

総説

衛生化学分野における
中性子放射化分析法を利用した元素の定量

飯島育代

Application of neutron activation analysis for
determination of elements in field of
public health science

Ikuyo Iijima

Key Words : Instrumental neutron activation analysis,
gamma-ray spectrometry, radioactive nuclide,
trace element

1. はじめに

宇宙に存在する物質は生命体を含め、種々の原子が結合して構成された多数の分子の集合体として成り立っている¹⁾。ある原子の原子核内の陽子数が等しく、化学的に同じ性質を有する物質を元素と称し、元素記号で表される。陽子数が同じで質量の異なるものを同位体と称する。人類はその黎明期に食物を得る手段として石器を利用し、やがて青銅(銅(Cu)とスズ(Sn)の合金)、鉄(Fe)という金属を利用して文明を発展させた。更に経済的な交換手段としての貨幣あるいは装飾品として、Cuの他、金(Au)、銀(Ag)という貴金属の需要が高まった。これらを含む鉱石が盛んに発掘され、新たな鉱脈を発見すべく、多数の人々が山野の採掘を行った。ヒ素²⁾(以下、As)や水銀²⁾(Hg)などは薬品として古代から知られていた。日本でも2007年7月に世界遺産に登録された島根県の石見銀山遺跡は、江戸時代には、貨幣として重用された、銀の豊富な鉱山として著名であった。一方で、「石見銀山」は殺鼠剤「石見銀山猫いらず」の代名詞であった。原料の砒石(亜ヒ酸)は、同じ島根県、津和野町の笹ヶ谷鉱山で銅の副産物として産出されたものであったが、

「笹ヶ谷」は知られていないため、「石見銀山」としたところ、たちまち一般に広まり、「石見銀山」の知名度の高さを示した³⁾。近代になり、科学的な視野が一段と開け、様々な工業がめざましく発達してくると、エネルギー源、貴金属源として、様々な元素が発見されて、利用の開発が進められてきた。その需要が時代に呼応して高まるにつれ、新しい鉱脈の開発と、鉱石の精錬過程で、金属あるいはその不純物としての元素により、周辺住民や、労働者への中毒症状を発現させた。明治25年に日本における最初の公害として、原因が解明されたのは、栃木県の足尾銅山の廃水による鉱毒事件であった⁴⁾。

第2次世界大戦後、日本の経済復興の源となる鉱工業が隆盛になるにつれ、その排煙、廃水処理の未熟さから、各地で公害問題が勃発した。Hgによる熊本県水俣湾周辺の水俣病事件、阿賀野川流域の有機水銀中毒事件、富山県神通川から神通川に排出されたカドミウム(Cd)により、水田土壌が汚染され、高濃度のCdを含むコメを摂取した住民に見られたイタイイタイ病事件、などである⁵⁾。これらはやがて、公害病として国が認定するようになった。また、1953年から乳質安定化剤としてリン酸2ナトリウムを用いた粉ミルク中が販売され、安定化剤の不純物として混入していたAsにより、摂取した乳幼児に重篤な症状を発現させ、社会的な問題となった、森永ヒ素ミルク事件がある⁶⁾。これらは、一企業の責任ばかりではなく、政府機関ならびに地方自治体が法体系の整備とともに、組織的に公害問題として取り組み、大気、水質等の環境監視、食品のモニタリング等を行うようになり、現在に至っている。

元素分析はまさに、このような公害病の原因究明を目的とする手段として、多くの研究者によって、より精密かつ正確な分析値を求めべく、地道な研究が続けられた。同時により迅速で簡便な新しい分析法あるいは分析機器の開発・改良が続けられてきた。

ここでは、さまざまな元素の定量方法の一手法としての、中性子放射化分析(Neutron activation analysis : NAA)法について概略をまとめた。さらに、この方法が食品・環境の安全性の確保のために、どのように利用されたか、また衛生化学的な問題の解決に向け、どのように貢献したかについて述べる。

2. 中性子放射化分析(NAA)法とは

NAA法⁷⁾は少量の試料で、微量の元素を精度よく分析することが可能な分析手法である。近年、元素の一斉分析法としては、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-

神奈川県衛生研究所 理化学部
〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1
ijijima.nzut@pref.kanagawa.jp

AES), 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS), 蛍光 X 先分析法(XRF)等⁸⁾⁻¹⁰⁾様々な優れた機器を用いた手法が確立されてきた。これらは核反応を伴わず試料の廃棄等が簡便である。これに対し, 放射化分析法は原子炉内に試料を入れ中性子や荷電粒子を照射し, 試料中の元素に放射能を帯びさせ, その放射能分析により, 元素を定量する手法である。このため, RI 施設が必要となる。また, 定量後の試料は放射能の減衰を待つため, 長期保管が必要となる。その一方で, 試料分解等の前処理を必要としない, いわゆる非破壊分析が可能であり, 分解試薬等が不必要なため, 試薬からのコンタミネーションを避けることができる。特に, 機器中性子放射化分析(Instrumental neutron activation analysis: INAA)法では所定量の試料を原子炉内に入れ, 中性子照射する。炉内では(n, γ)反応が起き, 生成した放射性核種を含む試料を取り出して, そのままゲルマニウム(Ge)半導体検出器 - 線スペクトロメーターにより, 透過性の高い線を測定し, マルチチャンネルアナライザーにより線エネルギースペクトルを得る。この線スペクトルをパーソナルコンピュータ上で専用線解析ソフトウェアにより, 多元素の一斉分析が実施される。中性子等の照射時間や原子炉内での照射位置を変えるなどの条件設定を工夫すれば, より多くの元素の定量が可能となるといった利点がある。化学分離放射化分析(RNAA: radiochemical neutron activation analysis)法はいったん試料を放射化した後, 目的核種を含む元素を化学分離することで, INAA法より更に分析感度が向上し, ごく微量まで定量することができ¹¹⁾, 有用である。その反面目的核種の分離に時間と労力を有するとともに, 分析者の被曝のリスクが高い。また, 定量可能な元素は当然ながら絞られるため, 何をどのレベルまで測るか, 実験計画の綿密なデザインが肝要である。

ここでは, 多元素同時分析が可能な INAA 法を中心に述べる。

3. INAA 法における精度管理

時間と労力を費やして得た分析値の正確性ならびに適用した分析方法での分析精度(再現性)が担保されないとその分析データは全く意味のないものになる。滴定法など, 直接的な分析方法でも用いる試薬, 指示薬の純度等により分析値にはある揺らぎが伴う。また, 終末点の判定など, 個人差による揺らぎも加わり, 分析値は常に一定の統計誤差を含めたある範囲の中に真値が含まれることになる。これは全ての分析方法について言えることであるが, 機器分析になると更に, 機

