

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00551

研究課題名(和文) 食品試料中の $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 高精度分析法の開発と標準化研究課題名(英文) The development of precise analytical method for $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ in food sample and the establishment for comparability

研究代表者

三浦 勉 (MIURA, TSUTOMU)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長

研究者番号：70371078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：海産物中の $\text{Pb-210}/\text{Po-210}$ 測定の信頼性向上を目指した。金属鉛から調製した Po-210 標準液、海産魚乾燥粉末を用いて既開発(Miura et al)の $\text{Pb-210}/\text{Po-210}$ 分析法を評価した結果、全分離操作で90%以上の Po 回収率が得られ、高い信頼性をもつことが実証できた。よって本分析法を基に標準分析作業手順書を作成した。予備実験で選定したかつお粉末といりこ粉末から調製した共同実験用試料を用いて、3機関が参加する共同実験を実施した。その結果、国内分析機関による $\text{Pb-210}/\text{Po-210}$ 測定値に有意な差は見られず、標準分析手順書の妥当性と国内分析機関の技術レベルが高いことが実証できた。

研究成果の概要(英文)：The purpose was enhancement of reliability for the performance of $\text{Po-210}/\text{Pb-210}$ analysis in the fish samples, and the establishment of comparability. First, the performance of published method was verified. From the results, the method indicated the quantitative recovery. Therefore, the standard operation procedure was produced based on the method. Based on the preliminary results, the dried bonito powder and the dried sardine powder were used for the interlaboratory comparison for $\text{Po-210}/\text{Pb-210}$ analysis. Three laboratories were participated on the comparison. The standard operation procedure and these dried fish powder sample were distributed to the participants. As a result, no significant difference was observed in the measured values by the participant. It was demonstrated that the validity of the standard operation procedure. Furthermore it was also demonstrate that Japanese laboratories have high analytical performance.

研究分野：放射化学、分析化学、化学計量学

キーワード：環境放射能 天然放射性核種 放射化学 食品中の放射能

1. 研究開始当初の背景

平成 23 年 12 月に発行された新版生活環境放射線（国民線量の算定）で、日本人一人当たりの自然放射線による年間実効線量は 2.09 mSv と評価された。年間実効線量 2.09 mSv のうち 0.80 mSv が食品摂取による寄与である。食品摂取による実効線量 0.80 mSv/y は世界平均（0.12 mSv/y）より高く、日本人が、 ^{210}Po 放射能濃度が高い魚介類を多く摂取することに起因する。Ota らによる日本国内の流通食品中の放射性核種濃度を測定した研究では、 ^{210}Pb 放射能濃度の範囲は不検出（N.D.）から 45 Bq/kg、 ^{210}Po 放射能濃度が N.D. から 120 Bq/kg であったことが報告されている。 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 放射能濃度が高い魚介類の摂取量が多い日本人の食習慣から、年間実効線量への食品摂取の寄与が高くなる。

^{210}Po は天然放射壊変系列のウラン系列に属する α 放射体である。 ^{210}Po は半減期 138.376 日で α 壊変し、壊変時に 5.30 MeV の α 線を放出する。 α 粒子は ICRP 勧告（2007）で示された放射線荷重係数が 20 と高く、被ばく線量評価への寄与が高い。 ^{210}Po の実質的な先行核種は ^{210}Pb であるが、 ^{210}Po は河川水、海水等の pH 領域では吸着性が高く、懸濁物等で ^{210}Po が先に除去された結果 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 放射非平衡となる状態もしばしばみられる。研究代表者が開発した ^{210}Pb 、 ^{210}Po 逐次分析法は土壌、鉱石、海産物、試薬等の多様な試料に適用可能な分析法である。（公財）日本分析センター、国立保健医療科学院等では基本的に同分析法を参考にして国民線量の算定の基礎データとなる各種食品中の ^{210}Pb 、 ^{210}Po 放射能濃度を測定している。本来ならば、国民線量の推定等、重要な評価に用いる測定法は第三者評価を受けた公的な分析測定法であることが望ましい。しかしながら、原子力規制庁放射能測定法シリーズは、人工放射性核種に対するマニュアル作成を優先しており天然核種の ^{210}Po は、現時点まで対象とされていない。研究代表者は、国際度量衡委員会物質諮問委員会の活動を通じて日本の無機化学測定分野の国家標準の国際同等性を実証してきた。しかし国際同等性を実証する前段階として国内の測定同等性を確立することが欠かせない。 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 測定はまさに国内同等性が公平かつ第三者が検証可能な状態での評価を受けていない段階にあった。

