類***	25	107.0±5.3	78.8±10.0	21.5±1.5	51.0±12.2	21.4±2.0	47.9±7.8

\*ポロニウム210添加試料における平均±標準偏差 (n=3)

\*\* ポロニウム210添加試料と非添加試料の平均±標準偏差 (n=4)

\*\*\*湿式分解後にSrカラムでポロニウムを精製後に分析した

表4 直接ステンレス電着法による鉛 210 (表中では <sup>210</sup>Pb) 標準溶液 (ポロニウム 210 と放射平衡にある) 中のポロニウム 210 放射能測定

施行	初期値	81日後	717日後	
take1	<sup>210</sup> Po測定値 (Bq/plate)	1.056	0.847	0.633
	<sup>210</sup> Po理論値* (Bq/plate)		0.704	0.029
	<sup>210</sup> Pb理論値* (Bq/plate)		1.043	0.944
take2	<sup>210</sup> Po測定値 (Bq/plate)	1.022	0.874	0.631
	<sup>210</sup> Po理論値* (Bq/plate)		0.681	0.028
	<sup>210</sup> Pb理論値* (Bq/plate)		1.009	0.914

\*初期値の放射能が100%その核種に由来するとした場合の理論値

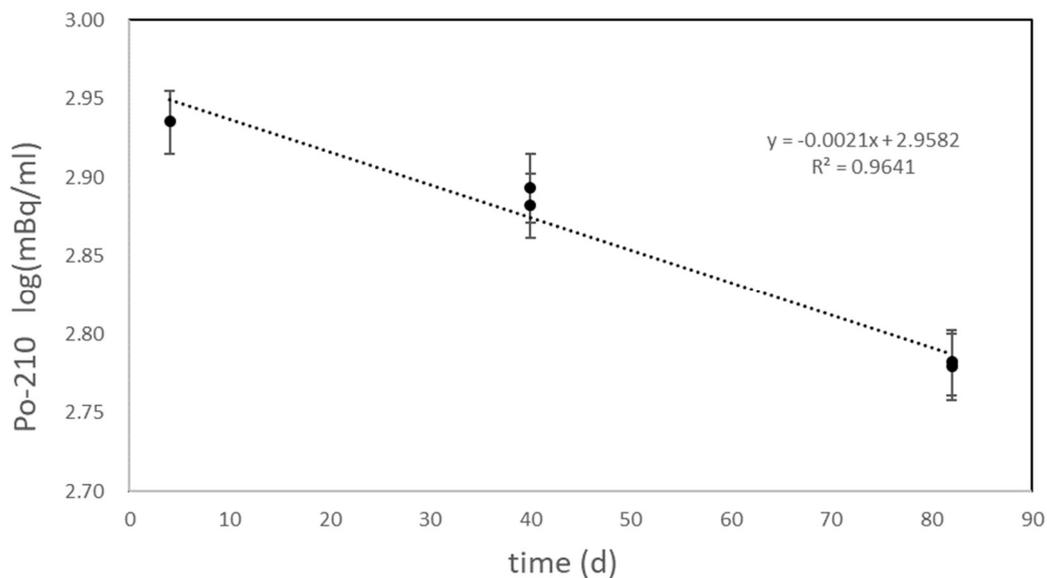


図1 ポロニウム 210 溶液の放射能濃度の経時変化  
各時点の放射能測定値を対数変換し、最小二乗法で直線近似したグラフを示した。

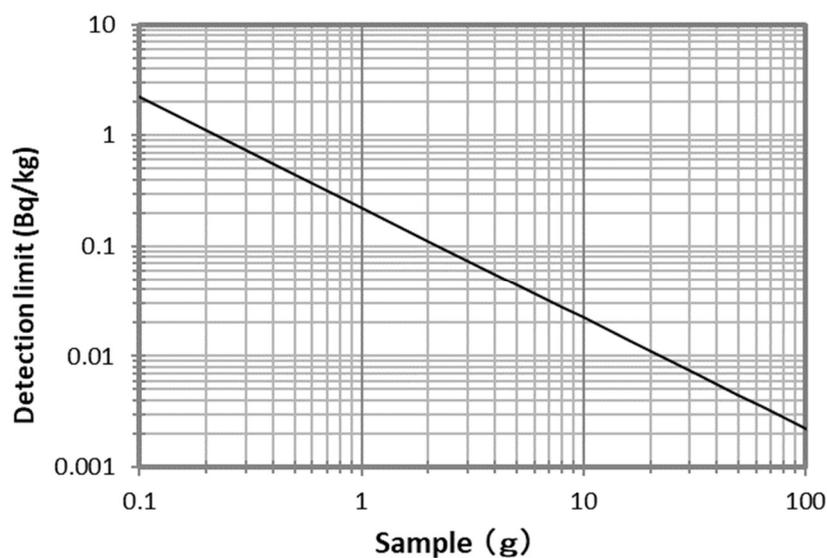


図2 試料量と検出限界値の関係

ISO 11929-7 (IAEA/AQ/12) に基づき、試料量を横軸、検出限界値を縦軸に関係性をグラフに示した。なお、計数効率 21%、ポロニウム回収率 75%、包含係数 1.65、試料計数時間 86,400 秒、バックグラウンド計数時間 160,000 秒、バックグラウンド計数率 1/160,000 cps としている。