器の性能, 電気的な変換操作に伴う揺らぎといった, 間接的な誤差が加味される。特に, INAA 法においては, 上記の系統誤差に加え, 中性子照射により生成する核種の確率(n, γ)反応以外の副反応の確率, 生成核種が放射性壊変する割合, 壊変による線の放出率など, 種々の物理現象が全てある確率で起きるため, 一般的に, 測定される放射能値にはこの揺らぎを踏まえた誤差が併記される。さらには, 生成放射エネルギーを低く抑えるため, 照射用試料量が小さく, 試料の代表性, 均一性の確認が重要である。これらの点を踏まえ, 分析値の正確性, 精度を担保するために, 試料と同じ条件で平行して値付け値を伴う標準物質を分析し, 得られた分析値と値付け値を比較することで分析全体の質の確保を図る必要がある。

3-1. 標準物質を用いた精度管理

標準物質^{12),13)}は米国国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)やカナダ, IAEA 等, 各国で作成され頒布されている。日本でも独立行政法人 国立環境研究所(National Institute for Environmental Studies: NIES)が提供する NIES シリーズなどが知られている¹⁴⁾。元素濃度や様々な有機物濃度, 放射能濃度等, 分析目的に沿って, 値付けのされた種々の標準物質が作成されている。いずれも複数の分析機関で分析した結果から統計処理等を施し, 保証値が決定されている。また分析数が少ない, あるいは分析方法が限定的などで, 統計的な処理ができないまでも, 参考値が付されている場合もある。標準物質は動物試料, 植物試料, 鉱物, 土壌等様々あるが, 通常分析対象試料とマトリックスの近い種類が選ばれる。ここでは, 植物試料および食品試料を INAA 法により分析した際, 標準物質として, 前述の NIST 作成の SRM 1571 Orchard Leaves (OL)¹⁵⁾, SRM1548 TOTAL DIET (TD)¹⁵⁾ 及び NIES 作成の¹⁶⁾ NIES No.1 Pepperbush (PB)を用いた結果に付いて述べる¹⁷⁾。分析結果を Table 1 に示す。各標準試料は概ね保証値と一致している。分析値が保証値と 10% 以内で一致しているのは, SRM1571 OL では 12 元素中, As, カルシウム(Ca), Fe, カリウム(K), マグネシウム(Mg), マンガン(Mn), ルビジウム(Rb), アンチモン(Sb), ストロンチウム(Sr)の 9 元素, SRM1548 TD では 8 元素中 Ca, 塩素(Cl), ナトリウム(Na), 亜鉛(Zn)の 4 元素, NIES No.1 PB では 10 元素中, Ca, コバルト(Co), Fe, Mg, Rb, Zn の 6 元素である。分析値が 10% を超えるが, 保証値の不確かさを加えた範囲内の元素は SRM1571 の Cr, Zn である。保

Table 1 Analytical results of elements in certified reference materials

Unit: mgkg⁻¹

Element	NIST SRM1571 Orchard Leaves				Deflection with certified value,%	NIST SRM1548 Total Diet				Deflection with certified value,%	NIES No.1 Pepperbush				Deflection with certified value,%
	Analytical value	SD	CV(%)	n		Analytical value	SD	CV(%)	n		Analytical value	SD	CV(%)	n	
Ca	20,500 ± 20,900 ±	1650 300	8.05	6	1.91	1600 ± 1740 ±	150 70	9.38	4	8.05	13,400 ± 13,800 ±	832 700	6.21	2	2.90
Cl	784 ± (690)	51	6.51	6		8690 ± 8700 ±	402 400	4.63	4		0.11	155 ±	1.2	0.77	
Cr	2.3 ± 2.6 ±	0.24 0.30	10.43	6	11.54	ND					0.65 ± (1.3)	0.20	31.18	2	
Cs	0.045 ± (0.04)	0.019	42.22	5		0.027 ± (0.014)	0.012	44.44	4			1.2 ± (1.2)	0.028	2.33	2
Fe	287 ± 300 ±	43 20	14.98	6	4.33	41 ± 32.6 ±	7.8 3.6	19.02	4	25.77	208 ± 205 ±	5.9 17	2.82	2	1.46
K	13,900 ± 14,700 ±	726 300	5.22	6		5.44	4130 ± 6060 ±	2050 280	49.64		4	31.85	12,100 ± 15,100 ±	340 700	
Mg	5700 ± 6200 ±	750 200	13.15	6	8.06	ND					4150 ± 4080 ±	587 200	14.13	2	1.72
Mn	84 ± 91 ±	3.1 4	3.69	6		7.69	ND					1810 ± 2030 ±	11 170	0.60	
Na	103 ± 82 ±	27 6	26.21	6	25.61	5820 ± 6250 ±	360 260	6.19	4	6.88	91 ± 106 ±	12 13	13.62	2	14.15
Rb	11 ± 12 ±	1.6 1	14.55	6		8.33	4.6 ± (4.8)	0.78	16.96		4		73 ± 75 ±	0.78 4	
Sc	0.060 ± [0.047-0.066]	0.0049	8.17	6		ND					ND				
Zn	22 ± 25 ±	2.1 3	9.55	6	12.00	30.7 ± 30.8 ±	1.2 1.1	3.91	4	0.32	322 ± 340 ±	33 20	10.17	2	5.29

Upper row: our result
 Lower row: certified value
 (): uncertified or reference value
 []: literature value¹⁸⁾
 ND: not detectable

証値の不確かさを加えた範囲からはずれるが分析値に対する統計誤差範囲内で保証値と一致している元素はSRM1571のNa, SRM1548のFe, K, NIES No.1のNaである。スカンジウム(Sc)は保証値, 参考値がないため, 文献値¹⁸⁾を示す。分析値と保証値等との比較評価においては, 財団法人日本分析センターと全国地方分析機関との放射能分析確認調査事業の精度管理基準を準用し, 標準試料における放射性核種の添加値と分析値の差が10%以内であるとき, また, 環境試料においては差の10% + 分析値の計数誤差の3倍以内, 元素分析の場合は添加値もしくは分析センター値付け値との差が20%以内であれば, 分析値は検討基準内で一致するとした¹⁹⁾。したがって, 標準物質中の元素分析値と保証値あるいは参考値の間では, 多くの場合この基準を満たしていることからINAAによる元素分析値の質は確保されたと判断できる。

