

## 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 29-令和元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)  
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：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上の大きな問題となった。一方で、食品にはもともと天然放射性物質等の有害物質が含まれている。本研究では事故等により環境汚染を引き起こす放射性物質に加え、今後内部被ばくにおいて新たに考慮すべき核種等を探索することを目的とした。

平成 29 年度は、過去の原子力災害情報や近年の食品摂取量調査について文献調査を行ったところ、天然放射性物質からの内部被ばくの影響が、福島原発事故等に起因する人工放射性物質からの影響に比して大きいことが認められた。特に、日本におけるポロニウム 210 からの内部被ばくの実効線量は世界的にも高い値であった。しかし、文献データは測定試料数に限りがあるため、線量範囲も大きな開きが見られた。測定試料数の少ない原因の一つに分析法が煩雑なことが挙げられる。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、食品マトリクスに応じて各方法を適宜使い分けることで、分析時間と費用を抑えられることが示唆された。

平成 30 年度は、平成 29 年度に検討した分析法を用いて、ポロニウム 210 添加回収試験により精度評価を行った。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。本分析法は様々な食品試料に適用可能と考えられた。

平成 31 (令和元年) 年度は、流通している魚介類のポロニウム 210 放射能を測定したところ、全ての試料でポロニウム 210 は検出され、イワシ、マアジ、アサリ、カキ (牡蠣)、シラスでは比較的高い放射能 (>10 Bq/kg) が認められた。また、魚類の筋肉と内臓を分離して放射能を測定したところ、筋肉部位に比べて内臓部位では 10 倍以上の高い放射能が認められた。魚介類では筋肉より内臓部位に多くのポロニウム 210 が蓄積されていることが示唆された。近年の諸外国の文献を調

査したところ、魚介類では同様の傾向が確認された。魚介類の内臓を偏って摂取した場合、内部被ばくによる実効線量を大きく増加させる可能性があるため注意が必要である。

## 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および近年の食品に含まれる放射性物質に関する文献調査を行い、人体に影響が大きい放射性物質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。その結果、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。

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物質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。また、食品からの内部被ばく影響の大きい天然放射性物質としてポロニウム 210 ( $\alpha$  線放出核種) を取り上げ、その分析法の検討を行った。平成 30 年度は食品中のポロニウム 210 分析法の精度、真度について評価し、分析時の注意点や問題点を抽出した。平成 31 (令和元) 年度は検討したポロニウム 210 分析法を用いて実際の魚介類の放射能を測定した。また海外のポロニウム 210 に関する調査結果と比較し、内部被ばくへの影響について考察した。

## 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。UNSCEAR などの報告書は各機関のホームページより入手した。

### 2. ポロニウム 210 の $\alpha$ 線分析

#### ・食品試料と放射能標準溶液

食品を 12 群 (米、米以外の穀、菓子、豆、果物、緑黄色野菜、その他野菜、魚、肉、嗜好飲料、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。食品認証標準試料として 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。一般流通品はスーパーマーケットで購入した。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%) および鉛 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 (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 を化学分離した。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、後述する「化学分離」項に従い分離した。分離した溶液中の放射能を定量し、ポロニウム 210 溶液とした。

#### ・湿式分解

食品試料は生試料 5~50 g を、80°C で一晚乾燥させた。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 0.04 Bq 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、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  $\mu\text{m}$  (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。

#### ・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 および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 0.1A で 1~3 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、洗浄後、自然乾燥させて測定試料とした。

#### ・銀板自然析出法

銀板（純度 99.99%、 $\Phi 25.0$  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。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。

#### ・ $\alpha$ 線測定

測定試料を、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）によって真空下で 160,000 秒間測定し、 $\alpha$ 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。 $\alpha$ 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は、ISO 11929-7 に基づき、試料量 5~50 g、計数効率 21%、ポロニウム回収率 75%、 $k=1.625$

として、0.004~0.04 Bq/kg と算出された。

放射能計数値からポロニウム 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) とする。

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

放射能濃度は、認証標準試料の場合は認証日に、添加回収試験では添加日に、一般流通品の場合は購入日に減衰補正を行った。

#### ・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、シリコン半導体検出器における計数効率を求めた。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に、ポロニウム 209 を電着あるいは自然析出させた  $\alpha$  線源を用いた。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)、 $\varepsilon$ ：計数効率、 $D$ ：添加したポロニウム 209 の放射能 (Bq)