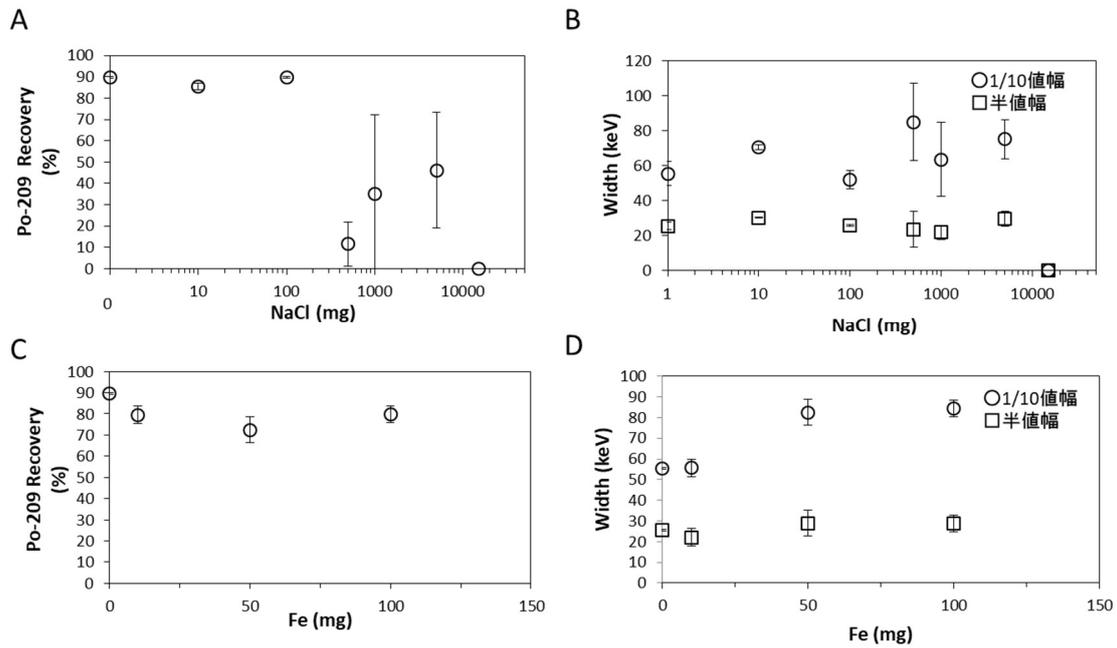


図3 直接ステンレス板電着法の NaCl および Fe の影響

2 併行試験で調べた。(A) NaCl のポロニウム回収率への影響、(B) NaCl の半値幅および 1/10 値幅への影響、(C) Fe のポロニウム回収率への影響、(D) Fe の半値幅および 1/10 値幅への影響