3 - 2. 試料における個体間の変動の確認

試料採取量を定めるに当たり, 試料の個体別元素濃度の分布状況を確認する必要がある。ここではニンジンを用いて調べた事例²⁰⁾を紹介する。市販のニンジン10本を個別に灰化しINAA用試料を作成した。INAA法により17元素の分析を行った。元素分析結果をTable 2に示す。今回, 分析したニンジン試料中17元素の平均値に対する変動係数(coefficient of variation; CV)は7.5 ~ 70%の範囲にあり, 10%を下回る元素

はCa(CV=7.5%)のみであった。多くの元素のCVは10% ~ 50%程度にあり, 個体間における濃度分布の大きいことが認められた。特に, FeのCVは70%で, Max/Minも5.6と大きく, 17元素の中でも個体間での濃度分布が一番大きいことが示された。ニンジン試料1本あたりの平均重量は97.7 ± 12.2 g(平均値 ±), 根端, 葉柄基部および皮を廃棄した平均重量77.5 ± 9.90 gと重量の個体差は小さく育成状況は同等とみられたが, 上記のとおり結果であった。このように, 試料の個体間に由来する元素濃度分布の差を平均化するためには試料の採取重量は1kg以上が望ましい。

Table 2 Content of elements in ashed samples (Carrots)

Unit: mg kg⁻¹

Classification		Avg.	SD	CV%	Number of samples	Range		Max/Min
						Min	Max	
Minerals	Mg	120	22	17	10	99	170	1.7
	Ca	270	20	7.5	10	230	300	1.3
Trace elements	Cr	0.027	0.004	14	2	ND	0.031	1.3 ¹⁾
	Mn	1.3	0.4	31	10	0.8	1.8	2.2
	Fe	3.6	2.5	70	10	2.0	11	5.6
Electro- lytes	Zn	1.7	0.31	19	10	1.2	2.1	1.7
	Na	310	110	36	10	160	610	3.8
	K	3,700	510	14	10	2,700	4,200	1.6
Other trace elements	Al	1.5	0.4	29	10	1.0	2.6	2.6
	Se	0.00008	0.00002	23	2	ND	0.00010	1.6 ¹⁾
	Co	0.0019	0.0005	26	10	0.0014	0.0033	2.3
	Rb	2.0	0.20	10	10	1.7	2.4	1.4
	Sr	1.6	0.23	15	10	1.2	2.0	1.6
	Cs	0.0036	0.0017	47	10	0.0014	0.0063	4.7
	Ba	2.4	0.8	34	10	1.5	4.1	2.8
Halogen elements	Cl	120	21	18	10	90	160	1.8
	Br	0.89	0.25	28	10	0.62	1.5	2.3

1): Calculated without ND data

Table 3 Content of elements in an ashed sample (Bamboo shoots)

Classification		Avg.	SD	CV%	Number of analysis	Range		Max/Min
						Min	Max	
Minerals	Mg	71	5.7	8.0	8	64	80	1.3
	Ca	44	3.2	7.2	8	40	50	1.3
Trace elements	Cr	0.0052	0.0013	25	8	0.0034	0.0070	2.1
	Mn	3.3	0.084	2.6	8	3.1	3.4	1.1
	Fe	2.0	0.11	5.5	8	1.9	2.2	1.2
	Zn	3.0	0.056	1.9	8	2.9	3.1	1.1
Electrolytes	Na	17	0.78	4.6	8	15	18	1.2
	K	2,800	45	1.6	8	2,800	2,900	1.0
Other trace elements	Al	2.6	0.10	4.1	8	2.5	2.8	1.1
	Sc	0.000090	0.000014	16	8	0.000076	0.00012	1.6
	Co	0.0011	0.00063	57	8	0.00062	0.0027	4.3
	Rb	3.0	0.061	2.1	8	2.9	3.0	1.1
	Sr	0.62	0.041	6.6	8	0.55	0.70	1.3
	Cs	0.0044	0.00020	4.5	8	0.0041	0.0047	1.1
	Ba	0.19	0.020	10	8	0.17	0.23	1.3
	Halogen elements	Cl	400	11	2.7	8	390	420
	Br	0.59	0.014	2.4	8	0.57	0.61	1.1

3 - 3 . INAA 用試料の均一性

INAA 法では前述のように生成放射能を低く抑え、測定器の軸中心に点線源に近似するような幾何条件での位置取りとするため、照射用試料重量は 50 ~ 300mg と少量である⁷⁾。試料の均一性は分析値の変動に大きく寄与するため、同じ試料を複数作成して平均値を求め、また、ターゲットとなる元素が微量の場合には、揮散しない程度に灰化し、濃縮したものをを用いる場合がある。ここでは、灰化物試料の均一性について検討した事例²⁰⁾を述べる。

市販のタケノコ 2kg (生重量) を灰化、混合攪拌し、INAA により安定元素分析を行った。17 元素の分析結果 (生重量あたりの濃度) を Table 3 に示す。灰化試料から任意に分取した 8 試料の分析平均値に対する CV は Mg, Ca, Mn, Fe, Zn, Na, K, アルミニウム (Al), Rb, Sr, セシウム (Cs), Cl, 臭素 (Br) の 13 元素で 10% 以内にある。Mn, Zn, K, Al, Rb, Cs, Cl, Br の 8 元素は最小値に対する最大値の比 (以下、Max/Min と表記) が 1.1 と 10% の差の範囲にあり、灰化試料の混合均一性が評価された。一方、クロム (Cr) と Co の 2 元素の Max/Min はそれぞれ 2.1, 4.3 と他の元素より大きく、CV は 25%, 57% と他の元素より明らかに大きいことが示された。他の多くの元素では試料内の均一性が認められていることから、この 2 元素については、分析法に起因する要因あるいはタケノコ組織内での元素分布要因が関連することも考えられる。INAA における ⁵¹Cr²¹⁾ は中・長半減期核種の中では半減期 (27.7 日) が短く、しかも線放出比が 9.9% と低いため、減衰により放射能が小さくなり、定量値に対する計数誤差も大きくなることから分析値の変動が大きくなったと考えられる。一方、⁶⁰Co²¹⁾ は半減期 (5.27 年) が長いものの試料中の Co 含量が低い (0.0006-0.0027 mgkg⁻¹) ため生成放射能の小ささに起因したと考えられる。

