

た。パン、野菜類については秤量した後、50～60℃で6～48時間乾燥させ、メノー乳鉢で粉砕して測定に供した。試料40～60mgを正確に白金ボートに量り取り、フッ素高温気化分離装置の燃焼管内に挿入し、既述の総フッ素測定法の通りに測定し、食品中フッ素濃度を求めた。緑茶と紅茶は超純水を用いて常法により抽出し、超純水で希釈後直接フローインジェクション分析装置で測定した。

試料は一般的に市販されているものを用いた。パン、野菜類については秤量した後、50～60℃で6～48時間乾燥させ、メノー乳鉢で粉砕して測定に供した。試料40～60mgを正確に白金ボートに量り取り、フッ素高温気化分離装置の燃焼管内に挿入し、既述の総フッ素測定法の通りに測定し、食品中フッ素濃度を求めた。緑茶と紅茶は超純水を用いて常法により抽出し、超純水で希釈後直接フローインジェクション分析装置で測定した。

測定結果を表2に示す。日本人の主食である白米は全て0.1μg/g(生重量)以下であり、表2に示すごとくこれまでの報告と比較して明らかに低値であった。白米以外の穀類については大麦、小麦、乾麺は0.13～0.24μg/g(生重量)、生麺・ゆで麺は0.40μg/g(生重量)、パンは0.21μg/g(乾燥重量)であり、これまでの報告値と比べ同レベルからやや低レベルにあった。ほうれん草、キャベツ、白菜などの野菜類については、それぞれ平均値で0.65、0.40、1.33μg/g(乾燥重量)であった。嗜好品については、ビール：0.10μg/l、醤油：0.21μg/l、緑茶：0.73μg/lであり、これまでの報告値と比べてほぼ同レベルであった。紅茶については、今回の測定結果が3.03μg/lとこれまでの報告値と比べてかなり高値を示した。

表2 食品中・嗜好品中フッ素濃度

食品(試料数)	摂取量 (g/1人/一日)	小栗		角田ら	副島ら	飯塚ら	鮫島ら
		mean±SD*	mean±SD**				
白米(12)	161.7	0.056±0.012	-	1.38	0.24-6.04	0.30	0.60
大麦(2)	0.1	0.156	-	1.78	0.11	0.78	1.40
小麦(3)	7.2	0.126	-	1.38	0.19	0.28	-
パン(5)	32.5	0.14±0.04	0.207±0.047	0.88	-	0.54	0.28
フレーク(2)	-	0.232	-	0.95	-	-	-
麩(2)	-	1.17	-	1.32	-	-	-
乾麺(11)	5.0	0.235±0.140	-	1.07	-	-	-
生麺・ゆで麺(5)	34.3	0.399±0.223	-	0.20	-	-	0.94
ほうれん草(5)*	20.0	0.06±0.02	0.653±0.23	0.82	0.94	-	0.56
キャベツ(5)*	21.9	0.03±0.01	0.395±0.111	0.12	0.01	-	0.45
白菜(5)*	24.3	0.03±0.02	1.330±0.440	0.06	0.03	0.04	0.09
醤油(5)	21.3	0.212±0.097	-	0.15	-	0.52	0.16
ビール(5)	63.0	0.104±0.022	-	0.07	-	0.79	-
紅茶(5)	61.8	3.030±0.993	-	0.72	-	-	-
お茶(5)	61.8	0.729±0.129	-	0.77	-	0.36	0.34

*: 生重量換算濃度、**: 乾燥重量換算濃度

3) フッ素の1日尿中排泄量について

表3に被験者12人中の1日尿中フッ素排泄量を示した。食事の周期に合わせて排泄量に明らかな差が認められる。9月3日、7日、11日、15日の排泄量が3.8から4.0mgと他の日に比べておよそ10倍の高値を示した。また、極めて高い排泄量を示した翌日も1.0mg前後とやや高い排泄量を示し、前日に