2. 研究の目的

食品試料、特に魚類、貝類等の海産物中の ^{210}Pb 、 ^{210}Po の高精度分析法を開発し、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 測定の信頼性を向上させる ^{210}Pb 、 ^{210}Po 分析法の国内標準化をめざした。本研究では既存の ^{210}Pb 、 ^{210}Po 分析法を比較検証するとともに ^{210}Pb 、 ^{210}Po 濃度未知のブラインドサンプルを用いた共同実験により、試験所間差、測定のみらつきを明らかにし、国内同等性を評価する。被ばく線量評価上寄与が高い ^{210}Pb 、

^{210}Po 測定の信頼性向上を目的とした。食品試料中の ^{210}Pb 、 ^{210}Po は国民線量の約 4 割の寄与を与える被ばく線量評価上、重要な核種である。評価を受けた信頼性の高い食品試料中の ^{210}Pb 、 ^{210}Po 分析測定法、分析技術が確立されることで国民線量評価値の信頼性の向上を支援することができる。

3. 研究の方法

本研究では海産物を中心とした食品試料中の ^{210}Pb 、 ^{210}Po 高精度分析法を開発し、開発した分析法を用いた国内における ^{210}Pb 、 ^{210}Po 分析技術の同等性評価及び標準化が目的である。この目的のために、以下の研究を行った。

(1) 既発表（Miura *et al.*, Anal. Sci. 1999）の $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 分析法を評価した。当該分析法には試料分解、クラウンエーテルを担持した抽出クロマトグラフ樹脂（eichrom Sr resin）充填カラムによる分離、電着法による α 線測定試料の調製といった 3 ステップがある。この各分離操作ステップにおける ^{210}Pb 、 ^{210}Po 回収率を検証した。

ここで使用した試薬・器具は以下のとおりである。Eckert & Ziegler 社製 7209 Alpha standard solution (^{209}Po) を希釈して ^{209}Po 標準液を調製した。Si 半導体検出器は JRIA 製 U_3O_8 線源によってその計数効率を決定し、 α 線測定に用いた。和光純薬製高純度金属鉛（粒状、純度表示値：99.99 %）20.3 g を硝酸に溶解後、塩酸酸性に転換し Eichrom Technologies 製 Sr Resin 充填カラムで ^{210}Po を分離し、 ^{210}Po 溶液を作成した。 ^{210}Po 溶液中の ^{210}Po 濃度は ^{209}Po を用いた同位体希釈 α 線スペクトロメトリーで (0.461 ± 0.015) Bq/g（基準日 2015 年 11 月 28 日）と決定した。

化学回収率の評価を行うとき、分析目的試料に類似した物質がマトリックスとして存在することが望ましい。そこで採取後 5 年経過した魚肉（ヒラメ）を凍結乾燥させ海産物のモデル試料として用いた。予備測定で求めた魚肉（ヒラメ）中の ^{210}Po 濃度は 0.073 mBq/g であり、仮に魚肉（ヒラメ）2 g 程度に上記に示した ^{210}Po 溶液を 0.2 g 添加した実験を行っても測定する ^{210}Po 量に有意なバイアスを与えないことを確認した。

^{210}Po 分析法の概要を以下に示す。秤量した魚肉粉末 2 g に ^{210}Po 溶液 0.2 g を添加した。硝酸 50 mL を加え、魚肉粉末試料を加熱分解した。試料溶液の液性を塩酸(2+1)に転換した後、試料溶液を Sr Resin 充填カラム（充填容量 2 mL）に負荷し、抽出クロマトグラフィにより Bi、Pb、Fe を除去した後、16 mL の硝酸(3+4)で Po を分離した。Po フラクションに塩酸(1+1)を加え加熱濃縮し最終的に溶液の液性を塩酸(1+23)とした。L-アスコルビン酸飽和溶液を加え 0.1A、85 で 2.5 時間電着し α 線測定試料を作成した。 α 線測定試料を約 16 万秒測定し、 ^{209}Po 及び ^{210}Po が放出する α 線を計数した。

本分析法において、加熱分解 (step-1)、Sr resin 充填カラム分離 (step-2)、電着 (step-3) の各段階で ^{209}Po を既知量加え、ステップごとの回収率を調べた。