4 . 衛生化学分野での NAA 法による元素分析例

4 - 1 . 食品中の有害とされる元素類の分析への適用

ヒトの元素摂取量は、人体に対してある範囲で必須であったり、有害となったりする²²⁾が、一般的には重金属は多く有害元素と定義づけられている。例えば、Cd は日本では現行、玄米中 1.0 mgkg⁻¹ 未満とされている。国際基準では精米中 0.4 mgkg⁻¹ 以下で、現行は高い設定になっている。このため、平成 22 年 4 月に関係告示が公布され、平成 23 年 2 月 28 日から玄米及び精米中 0.4 mgkg⁻¹ 以下とされる²³⁾。食品の元素分析は食品汚染物質としての重金属の分析を中心に実施された。特に、当時、人体に対し許容濃度範囲の狭い有害金属として、鉛 (Pb), Cd, Hg 等は主に原子吸光光度法で分析されている^{24), 25)}。缶詰加工品においては、缶の主成分である Fe, スズ (Sn) 等は缶の内側のコーティングが不十分であったり、開封後、内部の食品を取り出さないで保管し、食品が弱酸性である場合などは、缶の金属が溶出し、食品中に高濃度に移行する可能性が指摘された。また、輸入品においては、全くコーティングが施されておらず、缶が腐食した事例もあり、缶詰中の食品の元素濃度を定量することが必要であった。高城は缶詰ジュースの Sn 分析に放射化分析法の適用を試み、定量限界 3 μg まで定量が可能であることを示すとともに、pH が低い試料においては、規制値に近い濃度のものがあることを示した²⁶⁾。

また、水田土壌の汚染から、コメの Cd 汚染が問題となり、食品衛生法で、コメ中 Cd 濃度の規制値が制定された。Yamagata らは、コメ試料中の Cd の分析法を確立するために、国際共同測定に用いられた高濃度ならびに低濃度の 2 種類の標準玄米試料および全国各地で生産された玄米試料を用いて、RNAA による Cd の定量を試みた。標準玄米試料では両試料とも平均値は原子吸光光度法による分析値と良く一致したが、高濃度 Cd を含む試料では若干濃度がばらついた。低濃度 Cd を含む試料では、溶媒抽出 - 原子吸光光度法での分析と同程度のバラツキの小さい分析値が得られている²⁷⁾。これは、後の U の分析で触れるが、試料中に ¹¹⁴Cd (n, γ) ¹¹⁵Cd の核反応により ¹¹⁵Cd が多量に生成し、その自己吸収により線計数率の低下を引き起こしたことが考えられる。また、従来までの有機溶剤による抽出操作を行わない、新しい原子吸光光度法を提案した。ここでは、NAA 法は原子吸光光度法による新しい分析法で得た分析値の質を確保するために用いられている。

NAA法を全国の分析機関で導入するのは、研究炉の利用、RI施設の保有状況等の条件で難しいが、提案された原子吸光光度法改良法は、多機関で利用され、間接的ではあるが、NAA法の貢献度は高かったと言える。

食品中の有害元素としては、他にHg, As等があげられる。田口らは海洋での食物連鎖の頂点に位置するサメ類の筋肉部の粉末試料を作成し、海産生物のHg, As汚染実態調査用に、標準物質として適用すべく、INAA法及びAAS法との実験室間の分析値の比較検討を行い、室間格差も少なく、INAA法とAAS法共に正確かつ精度良い分析結果を得た。さらにこの試料の標準物質としての有効期間が約1年間であることを明らかにしている²⁸⁾。これに先立ち、高城らはHgのINAA法による新しい分析手法として、高純度アルミニウムホイルを用いたHg分析方法を開発するための基礎実験結果を報告している²⁹⁾。さらには、ムラサキガイを試料として、その前処理方法・保存方法等が元素濃度に与える影響について検討し、その最適条件下で作成したムラサキガイ試料について、NISTのカキ組織標準物質(SRM1566: Oyster tissue)および国際原子力機関(International Atomic Energy Agency: IAEA)が作成したカキ標準物質(MA-M-1: Oyster homogenate)とともに種々の元素濃度をINAA法で調べ、両者間の微量元素濃度分布が近似していることを明らかにした。ムラサキガイは生育領域の広範な生物であり、海洋汚染の指標生物となり得るため、本法で作成した粉末試料が標準物質として適用可能であることを示した³⁰⁾。

4 - 2 環境放射能分野でのINAA利用例

環境放射能分野で利用された事例としては、杉山らによるウラン(U)分析例がある。杉山らは神奈川県横須賀市内にある核燃料加工工場周辺環境の河川水、海水、土壌等の試料について固体蛍光光度法によりUの継続的なモニタリング調査を実施する中で、土壌、大気浮遊じん、日常食についてINAA法を用いてU濃度を定量している³¹⁾。Uの定量は、試料をCd筒で覆い、原子炉中に投入し、低速の熱中性子をCdに吸着させ、透過した熱外中性子を用いた、エプサーマル中性子放射化分析法と称される方法で実施された。本法により、²⁴Naなどの妨害核種の生成を押さえ、自然界の存在比が約99.3%と圧倒的に多い²³⁸Uから²³⁹Uを生成させ、その娘核種であるネプツニウム-239(²³⁹Np)が放出する線の光電ピークから定量値を求めている。²³⁹Uから放出される線は97keVとエネルギー帯がX線領

域に重なり、定量が困難である。さらに半減期が23.45分と短いため、照射後定量までの時間間隔が空けられない反面、²³⁹U以外の放射化生成物が多数存在するため、試料の放射線量が高く、分析者の被曝線量管理上、照射直後の処理は不適切である。また、Ge半導体検出器-線スペクトロメーターは、高感度であるが、大線量の場合は、入射線量に対し、波高分析が追いつかない、いわゆる数え落としが多すぎ、測定不能になる。このため照射後、試料を約1週間冷却(放置)し、生成した²³⁹Uの娘核種²³⁹Np(半減期: 2.36日)を生成させ、その228.2keV, 277.6keVの線を計測し定量した。同時に、土壌起源と言われるSc, トリウム(Th)についても定量した。Thは²³²Th(n,)²³³Paで生成したプロトアクチニウム-233(²³³Pa)の312keVの線計測により定量した。この分析方法は煩雑な化学操作が無く、かつ環境試料というマトリックスの大きい試料における妨害元素の生成が少なくすむため、非常に有効であることを明らかにした。さらに、一連の分析結果から、核燃料加工工場周辺住民のウラン吸入量を求め、経口摂取量の1/1700と評価している。また、大気浮遊じんと表層土壌のTh/Uは両者とも約2で良く一致したことから、大気浮遊じん中のUが土壌起源であると結論づけた。施設から、Uの予期しない放出があった場合は、大気浮遊じん中のU濃度が高まり、Th/U比は明らかに小さくなるため、核燃料としてのウランを取り扱う施設において、緊急事態が生じた場合は、大気浮遊じんのモニタリングがきわめて有用であることの科学的な根拠となった。しかし、緊急時においては迅速なU量の把握が必要となるため、第1段階のモニタリング³²⁾としては、採取した浮遊じんについて総Uを測定することで汚染の程度やその範囲を特定し、第2段階のモニタリング³¹⁾以降に、本法などによりU,Thの定量に臨むことになる。