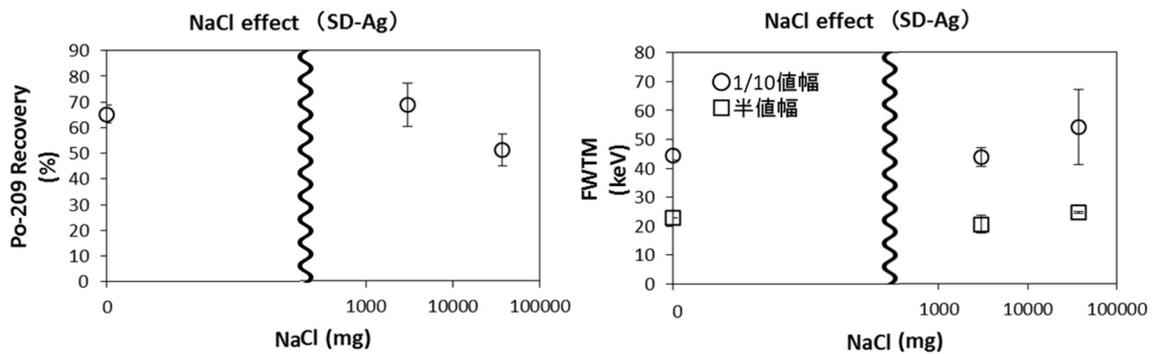


図4 銀板自然析出法の NaCl の影響

2 併行試験で調べた。(A) NaCl のポロニウム回収率への影響、(B) NaCl の半値幅および 1/10 値幅への影響

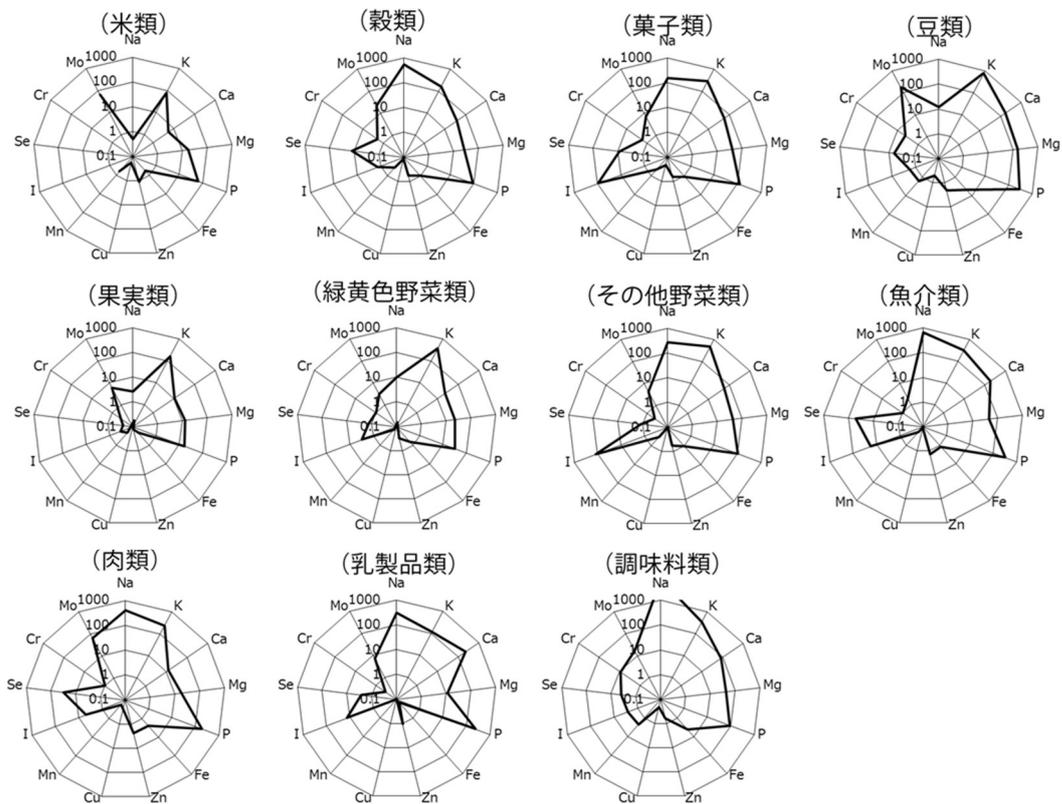


図5 各食品群に含まれる食材の可食部 100 g あたりのミネラル含有量 (mg) の平均値  
「日本食品標準成分表 2015 年版」文部科学省を参考に算出した。目盛はログスケールで示した。平成 29 年度食品中の放射性物質検査システムの評価手法の開発に関する研究分担研究報告書 「食品中放射性物質等有害物質濃度データ調査」より抜粋

### Radioactive equilibrium



$$\frac{dN_{\text{Pb}}}{dt} = -\lambda_{\text{Pb}}N_{\text{Pb}}$$

$$\frac{dN_{\text{Bi}}}{dt} = -\lambda_{\text{Bi}}N_{\text{Bi}} + \lambda_{\text{Pb}}N_{\text{Pb}}$$

$$\frac{dN_{\text{Po}}}{dt} = -\lambda_{\text{Po}}N_{\text{Po}} + \lambda_{\text{Bi}}N_{\text{Bi}}$$

$$A = \lambda N \quad \text{より、}$$

$$A_{\text{Po}} = \lambda_{\text{Bi}}\lambda_{\text{Po}}A_{\text{Pb}0} \left\{ \frac{e^{-\lambda_{\text{Pb}}t}}{(\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Pb}})(\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Pb}})} + \frac{e^{-\lambda_{\text{Bi}}t}}{(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Bi}})(\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Bi}})} + \frac{e^{-\lambda_{\text{Po}}t}}{(\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Po}})(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Po}})} \right\} + \frac{\lambda_{\text{Po}}}{\lambda_{\text{Po}} - \lambda_{\text{Bi}}} A_{\text{Bi}0} (e^{-\lambda_{\text{Bi}}t} - e^{-\lambda_{\text{Po}}t}) + A_{\text{Po}0} e^{-\lambda_{\text{Po}}t}$$

図6  ${}^{210}\text{Pb}$ 、 ${}^{210}\text{Bi}$ 、 ${}^{210}\text{Po}$ の放射平衡時の ${}^{210}\text{Po}$ 放射能について  
 $\lambda$ は壊変定数、 $M$ は存在量、 $A$ は放射能、 $t$ は経過時間を示す。  
 $A_{\text{Pb}0}$ 、 $A_{\text{Bi}0}$ 、 $A_{\text{Po}0}$ は各放射能の初期値を示す。