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

#### ・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、分析を行った。12 種類の食品モデル試料は、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、調味料類は「化学分離」後に「ステンレス板電着法」で、他の分類は全て直接「ステンレス板電着法」で分析を行った。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 日めの値) で除することでポロニウム 210 回収率とした。

#### ・ステンレス板上への鉛 210 の電着量評価

ポロニウム 210 と放射平衡にある鉛 210 の標準硝酸溶液を、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、電着直後および一定期間経過後のステンレス板上のポロニウム 210 放射能を測定することでステンレス板上に電着した鉛 210 の放射能を算出した。

## 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 報告書によると、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、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の比較を行うと、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約 1/10 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、原子力施設からの各核種の放出割合のほか、その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いと推測される。

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、キセノンは放出量が多いものの、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。半減期が一年未満の放射性ヨウ素、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値以下であった。

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 1 mSv 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。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「1 mSv/年」を大きく下回っており、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が示唆された。

#### ・天然放射性物質の調査

天然放射性物質の中でも、特に内部被ばく寄与の大きかったポロニウム 210 に関する国内の摂取量調査と UNSCEAR の公表する実効線量データを表 1 に示した。世界平均は 0.07 mSv であったが、日本国民の平均は 0.053-0.81 mSv と見積もられ、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。一方、天然放射性物質カリウム 40 は UNSCEAR によると世界平均で 0.17 mSv、Sugiyama らによると国内の各地域で 0.1~0.2 mSv と推定され、地域差はほとんど見られなかった。ポロニウム 210

は  $\alpha$  線を放出する放射性物質で、最も毒性の高い核種の 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。しかし、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た。

## 2. ポロニウム 210 分析法の検討

ポロニウム 210 は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。本研究ではこれまでの報告等を参考に、高精度でかつ実用的な食品中ポロニウム 210 分析法を検討した。

#### ・ポロニウムの金属板への沈着法の検討

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）と、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）の 2 種類の手法について標準硝酸溶液で検討した。ステンレス板電着法では開始 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。ステンレス板電着法は、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

食品群別に、50 g の生試料を分解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、調味料類はさらに長い時間を要した。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る。

次にポロニウムを金属板へ沈着させる方法を内部標準物質として用いたポロニウム 209 の回収率により評価した。各食品群について、ステンレス板電着法を用いて検討したところ、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。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。調味料類に多く含まれる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る。そこで、調味料類に限り、他のミネラル等からポロニウムを化学分離した後に電着を行うと回収率は約 80%に向上した。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。

$\alpha$  線は試料の精製度が悪い場合には自己吸収によって  $\alpha$  線スペクトロメトリーにおけるスペクトルが低エネルギー側へのシフトする。国際原子力機関 (IAEA) の刊行物によると、他核種との分離精度を保つために、 $\alpha$  線スペクトル半値幅は 30~60 keV が推奨されている。ポロニウム 209 の半値幅は、検討に用いた食品郡のうち豆類が半値幅 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。

#### ・ 認証標準試料を用いたポロニウム 210 分析法の真度評価

NIST 認証標準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 2)。海洋甲殻類である NIST-4358 は  $7.6 \pm 0.4$  Bq/kg [真度 110% (103-116%)、併行精度 5%] と良好な結果が得られたが、海藻の NIST-4359 は内部標準物質を含めたポロニウムの放射能を全く検出できなかった。海藻もミネラルが多く含まれると考えられるため、化学分離を行い、ステンレス板電着法で試料調製して分析を行ったところ、NIST-4358 は  $6.9 \pm 0.4$  Bq/kg [真度 100% (91-107%)、併行精度 6%]、NIST-4359 は  $22.3 \pm 1.8$  Bq/kg [真度 108% (100-120%)、併行精度 8%] と良好な結果が得られた(表 2)。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 の分析を行ったところ、 $23.6 \pm 0.7$  Bq/kg [真度 115% (112-117%)、併行精度 3%] と良好な結果が得られた。以上、真度 91-120%と良好な結果が得られた(表 2)。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および沈着に時間がかかるが、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。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。食品中ポロニウム 210 分析方のフローチャートを図 1 に示した。