現在、環境中に存在する人工放射性核種の大半は列強国による大気中核実験の産物である。また、1986年の旧ソ連ウクライナ地方のチェルノブイリ原子力発電所事故の影響により、北半球の大半が地域による規模の大小はあるが、放射性降下物により汚染された³³⁾。また、原子力発電所等の稼働により、ごく微量ながら、人工放射性核種の放出がある。原子炉で発生する人工放射性核種は炉内で²³⁵Uが核分裂して生成される核分裂生成物と原子炉内で発生する中性子により放射化された放射化生成物、および²³⁵Uが中性子を吸収した、さらに質量の大きい超ウラン元素(プルトニウム-239(²³⁹Pu), ²⁴¹Pu, アメリシウム-241(²⁴¹Am))等に大別される。人工放射性核種は、核種ごとに文部科学省が

策定した、一連の放射能測定シリーズにより、分析方法が定められており、概ね放射性核種から放出される放射線を直接あるいは放射化学的な処理の後に測定する。ヨウ素(I)は人や動物にとって必須であり、甲状腺にとどまり、その機能に重要な役割を果たしている元素である。原子炉内では核燃料物質の ^{235}U の核分裂により、 ^{131}I 等、ヨウ素の放射性同位体が生成し、原子炉内に貯留している。放射性ヨウ素は万一事故等で炉中から漏れるなど、大気中に放出されると、甲状腺被曝を起こす、非常にクリティカルな核種である。 ^{131}I は半減期が8.02日と、 ^{133}I (半減期20.8時間)よりは比較的長寿命であるため、万一の事故時には人体への被曝線量への寄与が高い。災害対策基本法および原子力災害対策特別措置法等により、各自治体が策定している地域防災計画(原子力災害対策編)では医師が必要と認めた場合は、対策本部長の指示により40才未満の住民、緊急時対応者等に安定ヨウ素を摂取させる措置がとられる。また、 ^{131}I と同じ核分裂生成物の ^{129}I は半減期が 1.57×10^7 年と非常に長く、使用済み燃料棒の冷却保管中の減衰はほとんど期待できない。青森県六ヶ所村にある核燃料再処理工場では、本年10月に使用済み核燃料について再処理の本格始動を目指し、現在実証試験が行われている。大量に生成した核分裂生成物を含む燃料棒の裁断により、現段階ですでに、環境中において ^{129}I の上昇が確認されている。本格稼働になれば、半減期が長い ^{129}I の放出量が確実に増加していくことになる。原子力発電所並びに核燃料再処理工場周辺では、所定の処理後、大気および海中へ定められた限度以下の人工放射性核種の放出があり、所管の自治体による環境放射線モニタリングが実施されている。 ^{129}I は海中に放出されると安定ヨウ素と同様に、海藻類に取り込まれ、食物連鎖により、甲殻類や魚類等の体内で濃縮され、人体に摂取される。半減期が長いこと、人体での去就は安定ヨウ素と同じ生物学的半減期で収支される。ヨウ素に限らず、半減期の長い放射性核種は環境中に拡散した後、環境では圧倒的に高濃度に存在する非放射性的な安定元素と化学的に近い挙動をとると考えられている。安定ヨウ素の分析は高城らにより、RNAA法による分析手法が確立されている³⁴⁾。本法は予め対象となる試料に含まれる安定ヨウ素(^{127}I)を中性子放射化し、アルカリ性とし、ヨウ素イオン($^{128}\text{I}^-$)を還元剤でヨウ酸イオン($^{128}\text{IO}_3^-$)とした後、パラジウム(Pd)イオンを添加し、得られたヨウ化パラジウム沈殿物をろ紙上にろ過捕集し、線スペクトロメトリーにより定量する。 ^{128}I の半減期は24.99分であり、照射から一連の化学分離操作まで30~60分

程度、試料の測定時間が10分程度ときわめて短時間であり、化学的な技術と修練が必要な手法である。また、分析者が非密封のRIを扱うためRI使用施設と被曝管理が必要である。高城らは本法を適用し、水田土壌からコメへのヨウ素の移行について調べ、土壌中の存在レベルやコメ中のヨウ素の60%が米ぬかに存在することなどを明らかにしたり³⁵⁾、雨水中のヨウ素の形態別分布等も明らかにした³⁶⁾。

一方、放射性の ^{129}I の分析法には放射化学分析法、NAA法、ICP-MS法などが用いられている。現在、迅速かつ最も低レベルの濃度まで定量可能な分析法はNAA法である。分析手法は前述の安定ヨウ素分析法と同様に、試料を中性子照射により、 $^{129}\text{I}(n, \gamma)^{130}\text{I}$ の核反応で生成した ^{130}I (半減期12.36時間)について、アルカリ性とし、ヨウ素イオン($^{130}\text{I}^-$)を還元剤でヨウ酸イオン($^{130}\text{IO}_3^-$)とした後、 Pd^{2+} イオンを添加し、ヨウ化パラジウムの沈殿を濾過捕集し、得られた $\text{Pd}^{130}\text{I}_2$ 沈殿物について線スペクトロメトリーにより定量する。試料中の ^{129}I の濃度がごく微量であることから、 ^{130}I の生成量を増加させるため中性子照射は40分と長く、また ^{128}I に比べ、 ^{130}I の半減期が長いこと、照射後、短半減期の副生成物を減衰させるまで、1日放置する³⁷⁾。高城らの安定ヨウ素分析法に比べ、照射後の処理は時間的な余裕がある。分析所要時間が長いということは、日常的なモニタリングには適しているが、原子力災害等緊急時には別の方法が望ましい。緊急時の ^{129}I 迅速分析法ではICP-MS法を採用している³⁸⁾。また、NAA法は先に述べたように、分析者の被曝管理が必要であることから、分析感度がクリアされれば日常分析も各分析機関に普及してきたICP-MS法に変更になる可能性がある。また、NAA法より高感度な分析法として、加速器質量分析法や多重線検出法を用いたINAA法なども提案されている³⁷⁾。多重線検出器を用いる方法は化学分離の必要がなく、画期的ではあるが、前者は加速器、後者は多重線検出器という特殊な設備・機器が必要で、未だ汎用とはなりにくい。