摂取した食事由来のフッ素の排泄が翌日にまで及ぶことが確認された。aからlまでの12人の16日間の総排泄量は平均値±標準偏差で22.0±2.2mgであった。総排泄量には個人差が認められ、少ない被験者で19mg、多い被験者では25mgであり、16日間でおおよそ6mgの差が認められた。

表3 1日フッ素排泄量 (mg)

Day	a	b	c	d	e	f	g	h	I	j	k	l	Mean	SD
31-Aug	0.31	0.20	0.28	0.34	0.28	0.27	0.24	0.28	0.22	0.27	0.31	0.34	0.28	0.04
1-Sep	0.43	0.26	0.39	0.45	0.39	0.37	0.40	0.38	0.27	0.38	0.38	0.44	0.38	0.06
2-Sep	0.28	0.18	0.24	0.31	0.23	0.25	0.22	0.23	0.16	0.27	0.26	0.23	0.24	0.04
3-Sep	3.93	2.94	4.22	3.91	4.01	3.82	4.54	4.05	3.57	4.50	3.27	4.27	3.92	0.47
4-Sep	0.96	0.91	0.90	0.97	1.03	0.67	0.90	0.96	0.88	0.88	0.85	1.14	0.92	0.11
5-Sep	0.49	0.45	0.54	0.59	0.54	0.48	0.49	0.49	0.45	0.57	0.49	0.57	0.51	0.05
6-Sep	0.31	0.26	0.29	0.38	0.39	0.26	0.30	0.31	0.31	0.33	0.33	0.33	0.32	0.04
7-Sep	3.87	3.40	4.41	3.34	4.22	3.41	4.29	3.75	3.78	4.05	3.48	4.30	3.86	0.39
8-Sep	0.95	0.92	1.05	1.18	1.13	0.80	0.99	0.97	1.02	1.14	0.97	1.12	1.02	0.11
9-Sep	0.49	0.46	0.60	0.63	0.56	0.48	1.08	0.33	0.55	0.59	0.50	0.63	0.57	0.18
10-Sep	0.30	0.29	0.34	0.35	0.35	0.26	0.31	0.16	0.33	0.34	0.30	0.35	0.31	0.05
11-Sep	3.53	3.64	4.35	4.11	4.26	3.62	3.91	3.24	3.33	4.07	3.07	4.35	3.79	0.45
12-Sep	1.02	0.89	1.07	1.05	1.15	0.86	0.95	0.87	1.08	1.07	0.84	1.22	1.01	0.12
13-Sep	0.52	0.52	0.58	0.59	0.65	0.49	0.58	0.34	0.56	0.59	0.56	0.65	0.55	0.08
14-Sep	0.33	0.31	0.35	0.35	0.40	0.32	0.34	0.20	0.34	0.40	0.32	0.43	0.34	0.06
15-Sep	3.63	3.37	4.55	4.44	4.51	3.47	4.62	3.63	3.21	4.22	3.41	4.66	3.98	0.57
Total	21.37	19.00	24.15	22.98	24.11	19.82	24.17	20.19	20.06	23.66	19.34	25.02	21.99	2.23

D. 考察

1) フッ素の測定法

フッ素の測定法に関しては、今回開発した方法で、ほとんどの形態のフッ素が測定可能となり、生体試料を含めて、本法により精度のよい測定が可能となったと考える。今後、出納試験の食事および糞便中のフッ素を測定し、吸収率を求める予定である。

2) 食品中のフッ素濃度

上記測定法を用いて、食品中のフッ素濃度

に関する資料が少ないので、データを集積し、摂取量の評価に資するようにしたい。

3) 生体試料中のフッ素

研究班で実施した出納試験の尿の試料を測定した。フッ素は胃などの上部消化管からも吸収されることから、胃液の分泌状況等によって消化管からの吸収に差が認められたものと考えられる。