#### ・食品モデル試料を用いたポロニウム 210 分析の精度評価

様々な食品カテゴリー別の分析精度を評価するため、ポロニウム 210 添加回収試験を行った（表 3）。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。また、 $\alpha$  線スペクトルの半値幅と 1/10 値幅も良好な値であった。本分析法は様々な食品試料に適用可能と考えられる。

#### ・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物質として食品に含まれる。これら核種はポロニウム 210 より実効線量係数が小さく、また鉛 210 は食品中存在量が少ないため、被ばく線量はポロニウム 210 より小さいとされている。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。そこで、鉛 210 も試料中に存在した場合、直接ステンレス板電着法でステンレス板上に析出する鉛 210 量について調べた。ポロニウム 210 と放射平衡にある鉛 210 標準試料を用いて検証したところ、硝酸溶液中の鉛は添加量の約 60%がステンレス板上に電着していると推定された。

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鉛 210 から新たに生成されるポロニウム 210 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場合、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 の放射エネルギーを求め、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。

### 3. 流通食品中のポロニウム 210 放射能分析

本研究では、流通食品の中でも魚介類に注目し、その実態を調査した結果を表 4 に示した。魚介類は 0.24~1048.3 Bq/kg と広範囲の値を示した。一方で、陸生のブタは 0.15 Bq/kg、海藻類は 0.28~0.73 Bq/kg と魚介類より低濃度域であった。サンマ、マアジ、ニシン、マイワシに関しては、筋肉と内臓を切り分けて分析を行ったところ、

筋肉部位 (0.60~44.54 Bq/kg) に対して内臓部位 (14.2~1048.3 Bq/kg) は 10 倍以上の高い放射能濃度が認められた。全体が食用に相当するカキ、シラス、アサリ、ホタテ等では 4.5~41.4 Bq/kg の高い濃度で検出された。以上より、国内で流通している魚介類の中でも特に内臓を含む食品において、ポロニウム 210 量が多いことが認められた。サンプリング時期によって、シラス、マアジ、マイワシの筋肉部位の放射能濃度は差がみられた。同じ魚種でも産地やサンプリング時期が違えば含有量が大きく異なることが示唆された。マイワシに限っては、内臓中の放射能が kg 単位あたり 1,000 Bq という極めて高い濃度を示したのもあった。日本食では、刺し身や寿司、焼き魚など筋肉部を主とする料理の他に、イワシのように丸干し、煮干し等の内臓を含む形態で食すこともあるため、ポロニウム 210 摂取量調査時は何をサンプリングするかによって結果が大きく変動すると考えられる。依然として測定試料数が少ないため、今後食材の種類に加え、地域、季節にも着目したサンプリングを行い、ポロニウム 210 の存在傾向を調べるのが重要と考えられる。

#### 4. ポロニウム 210 に関する文献調査

海外のチームが発表した食品および環境試料中のポロニウム 210 放射能に関する科学論文で、直近 10 年分 60 報を調査した。日本においても、過去に報告は数本あるが(表 1)、諸外国からはポーランド、イタリア、スペイン、フランス、スロベニア、トルコ、ポルトガル等のヨーロッパに加え、ベトナム、インド、クウェート、中

国、韓国といったアジア国からもいくらか報告がなされている。試料では、海産物(35 報) が最も多く、特に二枚貝については頻繁に報告されている。ヨーロッパではムール貝は食用に頻繁に用いられており、内部被ばくが懸念されていることが報告数が多い主な要因と考えられる。その他に陸生動物(18 報)、プランクトン等の水生微生物(6 報)、河川、海洋等の環境水(11 報) などの報告がみられた。