環境放射能分析に関してINAA法を用いたもう一例を示す。チェルノブイリ原発事故の後、環境中に放出された放射性セシウムがキノコ類に高濃縮されることが明らかとなり、汚染地域住民を中心に北部ヨーロッパ住民が野生のキノコを摂取することによる、内部被曝が懸念された。桑原らはキノコの一つであるヒラタケの菌糸を培地で繁殖させ、培地に所定量のアルカリ金属である非放射性的なセシウムすなわち安定セシウム(^{133}Cs)を添加し、菌糸への取り込み過程を ^{133}Cs -NMRとINAA法を用いて調べた。キノコ類は放射性ばかり

でなく、安定セシウムも特異的に取り込むことを明らかにした³⁹⁾。

4 - 3 . 食品栄養学上の必須元素および微量元素の定量例

日本人の食事摂取基準 2010年版⁴⁰⁾には、平成 22 年から 5 年間に用いる栄養素等の摂取基準が示されている。また、人体に必要な元素を多量ミネラルとして Na, K, Ca, Mg, リン (P) の 5 元素, 微量ミネラルとして, Fe, Zn, Cu, Mn, I, セレン (Se), Cr, モリブデン (Mo) の 8 元素を提示している。各基準値はミネラルのみならず、すべての栄養素に対して、推定平均必要量, 推奨量, 目安量, 耐用上限量, 目標量の 5 タイプの指標値が示されている。人体の維持には様々なミネラルが必要であるが、何をどれくらい摂取すべきかは、時代とともに分析方法の変遷や、人体の生理学的なデータの蓄積等を反映しつつ、見直されている。日本人のミネラル摂取基準も基準値の変遷がみられる。例えば Mg は日本人の食事摂取基準 2005 年版⁴¹⁾ に比べ全般的に基準量が上昇している。Ca は 2005 年版では目安量, 目標量, 上限量が設定されていたが、2010 年版では推定平均必要量, 推奨量, 目安量, 耐用上限量が設定されている。Na, K は 2005 年版では電解質として分類されているが、2010 年版では多量ミネラルという分類に変わっている。

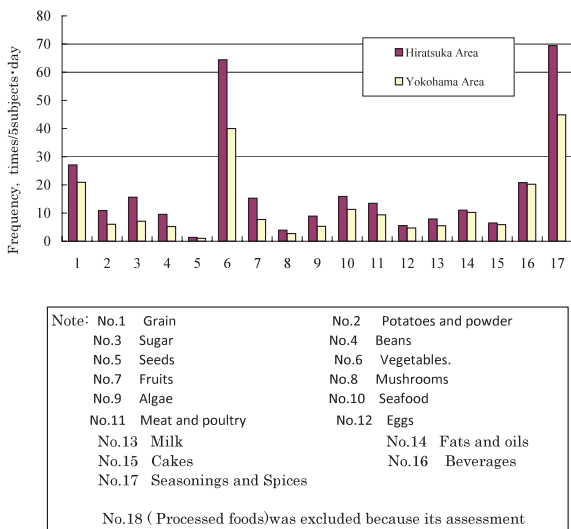


Fig. 1 Average use frequency of ingredients in a sample (for 5 subjects)

元素の栄養学的なアプローチとして、Iijima らは、神奈川県民の 1 日食事量 (日常食) 中の元素分析を INAA 法により定量し、県民の元素 1 日摂取量を求め、神奈

川県域では都市部住民の元素摂取量が低い傾向にあると報告した。その日常食の献立表について、住民の摂取食品を 14 食品群に分別したところ、Fig. 1 に示したように県内 2 地域住民のうち、平塚地区住民の野菜類の摂取頻度が高いことが明らかになり、野菜類の摂取頻度と必須元素摂取量との関連性が高いことを指摘した⁴²⁾。この結果を受け、飯島らは種々の農作物の元素濃度について検討している。県内生産あるいは流通の種々の農作物中の 8 無機質とその他 9 元素の定量を実施し、食品群別に元素濃度を把握した。多くの農作物中の Mg, Ca 等、無機質類は五訂増補食品成分表⁴³⁾と同程度の濃度を示したが、大部分の元素の濃度分布は広く、同一品目内での Max/Min は 1.0-60 倍であった。また、品目間では Sc, Co, Cs などの極低濃度レベル ($n \times 10^{-3} \text{ mgkg}^{-1}$) 元素の Max/Min は 100 倍を超えて分析値の広がり大きいことを示した。緑黄色野菜の葉菜類 (ホウレンソウ, シュンギク, モロヘイヤ) は他の農作物に比べ元素濃度が高く、その他野菜 (ダイコン, タマネギ, ナス) は元素濃度が低い傾向を認めた。土壌燻蒸剤としての臭化メチル等、農薬を使わない家庭菜園の農作物に比べて市販品の Br は高濃度を示したが、試料採取時期は臭化メチルの規制が決定 (1995 年) し、使用量の規制が開始された時期であったことと関連するものと推定している。土壌起源の Fe, Al, Sc はホウレンソウ中で濃度相関が認められ、植物体内への移行に関し、同一挙動性が示唆された。シイタケは Cs 濃度が他の農作物に比べ特異的に高く、Cs を取り込む際に ¹³⁷Cs も取り込んでいるものと推察された。Fig.2 にシイタケ中の Cs と ¹³⁷Cs 濃度相関を示した。また、シイタケ中の Cs と Rb も高い正の相関が認められ、その同一挙動性を示唆するものとしている。また、農作物の分析値と既報⁴²⁾の献立を供した住民の平均年齢から、平成 19 年度国民健康・栄養調査結果による 50 ~ 59 才の女性の農作物摂取量をもとに元素の摂取寄与を調べ、日本人の食事摂取基準に対して最も農作物からの寄与が高いのは K であり、以