空腹時におけるフッ化ナトリウムの摂取実験では、フッ素は血清中で約30分後にピー

クとなり、以後急速に低下し、摂取量の約50%が24時間中に尿中に排泄される。このことから、1日フッ素排泄量の推定方法の一つとして、24時間蓄尿中フッ素濃度を測定して1日フッ素排泄量を求め、その倍量をもって1日フッ素摂取量とする方法が用いられている。しかしながら、食事由来のフッ素摂取は空腹時のフッ化ナトリウム摂取とは異なり、よりゆるやかに吸収されることが予測される。また、フッ素の化学形態によっても吸収率に差があることも考えられる。従って、尿中へのフッ素排泄量に加えて、食事中的フッ素濃度や血清および糞便中のフッ素濃度を測定し、被験者ごとのフッ素の出納を明らかにして、適正なフッ素摂取量を算出する根拠を提示する必要がある。

今後、食事および糞便中のフッ素を測定し、吸収率、出納を求める予定である。

E. 結論

- 1) 生体試料中のフッ素測定法を確立した。
- 2) 出納実験の尿中フッ素を測定したところ、食事によってフッ素の摂取量は大きく異なると考えられ、多量に摂取すると24時間では排泄されないと示唆された。

F. 健康危険情報 なし

G. 研究発表（論文、学会発表）

H. 知的財産権の出願・登録状況

日本人の硫黄（S）必用量に関する基礎的研究

分担研究者 江口 昭彦 西九州大学 助教授

研究要旨 人を対象に硫黄（S）の出納を測定した報告は本邦では見あたらない、また、食品中の硫黄含量についての報告も少ない。さらに食品および生体試料中のSの測定法は十分に確立されたとはいえない。そこで、測定法の詳細な検討を実施し、測定法を確立するとともに、試料を測定し、硫黄の必要量についての基礎データを蓄積した。

A.研究目的

硫黄(S)は必須主要ミネラルであるが、人体内における挙動、摂取量、代謝経路など、不明な点が多く残されている。また、食品中のS含有量に関する報告も少ない。Sの測定方法に関しては十分な検討がなされていなかったため、この点を詳細に検討し、Sの、食品および生体試料中の濃度を精度よく測定する方法を開発し、これを応用し、Sの必用量に関する基礎的データを蓄積することを目的として研究を実施した。

B.研究方法

1. 硫黄の測定方法と精度管理

① 精度管理

硫黄の精度管理は含硫アミノ酸であるL-システイン（関東化学、特級）を標準物質として用いた。システイン 100mg を精秤し、蒸留水で 10ml に定溶した。この溶液 1ml（硫黄として 2.647mg/ml）に過酸化水素水（和光純薬、原子吸光分析用）5 ml を加え 10 分間放置した後、硝酸（和光純薬、有害金属測定用）5 ml と 60%過塩素酸（和

光純薬、有害金属測定用）5 ml を加え時計皿で蓋をし、ホットプレート上で室温から 200℃まで徐々に加温し酸分解を行った。分解後、0.1N 硝酸で 2.5 ml に定容し、ろ過（ろ紙 ADVANTEC, No6）したものを 10 倍に希釈した。この希釈試料を用いて ICP により硫黄量を測定した。

② 測定方法

食品・食事・便に関する前処理は、①の精度管理の方法に準じ、各試料は約 1 g をビーカーに精秤し、過酸化水素水（和光純薬、原子吸光分析用）5 ml を加え 10 分間放置した後、硝酸（和光純薬、有害金属測定用）5 ml、60%過塩素酸（和光純薬、有害金属測定用）5 ml を加え時計皿で蓋をし、ホットプレート上で室温から 200℃まで徐々に加温して酸分解を行った。分解後、0.1N 硝酸で 2.5 ml に定容、ろ過（ろ紙 ADVANTEC, No6）したものを 10 倍に希釈した。この希釈試料を用いて ICP により硫黄量を測定した。

尿および液体試料に関する前処理は、尿 1ml に過酸化水素水 1ml を加えて加温

(120℃, 10分)し、0.1N 硝酸で 10ml に定容したものをを用いて ICP により硫黄量を測定した。

2. 硫黄の測定機器と測定範囲

① 測定機器

測定機器は、現在のところ食品、食事や尿などの硫黄を測定する際 ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析装置) が、最も前処理が簡便で精度も高いことから最適であると考えている。