海産物の調査では、ほとんどの報告で 1 Bq/kg を超過しているが、その濃度範囲は広く、高い値では数千~数万 Bq/kg まで見られる。食品として摂取する可能性のある生物で放射能濃度が 100 Bq/kg を越えた試料は、主に二枚貝、エスカルゴ、エビ、アンチョビ、アワビ、マサバ、マアジ、イワシ等であった。多くの報告で算出されたポロニウム 210 推定摂取量は年間実効線量で 1 mSv を下回っており、大きな問題はないとしているが、場合によっては 1 mSv に匹敵または超過する可能性があるという警告を鳴らす報告もあった。

イワシ、マサバ、マアジ、メバチなどの魚類、アワビ、ロブスター、海生哺乳動物であるイルカやアザラシ、ウミガラスでは、筋肉に比して腎臓や肝臓等の内臓に高い放射能が認められている。これらの傾向は本研究で行った分析結果と一致している。今回調査した文献の中では、イワシの腸において 28,000 Bq/kg、深海の小エビの腸から 33,500 Bq/kg と極めて高い値も含まれていた。陸上動物でも、オオカミの腎臓中に最大 942 Bq/kg と報告された。陸生植物では、キノコ、苔類、木の葉(オーク、コショウボク) で比較的高い放射能(100

Bq/kg 超過) が見られた。

河川、湖、海水中のポロニウム 210 に関する複数の報告では、0.3~16,600 mBq/L と広範囲の濃度を示すが、高い値を示すのは帯水層の地下水等の一部試料で、海水では約 1 mBq/L であったことから季節や地域差は小さいようである。地下水や井戸水等でみられる高濃度のポロニウム 210 は地殻に長期間存在するウラン系列の核種から影響が大きいと考えられる。それ以前の報告においても、海水中ポロニウム 210 濃度は 0.3~3.08 mBq/L の範囲に留まっていた。

主に地殻に存在するウラン 238 は崩壊系列を成し、トリウム 230、ラジウム 226 等を経由した後、ラドン 222 (気体) となり一部は大気中に放出され、やがてその娘核種である鉛 210 とポロニウム 210 は地表および海水に降下し、海面では浮遊微生物であるプランクトン等に移行すると考えられている。また、土壌に残留しているウラン系列の核種からの壊変生成物としても生じる。その他に、ウラン精錬、化学肥料や石油産業等施設も発生源として挙げられる。

同じウラン系列に属する核種にも関わらず、ポロニウム 210 と鉛 210 の比率は試料の種類によって異なる。魚介類ではほとんどの場合でポロニウム 210/鉛 210 比が 1 を越えており、貝類や一部魚類では 100 以上を示すものも存在した。一方で、キノコ類や海水では低く、海水では 1 以下になることもしばしば見られた。上記 2 核種は海水には溶けにくく、粒子として海水から除かれやすいが、それらの化学形と海洋と淡水の特性によって、分解、錯体生成、吸着、脱着、共沈などにおいて異なる性質

を示す。ポロニウム 210 は鉛 210 と比べて有機物に高い親和性を示すことが知られており、生物の細胞質のタンパク質に結合し、食物連鎖を通じて各海洋生物の臓器に濃縮される。その結果、海洋生物では鉛 210 よりポロニウム 210 の放射能が高くなると考えられている。天然に存在するポロニウム 210 に加えて、その親核種鉛 210 を評価することは実効線量の正確な評価を行うために有用である。しかし、同じ試料から鉛 210 を分析する場合は、ポロニウム 210 と鉛 210 を化学分離し、数日後に鉛 210 から生成したポロニウム 210 の放射能を測定するなどの作業が必要であるため、大いに時間がかかる。魚介類からの線量評価を行う場合、ポロニウム 210 を優先して分析することは時間効率と線量寄与率を考慮すると実用的と考えられる。その他に、二枚貝のポロニウム 210 の傾向はポリ塩化ビフェニルと似ていることや、水生植物において、銅濃度と関連があるとも報告されている。

季節に関しては、降雨量の違いやモンスーンの時期、プランクトン発生時期でポロニウム 210 濃度差が見られた。貝類は春の植物性プランクトンの増加に伴う放射能濃度増加がみられた。また、モンスーンの季節では、貝の放射能濃度は低い傾向であった。軟体動物は pH、温度、食環境の変化に敏感であるため、活性が落ちるものと考察されている。インド産の貝の大きさ別での放射能は、小さい個体ほど放射能濃度が高い傾向であった。この理由に若い個体の方が、代謝が活発であると考察されている。一方で、スロベニアのトリエステ湾産の貝では大きい個体の方が高い放射能を