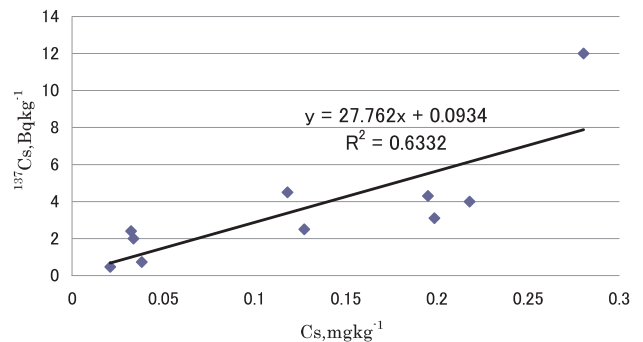


Fig. 2 Correlation between Cs and ¹³⁷Cs in mushroom

下, Mg, Fe, Zn, Ca 摂取に対し, 農作物の寄与が高いことを示した²⁰⁾. 本論文で基準値が未策定の種々の農作物中の微量元素濃度も提示し, 今後の基準値策定に向け有用な資料の提供を行った.

5. おわりに

これまで述べたように, 元素分析の重要性は時代のニーズとともに, 分析手法, 分析感度, 精度が変遷してきた. 今後も社会ニーズの変遷とともに分析対象となる元素も変遷し, それに伴い新たな分析方法も開発されるだろう. 今後, 新たな環境問題になる可能性がある元素としては, 希土類があげられる. これらは, 電子機器の基盤, 半導体部品等として, 急速に需要が高まっており, 現在新たな鉱脈の発見に各国が躍起となっている. 生産段階では大変貴重である一方で, 電子媒体として, 消費者の手に渡った製品の廃棄についてはまだ規制が無く, メーカー等による自主回収に委ねられており, 一般廃棄物として環境放出されているのが現状である. これらが環境汚染物質として問題になれば, 当然種々の環境・食品試料について分析要求が寄せられよう. また, 食品については含有する微量元素の組成比によって, 生産地の特定につなげ, 産地偽装の阻止に利用しようという試みもなされている⁴⁴⁻⁴⁷⁾. こうした中, 分析の精度, 確度については, 分析機器のハード面の向上はさることながら, サンプルングから前処理まで, また分析機器およびソフトウェアに対する深い認識, 保守管理等, ソフト面に関しても分析者に負うところが大きく, より一層の資質の向上に向けた研鑽が望まれる.

NAA に利用できる研究用原子炉 (TRIGA MARK) は神奈川県内に 2ヶ所存在していたが, いずれも 2000 年代初頭に廃炉となった. 現在, 日本では茨城県東海村の日本原子力開発機構が運営する原子炉と, 京都大学原子力実験所のみで, 利用者にとっては狭き門であり, また出力が大きいため, NAA 利用にも条件が難しい. 韓国ではハナロ (HANARO (High-flux Advanced Neutron Application Reactor)) が稼働し, 工業利用等のための様々な研究計画が進められている⁴⁸⁾. この研究炉は TRIGA MARK の出力が 100kW 前後であったのに対し, 30MW と大きい. 日本の研究用原子炉施設は両者とも, NAA 利用の研究者向けに低出力運転日を設けている. HANARO においても実際 NAA 法に利用するためには, 今後種々の工夫が必要となろう. 放射化分析研究会では, 韓国原子力研究所, 韓国放射化分析研究会とともに HANARO の日韓共同利用に向けて, 学会誌で韓国原子力研究所

特集を組んだり^{49), 50)}, 日韓合同研究会等を開催するなど, 積極的な活動がなされている. NAA 法活用の新たな方向性が打ち出されることを望む.

(平成 22 年 8 月 20 日受理)

引用文献

- 1) Gregory R. Choppin, Jan-Olov Liljenzin, Jan Rydberg: 放射化学, 柴田誠一訳 (代表), 486-488, 丸善, (2005).
- 2) 桜井弘編: 元素 111 の新知識, 176-180, 326-331, 講談社, (2001).
- 3) 経済産業省 中国経済産業局: 中国地域知的財産戦略本部メールマガジン 第 47 号, 2008. 11. 17
http://www.chugoku.meti.go.jp/chizai/mail_mz/index.html
- 4) 北川隆司: 足尾の鉱毒とウラルにおける足尾, 資源地質, 56 (1), 101-109, (2006).
- 5) 厚生白書 (昭和 44 年版) 各論第 3 章第 3 節 1 (4) 微量元素対策
<http://www.env.go.jp/wpdocs/hpaz196901/b0129.html>
- 6) 中島貴子: 森永ヒ素ミルク中毒事件 50 年目の課題, 社会技術研究論文集, 3, 90-101, Nov. (2005).
- 7) 伊藤泰男, 海老原充, 松尾基之: 放射化分析ハンドブック - 確度の高い多元素同時微量分析への実践 -, 丸善, (2004).
- 8) 紀杉, 藪谷智規, 毛利文彦, 木全千泉, 伊藤彰英, 千葉光一, 原口紘丞: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による天日塩中不溶粒子の多元素分析とその地球化学的考察, 分析化学, 48 (10), 897-908, (1999).
- 9) 佐藤比奈子, 石山大三, 水田敏夫: プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS 法) による岩石試料および熱水試料の希土類元素分析, 秋田大学工学資源学部研究報告, 20, 1-8, (1999).
- 10) 新城竜一, 宮本正雪: 蛍光 X 線分析装置 (XRF) による 1:5 希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析, 琉球大学理学部紀要 84, 5-13, (2007).
- 11) 飯島育代, 高城裕之: 化学分離放射化分析法による環境標準物質中のカドミウムの定量, 神奈川県衛生研究所研究報告, 17, 22-28, (1987)
- 12) 久保田正明: 標準物質活用ガイド, 丸善, (2009)
- 13) M. Stoepler, W. R. Wolf, P. J. Jenks: "Reference Materials for Chemical Analysis." Wiley-VCH, (2001).