② 測定範囲

硫黄の測定波長 180.734nm のとき、0.2~10000ppm の範囲で測定が可能である。ゆえに食品、食事や尿の硫黄を測定するには十分な範囲であると考えている。

3. 出納実験

本研究は人を対象とした栄養学的研究であるため、「ヒトを対象とした生物医学的研究に携わる医師のための勧告、いわゆる、ヘルシンキ宣言 (1964 年、1989 年修正)」の精神に則り実施し、被験者に対しては事前に、本研究の目的、内容および実験の途中において本人の自由意志で被験者を中止する権利を保証し、何ら不利益を蒙らない旨を十分説明した。なお、本研究では健康な女子大生 (21~22 歳) 8 名を被験者とした。

被験者の 8 名は事前に消費エネルギーを調査し、その結果から「第 6 次改定日本人の栄養所要量」に準じ、1 日 1 人あたりの加重平均栄養所要量を算出し、献立を作成した。実験期間は 19 日とし、毎日同じ献立を同じ量摂取させた。実験期間中の食事、24 時間尿、便はすべて計量し、一部を硫黄含量測定用に採取し、冷凍保存 (-30℃) した。

冷凍保存した食事、尿、便は適宜解凍し、湿式酸分解により溶液化し ICP で硫黄含量を測定した。

C. 研究結果

1. 精度管理

L-システインを用い、湿式酸分解を行い硫黄の精度管理を行った。このときの回収率は $97.8 \pm 2.1\%$ であった。

2. 食品試料中の硫黄濃度

今回硫黄含量を測定した穀類 54 品中のうちで、最も高値を示したものは、ちくわ麩 267mg/100g であった。最も低値を示したものは、ご飯 22.3mg/100g であった (表 1)。

3. 硫黄の出納実験、代謝実験の成績

実験期間中の摂取硫黄量は 1513mg/day であった (表 2)。尿中硫黄排泄量は 795~1228mg/day の範囲で平均 1015mg/day であり、尿中硫黄排泄率は平均 67% であった。便中硫黄排泄量は 89~422mg/day の範囲で平均 245mg/day であり、便中硫黄排泄率は平均 16% であった。また尿と便に排泄された硫黄の量を合計した総硫黄排泄量は 884~1437mg/day の範囲で平均 1260mg/day であり、総硫黄排泄率は平均 83% であった (表 2、図 1)。

被験者の体重当りの尿中硫黄排泄量は 17~22mg/kg/day の範囲で、平均 20mg/kg/day であった。体重当りの便中硫黄排泄量は 4~6mg/kg/day の範囲で、平均 5mg/kg/day であった。体重当りの総硫黄排泄量は 23~28mg/kg/day の範囲で平均 25mg/kg/day であった (表 3)。

D. 考察

1.代謝実験の硫黄摂取量

本研究で、「第6次改定日本人の栄養所要量」レベルの栄養素摂取量で硫黄（S）の摂取量が一日1500mg程度であることが明らかとなった。この値は所要量の策定されているリン（P）の摂取量より多い値であり、今後、Sの一日摂取量に関するデータの蓄積が望まれる。また、Sの見かけの吸収率は平均で83%であり、Pの値より高く、カリウムの値に匹敵した。Sは含硫アミノ酸やビオチンなどの有機物として吸収すると考えられており、吸収されるSの化学形態が問題になろう。Sの尿中排泄率はPとほぼ同様である。Sは硫酸根以外に、タウリン、ビオチンなどとして有機物のまま尿中に排泄されるので、それらの生理的役割についても今後の課題である。

E.結論

食品および生体試料中の硫黄（S）はICP法で定量できた。食事中のSはリン（P）より多く、人における見かけの吸収率はカリウム（K）程度であり、尿中排泄量は摂取量の70%程度であった。

F.健康危険情報 なし

G.研究発表

1.論文発表 なし

2.学会発表

1) 江口 昭彦, 西牟田 守, 齋藤 寛, 有澤 孝吉, 宮崎 秀夫, 花田 信弘, 小林 誠. 高齢者における尿中硫黄濃度の研究. 第72回日本衛生学会総会 (2002.3.26-29, 津、三重県)