示すとする報告もあり、貝の種類、地域差も関係している可能性がある。ブラジルで分析された捕食性の海洋魚である *Cynoscion microlepidotus* とキングクリップの比較では、キングクリップの方が放射能が小さいことが報告された。これには、*Cynoscion microlepidotus* が表層から水深 30 m の生息域なのに対し、キングクリップが深海の 200 m で生息していることから餌となる生物相が異なることが理由の一つに挙げられている。

海洋生物相のポロニウム 210 濃度は、生物種、地理的要因、個体重量と大きさ、食形態（肉食性、草食性、雑食性）、代謝活性、水温など様々な環境要因に依存すると考えられ、一様に解釈することは困難であるが、捕食生物の臓器に高濃度で濃縮されることは本研究での分析結果と一致していた。魚介類の摂取量の多い日本食文化だが、主な摂取部位は筋肉部位でそこに含まれるポロニウム 210 は比較的少ないと考えられるが、貝類など全体を可食部とみなす食品の場合は試料重量あたりの放射能が高いので過剰摂取による被ばくには注意が必要である。

近年、魚やエビの調理の影響について調べ、グリル、ボイルや背わた除去等の処理を組み合わせることでのポロニウム 210 の放射能が最大 84%減少することが報告された。また、キノコを油で炒めることで放射能が低下することを示された。ポロニウムは揮発性が高いため、分析において高温による前処理は避けられるが、被ばく線量低減化のためには、加熱処理は有効であることが示唆された。また、貝をプロテアーゼ処理することで、ポロニウム 210 が溶

液中に抽出され、食用の貝中の放射能が低下するという報告もみられた。今後、被ばくの低減化という観点では、上記に挙げられた方法も有効かもしれないが、食品への適用性についてはより詳細な検証が必要である。

## 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、分析に時間とコストがかかり、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、前処理を簡便化するための手法の検討を詳細に行った。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であることが示唆された。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。

ポロニウム 210 分析法の精度評価を行

ったところ、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。

上記ポロニウム 210 分析法を用いた魚介類の放射能分析を行ったところ、イワシ、マアジ、アサリ、カキ、シラスでは比較的高い放射能 (>10 Bq/kg) が認められた。特にイワシの内臓の分析値は極めて高く、1,000 Bq/kg を超過した。本研究で得られた分析結果と近年の諸外国の分析結果とを比較したところ、共通して魚介類の内臓にポロニウム 210 が蓄積していることが認められた。国内の一般的な食生活であれば、実効線量 1 mSv/年を超過する可能性は低いが、内臓等の偏食等による過度な内部被ばくには注意が必要である。

## 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。

- ・ ISO 11929-7 (2005) Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements-Part 7: Fundamentals and general applications.
- ・ 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

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

- ・ 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

- ・ Yamamoto M, Sakaguchi A, Tomita J, Imanaka T, Shiraishi K. (2009) Measurements of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in total diet samples: Estimate of dietary intakes of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  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

1) 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

2) 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) 曾我慶介, 近藤一成, 蜂須賀暁子  
「食品中の天然放射性核種ポロニウム210  
分析法の評価」フォーラム2019衛生薬学・  
環境トキシコロジー、京都、2019年8月31  
日

### 3. その他

1) 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 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2 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