- 14) 岡本研作, 不和敬一郎: 環境標準試料 NIES No.7 「茶葉」について, 季刊環境研究, 62, 167-172 (1986).
- 15) Cali, J. P.: The NBS Standard Reference Materials Program: An update, Anal. Chem., 48 (11), 802A-818A, (1976).
- 16) Okamoto, K., Fuwa, K.: Certified Reference Material Program at national Institute for Environmental Studies, Analytical Sciences, 1, 206-207, (1985).
- 17) 飯島育代: 食品からの安定元素と放射性核種の摂取量評価に関する研究, H21 年度東京家政大学大学院学位論文, (2010).
- 18) 浜口博, 沼田祐一, 岩田志郎, 小山睦夫, 笹島和久, 片山幸士, 武内孝之, 志野木正樹, 真室哲雄, 日下譲, 辻治雄, 玉利祐三, 佐川直史, 大森佐與子, 永塚澄子, 谷崎良之, 鈴木隆司, 戸村健児, 橋本芳一, 板東昭次, 今橋強: 環境生物試料の放射化分析の精度. 分析化学, 26, (8) T24-T28. (1977).
- 19) 平成 16 年度 放射能分析確認調査技術検討会資料(平成 17 年 3 月 18 日 財団法人 日本分析センター)
- 20) 飯島育代, 高城裕之, 戸村健児, 杉山英男: 農作物中の濃度分布に関する検討, 日本食品化学学会誌, 16(3) 123-136, (2009).
- 21) C. M. Lederer and V. S. Sherley: Table of Isotopes Seventh Edition, New York, (1978).
- 22) 山県 登: 微量元素 - 環境科学特論 -, (株) 産業図書, (1977).
- 23) 厚生労働省ホームページ「食品に含まれるカドミウムに関する Q&A」厚生労働省医薬品食品局食品安全部, 平成 22 年 7 月改訂
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html>
- 24) 池辺克彦, 田中之雄, 田中涼一, 国田信治: 魚介類および獣鳥鯨肉類の重金属の含有量, 食品衛生学雑誌, 18 (1), 86-97, (1977).
- 25) 田中涼一, 池辺克彦, 田中之雄, 国田信治: 加工食品中の重金属の含有量及び重金属の 1 日摂取量, 食品衛生学雑誌, 24 (5), 488-499, (1983).
- 26) 高城裕之: 放射化分析の衛生分野における研究(1) 缶ジュース中のスズの分析, 神奈川県衛生研究所研究報告, 5, 41-42, (1975).
- 27) Yamagata N., Takagi H., Furuya R. and Iwashima K.: Comparative studies of analytical method for rice grain, Special project research on detection and environmental pollution, Ministry of Education, Japan. 1, 179-182, (1979).
- 28) Taguchi M., Takagai H., Iwashima K. and Yamagata N.: Metal content of shark muscle powder biological reference material, J. Assoc. O. Anal. Chem., 64 (2), 260-264, (1981).
- 29) 高城裕之: 高純度アルミニウムホイルを用いたサメ粉末試料中の水銀の放射化分析, 神奈川県衛生研究所研究報告, 10, 63-64, (1980).
- 30) Takagi H., Yasuda K. and Taguchi M.: Metal content of mussel powder proposed for biological reference material. Bull. Kanagawa P. H. Lab., 16, 16-22, (1986).
- 31) 杉山英男, 小山包博, 岩島 清, 山縣 登: ウランの環境影響評価, 公衆衛生院研究報告, 32, 82-87, (1983).
- 32) 原子力安全委員会: 環境放射線モニタリング指針, 平成 20 年 3 月.
- 33) Saari, H., Luokkanen, S., Kulmaia, M., Lehtinen, S. and Raunemaa, T.: Isolation and characterization of hot particles from Chernobyl fallout in southwestern Finland. Health Physics, 57 (6) 975-984, (1989).
- 34) 高城裕之, 木村敏正, 岩島清, 山縣登: 放射化分析によるコメ中のヨウ素の簡易・迅速定量法, 分析化学, 32(9), 512-516, (1983).
- 35) 高城裕之, 木村敏正, 小林宏信, 岩島清, 山縣登: 水田土壌から米への安定ヨウ素の移行について, 保健物理, 20, 251-257, (1985).
- 36) 高城裕之, 飯島育代, 岩島 清: 分別捕集 / 放射化分析による降水中ヨウ素の化学形態別定量, 分析化学, 32 (9), 512-516, (1983).
- 37) 文部科学省: ヨウ素 -129 分析法, 放射能測定シリーズ 26, 平成 8 年.
- 38) 文部科学省: 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法, 放射能測定シリーズ 32, 平成 16 年.
- 39) Kuwahara C., Watanuki T., Matsushita K., Nishina M. and Sugiyama H.: Studies on uptake of cesium by mycelium of the mushroom (*Pleurotus ostreatus*) by ¹³³Cs NMR, J. Radioanal. & Nuc. Chemistry, 235, 191-194, (1998).
- 40) 厚生労働省「日本人の食事摂取基準」策定検討会: 日本人の食事摂取基準 [2010 年版], 第一出版, (2010).
- 41) 厚生労働省: 日本人の食事摂取基準 [2005 年版], 第一出版, (2007).
- 42) Iijima I., Takagi, H., Tomura, K., Watanuki, T., Sugiyama, H.: Evaluation of cesium-137 (¹³⁷Cs)

- and elements intake from daily diets in residents of Kanagawa Prefecture, Japan. *Journal of Health Science*, 55, 192-205, (2009).
- 43) 香川芳子：五訂増補食品成分表 2009，女子栄養大学出版社，(2008)。
- 44) 梁田陽子，保倉明子，松田賢士，水平学，中井泉：蛍光 X 線分析法によるハウレンソウ中の無機元素の高感度定量及び産地判別への応用，*分析化学*，56，1053-1061 (2007)。
- 45) Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M., Yasui, A., : Determination of the geographic origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition, *J. Agric Food Chem.* 55, 347-354, (2007)。
- 46) 北村晃，古山雄一，谷池晃，岡村秀雄，福士恵一，服部賢志：海洋環境関連物質及び農作物の微量分析，*神戸大学海事科学部紀要*，4，147-154，(2007)。
- 47) 小田久男，川崎晃：微量元素の同位対比測定による米の産地国判別，*ぶんせき*，12，678-683，(2002)。
- 48) 韓国原子力研究所ホームページより
<http://hanaro.kaeri.re.kr/english/index.html>
- 49) Moon J., Cho H., Kim S., Baek S. and Chung Y. : Utilization and Facilities for a neutron activation analysis at the HANARO research reactor in Korea, *放射化分析*，19, 3-10, (2006)。
- 50) Cho H., Kim S., Moon J., Kim H. and Chung Y. : PGAA Facility in the HANARO research reactor of Korea, *放射化分析*，19, 11-15, (2006)。