(2) 上記の検証結果を基に $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 標準分析手順書 (案) を作成した。本手順書では、まず Po と Pb を分離し、 ^{210}Po を定量した後、Pb フラクシオンから 3 か月以上成長させた ^{210}Po を分離後測定し ^{210}Pb を定量する。

(3) 以下に示す共同実験に用いる試料として適切な試料を選定するため、市販の海産物乾燥粉末、認証標準物質合計 12 試料に含まれる ^{210}Po を同位体希釈 α 線スペクトロメトリで定量する予備実験を行った。各試料約 5 g から 10 g を分取し、標準分析手順書 (案) に従って ^{210}Po 放射能濃度 (Bq/kg) を測定した。

(4) $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 標準分析手順書 (案) に従い、濃度未知の 2 試料中の ^{210}Po 放射能濃度 (Bq/kg) 及び ^{210}Pb 放射能濃度 (Bq/kg) 測定を行う共同実験を行い、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 測定の同等性を検証した。

4. 研究成果

食品試料、特に魚類等の海産物中の $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 測定の信頼性の向上を目指して、研究を進めた。

(1) ^{210}Pb 、 ^{210}Po 分離、 α 線測定試料作製等の各分離操作ステップにおける ^{210}Pb 、 ^{210}Po 回収率の検証：各ステップでそれぞれ 3 試料の併行分析を行い、添加した ^{210}Po の回収率を求めた。結果を以下の表 1 に示す。

表 1 分離ステップごとの ^{210}Po 回収率

Step No. : ^{209}Po 添加	^{210}Po 回収率 (%)
Step-1: 試料分解	91.2 ± 4.8*
Step-2: Sr resin 充填カラム分離	94.1 ± 8.5*
Step-3 : 電着	96.2 ± 3.7*

*: 拡張不確かさ ($k=2$)

表 1 で確認できるように、 ^{210}Po の回収率は全てのステップで、90 % 以上の回収率が得られた。よって Po の化学分離操作に大きな問題はないと考えることができた。また、各ステップで得られた ^{210}Po 回収率はそれぞれの拡張不確かさを考慮すると各ステップ間での有意な差は見られなかった。よって、本法は Po の有意な損失がなく、Po を定量的に分離回収することが可能な、海産物試料中の Po 分析法として高い信頼性を示すことが確認できた。本法は Po の定量的分離が可能であるので、Po 分離後に成長した ^{210}Po を測定する ^{210}Pb 分析法としても有効である。

(2) ^{210}Pb 、 ^{210}Po 標準分析手順書 (案) の作成：本研究での実証により、既開発 (Miura *et al*, Anal. Sci. 1999) の $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 分析法は信頼性が高いことが確認できた。よって本分析法を基に標準分析作業手順書を作成した。

(3) 試料選定予備実験：共同実験用試料の選定を行うために市販の海産物乾燥粉末 12 試料

中の ^{210}Po 放射能濃度 (Bq/kg) を測定した。結果を以下の表 2 に示す。なお、表 2 中の各々の ^{210}Po 放射能濃度の \pm の後には 線測定に伴う計数統計のみ示した。

表 2 共同実験用試料選定予備実験結果

No.	試料	^{210}Po Bq/kg
1	粉かつお	106 ± 4
2	サバ粉末	6.04 ± 0.28
3	うるめ節粉	3.19 ± 0.17
4	いりこ粉末	32.0 ± 1.2
5	あさり粉末	5.72 ± 0.29
6	赤貝粉末	1.80 ± 0.13
7	イカ粉末	4.78 ± 0.27
8	煮干し粉	10.3 ± 0.5
9	うるめいわし粉	3.02 ± 0.20
10	かつお節	2.12 ± 0.15
11	さば節粉	3.62 ± 0.22
12	ひじき粉末	2.10 ± 0.15

測定試料中の ^{209}Po 量と添加値との比から求めた Po 回収率の平均値とその標準偏差は 94 % ± 11 % であった。よって分析操作上の大きな問題点はないと考えた。

^{210}Po 放射能濃度測定値は 1.8 Bq/kg から 106 Bq/kg まで分布し、生産地、試料によって大きな差があることが明らかになった。特に試料 No.1 粉かつお、No.3 いりこ粉末中の ^{210}Po 放射能濃度は (106 ± 4) Bq/kg、(32.0 ± 1.2) Bq/kg を示し、共同実験用試料として有望なことがわかった。