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 流通食品中のポロニウム 210 放射能分析結果\*

食品名	サンプリング日	商品名	産地情報	前処理備考	試料供与量 (g)	放射能濃度 (Bq/kg)	不確かさ (Bq/kg)
さんま	2020/2/2	さんま解凍	北海道青森県 太平洋産	一匹から筋肉と内臓を分離	筋肉5.9	1.00	0.12
					内臓11.4	14.20	0.75
まあじ	2020/2/2	まあじ(中)	長崎県産	一匹から筋肉と内臓を分離	筋肉10.7	14.86	0.80
					内臓8.5	<b>166.53</b>	8.30
にしん	2020/2/2	生にしん	北海道沖 日本海産	一匹から筋肉と内臓を分離	筋肉11.0	0.60	0.07
					内臓14.5	77.40	3.84
まいわし	2020/2/9	まいわし	日立・鹿島沖産	一匹から筋肉と内臓を分離	筋肉13.0	44.54	2.26
					内臓12.3	<b>1048.30</b>	49.32
かき (牡蠣)	2020/2/16	加熱調理用かき	広島県産	一匹全体	15.0	17.16	0.85
しらす	2020/2/16	しらす干し	徳島県産	複数匹	11.2	9.90	0.56
あさり	2020/2/16	あさり (少量)	熊本県産	貝殻を除く (6匹)	10.4	41.36	2.08
ししゃも	2020/2/16	子持ちからふとししゃも	カナダ産	一匹全体	18.7	1.50	0.10
まあじ	2016/2/12	真あじ	長崎県産	一匹の筋肉の一部	34.1	4.85	0.26
まいわし	2016/2/12	真いわし	静岡県産	筋肉の一部(二匹分)	32.1	15.96	0.82
えび	2016/2/12	有頭ボイルエビ	タイ産	頭部と外殻を除く部位 (複数匹)	31.1	0.24	0.03
ほたて	2016/2/12	ボイルほたて貝 (加熱用)	北海道産	一匹全体	29.7	4.58	0.25
まだら	2016/4/18	真たら皮なし	宮城県産	一匹の筋肉の一部	22.9	0.40	0.13
しらす	2016/4/18	舞阪産しらす	静岡県産	複数匹	15.9	24.76	1.28
ひじき	2017/1/13	もどしひじき	大分県産		23.1	0.73	0.04
わかめ	2017/1/13	鳴門わかめ	徳島県産	試料中に大量の塩が見られた ため、銀板自然析出法により 調製	28.0	0.28	0.03
ぶた(豚)	2017/1/13	豚肉レバーライス	国産		33.0	0.15	0.02

\*一部過去の分析データを掲載



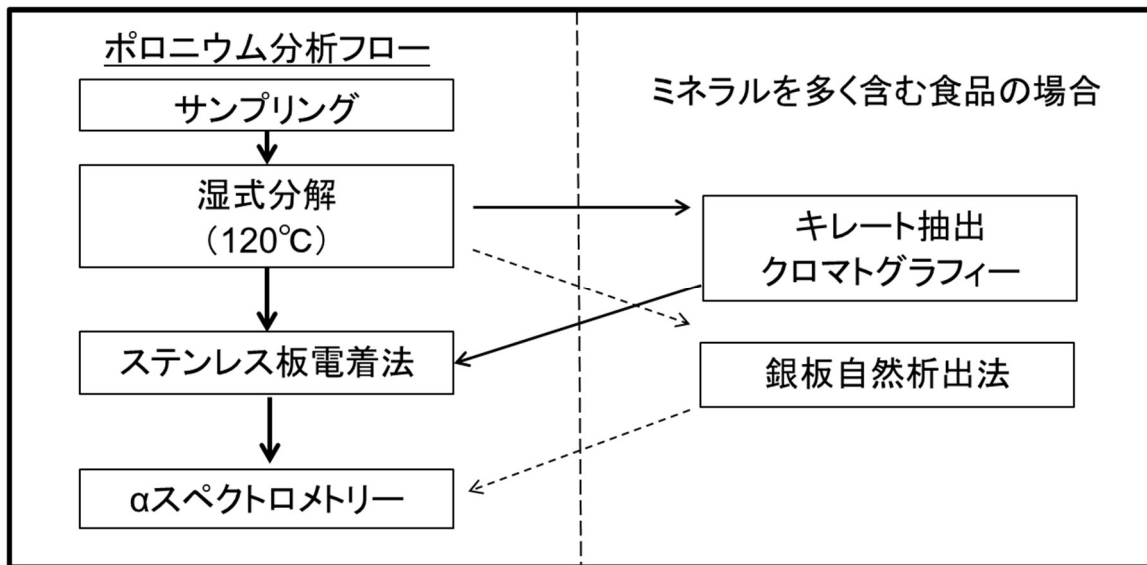


図1 食品中ポロニウム 210 分析フロー