H.知的財産権の出願・登録状況

なし

表1. 食品中の硫黄含量 (穀類53品)

n=5

群名	食品名	含硫アミノ酸SSA						
		測定値 mg /100g	標準偏差	水分 %	メチオニン mg /100g	シスチン mg /100g	合計 mg /100g	
穀類	あわ	穀粒・精白粒	46	2	13	360	200	560
	押し麦		85	2	12	120	190	310
	きび	穀粒・精白粒	39	3	13			
	小麦粉	薄力	110	3	14	140	220	360
	小麦粉	中力	133	5	14	160	250	410
	小麦粉	強力	130	6	14	210	310	520
	食パン		92	9	42	150	210	360
	フランスパン		121	0	29	140	240	380
	ライ麦パン		144	2	38	210	310	520
	ブドウパン		97	1	28			
	ロールパン		86	3	27			
	クロワッサン		78	0	25			
	イギリスパン		81	5	9			
			トランドール(株)					
	うどん	乾	78	5	15	160	250	410
	うどん	ゆで 細麺	36	5	72			
	干しうどん	ゆで	29	0	70	86	140	230
	餃子の皮		91	5	32			
	そうめん	乾	104	3	13	170	270	440
	そうめん	ゆで	27	0	70			
	中華めん	ゆで	40	1	65	150	210	360
	沖縄めん	泡瀬・ゆで	133	8	57			
	沖縄めん	ゆで	72	10	57			
	即席中華めん		103	1	9			
	マカロニ	乾	127	9	13	230	340	570
	マカロニ	ゆで	36	31	65			
	マカロニ	スパゲティー	122	5	12	230	340	570
	マカロニ	スパゲティー・ゆで	56	1	65			
	ちくわ麩		267	20	59			
	パン粉		110	7	11			
	穀粒・玄米		96	5	16	180	180	360
	穀粒・七分つき米		48	7	14			
	精白米	あきたこまち	80	1	12	170	160	330
	精白米	新潟県 こしひかり	75	1	12	170	160	330
	精白米	福岡県 こしひかり	84	4	12	170	160	330
	精白米	ひとめぼれ	79	1	12	170	160	330
	精白米	ひのひかり	86	1	12	170	160	330
	精白米	めし	35	3	60			
	精白米	全がゆ	44	5	83			
	ご飯		22	1	60			
	上新粉		93	12	13			
	上新粉		59	2	13			
	ビーフン		64	2	12	210	160	370
	餅		46	2	42			
	赤飯		48	1	52			
	白玉粉		82	4	11			
	道明寺粉		49	9	12			
	そば	ゆで	57	0	68			
	とうもろこし		48	5	11	210	200	410
	コーンミール		72	10	14			
	ポップコーン		65	3	3			
	コーンフレーク		50	1	7	150	150	300
	はと麦・精白粒		131	17	11	370	250	620
ライ麦粉	全粉粒	103	9	13	150	220	370	

※1 硫黄測定値は、可食部(湿重量)100g当りのmg

※2 含硫アミノ酸：五訂日本食品成分表、アミノ酸組成表より抜粋

表2. 実験期間中の総硫黄摂取量と総硫黄排泄量

n=8

期間 (日)	摂取量 (mg/day)	尿中排泄量 (mg/day)	尿中排泄率 (%)	便中排泄量 (mg/day)	便中排泄率 (%)	総排泄量 (mg/day)	標準偏差	総排泄率(%)
1	1513	1103	73	314	21	1489	300	98
2	1513	1036	69	235	16	1339	236	89
3	1513	1106	73	309	20	1488	300	98
4	1513	1105	73	332	22	1510	448	100
5	1513	1157	77	224	15	1458	452	96
6	1513	939	62	375	25	1376	211	91
7	1513	1127	75	307	20	1509	359	100
8	1513	795	53	89	6	937	174	62
9	1513	952	63	133	9	1148	97	76
10	1513	880	58	139	9	1076	304	71
11	1513	1080	71	422	28	1573	346	104
12	1513	844	56	127	8	1026	341	68
13	1513	914	60	233	15	1207	314	80
14	1513	1089	72	120	8	1281	473	85
15	1513	1000	66	267	18	1334	228	88
16	1513	1228	81	149	10	1458	575	96
17	1513	1104	73	94	6	1270	349	84
18	1513	932	62	384	25	1377	340	91
19	1513	898	59	406	27	1363	586	90
平均	1513	1015	67	245	16	1327	338	88