予備実験によりかつお粉末、いりこ粉末が比較的高い ^{210}Po 濃度を示したので、 $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ 分析共同実験用試料としてかつお粉末、いりこ粉末をかつお粉末、いりこ粉末を 5 kg 程度調達した。V 型混合器により混合、均質化を行った後、ポリカーボネート製容器 55 本にピン詰めした。 γ 線照射により滅菌し、共同実験用試料とした。

作成した共同実験用かつお粉末試料、いりこ粉末試料の均質性を評価するために、標準分析手順 (案) に従い、かつお粉末、いりこ粉末それぞれ複数瓶を用いて ^{210}Po 放射能濃度 (Bq/kg) を測定しそのばらつきを評価した。均質性試験結果を以下の表 3 に示す。なお、かつお粉末は 10 瓶を、いりこ粉末は 3 瓶を均質性試験に用いた。瓶内ばらつきを評価するために各瓶それぞれ 2 回の ^{210}Po 分析を行った。

表 3 ^{210}Po 均質性試験結果

試料	RSD	S_{bb}	u_{bb}
かつお粉末	5.41%	5.00 %	1.11 %
いりこ粉末	3.74 %	負の値	2.63 %

表 3 に JIS Q 0035: 2008 に準じた統計計算で評価した結果を示した。複数試料の ^{210}Po 分析値のばらつきから、かつお粉末の均質性

に基づく不確かさは 5.0 %、いりこ粉末の均質性に基づく不確かさは 2.6 %と評価できた。試料中の ^{210}Po 濃度 (10 Bq/kg 程度) を考慮すれば十分な均質性であり、共同実験には問題がないレベルと判断した。

(4)濃度未知試料を用いた共同実験：均質性評価により、共同実験実施に問題がないことが確認できたかつお粉末試料、いりこ粉末試料を用いて、標準分析手順書に従った $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 共同分析を実施した。共同分析には、国内3機関が参加した。その結果、国内3分析機関による ^{210}Po 、 ^{210}Po 測定値に有意な差は見られず、標準分析手順書の妥当性と国内分析機関の技術レベルが高いことが実証できた。

<引用文献>

- 新版生活環境放射線 (国民線量の算定)、pp1 ~ pp75、第 1 章自然放射線、(公財)原子力安全研究協会、2011
- UNSCEAR 2000 report, United Nations, Sources and Effects of Ionizing Radiation, UN, 2000
- T. Ota, T. Sanada, Y. Kashiwara, T. Morimoto, K. Sato, *Jpn. J. Health phys.*, 44, 80 - 88, 2009
- H. Sugiyama, H. Terada, K. Isomura, I. Iijima, J. Kobayashi, K. Kitamura, *J. Toxicol. Sci.*, **34**, 417-425, 2009
- ICRP Publication 103, The Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, 2007
- T. Miura, K. Hayano, K. Nakayama, *Anal. Sci.*,15, 23-28, 1999
- JIS Q 0035:2008, 標準物質-認証のための一般的及び統計的な原則、日本工業調査会、2008

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- 三浦勉、太田智子、寺田宙：海産物乾燥粉末中の Po-210 測定、Proceedings of the 18th Workshop on Environmental Radioactivity、Edited by K. Bessho, K. Tagami, K. Takamiya, H. Matsuura, 査読有、KEK proceedings 2017-6、2017、246-248.
- 三浦勉、太田智子、寺田宙：液体シンチレーションカウンターによる Po-210 の測定、Proceedings of the 17th Workshop on Environmental Radioactivity、Edited by K. Bessho, K. Tagami, K. Takamiya, H. Matsuura, 査読有、KEK proceedings 2016-8、2016、223-227.

[学会発表](計3件)

- 三浦勉、太田智子、寺田宙：海産物を対象とした Po-210 分析法の再評価、第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会、2017 .

三浦勉、太田智子、寺田宙：海産物乾燥粉末中の Po-210 測定、第 18 回環境放射能研究会、2017.

三浦勉、太田智子、寺田宙：液体シンチレーションカウンターによる Po-210 の測定、第 17 回環境放射能研究会、2016.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三浦 勉 (MIURA, Tsutomu)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・研究グループ長
研究者番号：70371078

(2)研究分担者

寺田 宙 (TERADA, Hiroshi)
国立保健医療科学院・生活環境研究部・特命上席主任研究員
研究者番号：10260267

太田 智子 (OTA, Tomoko)
公益財団法人日本分析センター・分析関連事業部・サブリーダー
研究者番号：60601797