表3. 被験者 1 人当りの硫黄排泄量

被験者	A	B	C	D	E	F	G	H	平均
身長(cm)	168.2	161.8	159.1	160.5	161.5	160.0	165.0	150.0	161
体重(Kg)	53.4	49.3	52.1	54.1	48.7	46.3	56.4	42.7	50.0
硫黄摂取量(mg/day)	1513	1513	1513	1513	1513	1513	1513	1513	1513
尿中硫黄排泄量(mg/day)	1146	1058	880	1087	1051	884	1058	1513	1513
体重当り尿中硫黄(mg/Kg/day)	21	21	17	20	22	19	19	22	20
尿中硫黄排泄率(%)	76	70	58	72	69	58	70	63	67
便中硫黄排泄量(mg/day)	247	283	254	235	230	219	243	250	245
体重当り便中硫黄(mg/Kg/day)	5	6	5	4	5	5	4	6	5
便中硫黄排泄率(%)	16	19	17	16	15	14	16	17	16
総硫黄排泄量(mg/day)	1393	1341	1134	1322	1281	1103	1301	1205	1260
体重当り総硫黄排泄量(mg/Kg/day)	26	27	22	24	26	24	23	28	25
総硫黄排泄率(%)	92	89	75	87	85	73	86	80	83

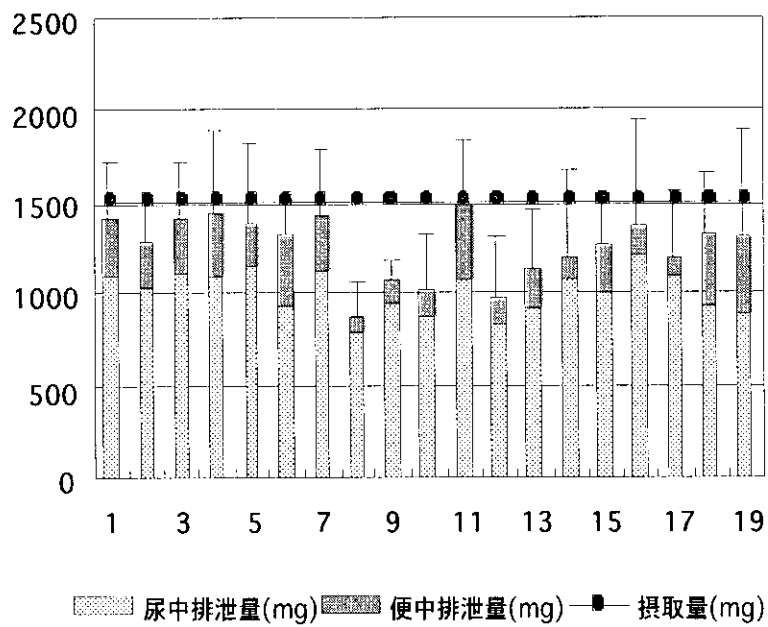


図 1. 総硫黄摂取量と総硫黄排泄量

ヨウ素および臭素分析法の開発および食品・食事中的分析

研究協力者 村松 康行 放射線医学総合研究所 チームリーダー

研究要旨 フッ素は必須栄養素であるが、その測定法の精度管理が難しく、食品中の濃度を求めることが困難であった。そこで、ヨウ素の測定法を開発した。この方法を用いて、いくつかの食品中のヨウ素濃度を測定した。

(A) ヨウ素の測定法と精度管理

ヨウ素の分析は難しいため食品試料だけでなく、多くの生物化学的試料や環境試料に関するデータが不足している。ヨウ素は放射線防護上も重要であることから、放医研においては、放射性ヨウ素 (I-129, I-131 等) 及び安定ヨウ素 (I-127) について種々の研究を行ってきた。特に分析法に関しては、放射化分析法、比色法、ICP-MS 法などを用いて、それらの手法を検討し分析を実施した。ICP-MS 法は感度にも優れていることから、ここではこの方法を用いたヨウ素の分析法（試料からヨウ素の分離過程も含む）についてまとめる。

1. ICP-MS を用いたヨウ素の分析法の検討

1.1 原理

ICP-質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) は近年ハード及びソフトの面で急速に発展してきた元素分析法である。特徴としては多くの元素に対し高感度であることと、多元素の同時測定が可能であることがあげられる。

ヨウ素に対する感度は、イットリウムやセシウムに比べると劣るが、イオンクロマト法や比色法に比べると優れている。そこで、この方法を用いて分析法の検討を行った。

試料溶液はペリスタルティックポンプでネブライザに送られ噴霧されエアロゾルとなる。それがスプレイチェンバー部で粒径別に分けられ、小形のエアロゾルのみがアルゴンガスと共に ICP トーチに送られる。プラズマの温度は 6000~7000 度であるため、試料は蒸発、原子化、そしてイオン化が起こる。ヨウ素や他のハロゲン元素のイオン化率は金属元素に比べて悪い傾向にある。イオンはサンプリングコーンから真空チェンバーに吸い込まれる。真空系はロータリーポンプと油拡散ポンプにより保たれる。イオンレンズによりイオンの集束、偏向等のコントロールがなされる。四重極マスフィルターでは、印加電圧により決まる重さのイオンのみが通過できる。そして、この印加電圧を掃引することにより質量スペクトルを見ることができる。

1.2 測定条件の検討

ICP-MS の信号強度は、機器の状態にもよるが、時間に伴い変動する。測定時間内での変動は、測定値の信頼性を減少させる要因となる。そこで、その変動を補正するために、内部標準として既知量の元素を試料及びスタンダードに添加しておく。種々の元素について内部標準としての適性を検討した。その結果 Cs-133 が適当であることが分かった。中性溶液であるため、In-115 などは安定性で問題がある（酸性にするとヨウ素は揮散し易い）。ヨウ素のスタンダード溶液は、予め 100ppm ヨウ化カリウム溶液を用意し、それを希釈して作成する。通常 0.3、1、3、10、30ppb の濃度に調整する。しかし、試料溶液の濃度に合わせ必ずしもこの濃度でないこともある。（注意としては、濃すぎてしまうとメモリー効果により、次に測定する試料の濃度が高くなる。）また、0（ゼロ）点としてブランク（純水に内部標準と亜硫酸ナトリウムを加えた溶液）を用意する。

測定条件の検討においては、ヨウ素だけでなく他のハロゲン元素である塩素と臭素の測定も試みた。塩素、臭素とも複数の同位体が存在するが、測定では、妨害が少ないものとして、Cl-35 と Br-79 を用いた。フッ素は妨害が大きく ICP-MS では測定が難しかった。塩素及び臭素の内部標準は、近い質量では適当なものが見つからなかったため、今回はヨウ素の場合と同じ Cs-133 を用いた。

塩素と臭素のスタンダードは通常以下の通りである（塩化カリウム及び臭化カリウムより調整）。また、ヨウ素の濃度も記す。

I : 0, 0.3, 1, 3, 10, 30 ppb
Br : 0, 10, 30, 100, 300 ppb
Cl : 0, 1, 3, 10, 30 ppm

ICP-MS による測定時の感度は、ヨウ素 > 臭素 > 塩素の順であった。また、測定時

の繰り返し誤差 (RSD) もヨウ素が一番良く、続いて臭素、塩素の順であった。特に塩素の場合はバックグラウンドが高いため安定性が非常に悪い。

測定時間は、通常各元素それぞれ 15 秒間以下で充分であった。それぞれ 3 回繰り返し測定し、平均をとった。

この方法による検出限界はおおよそ以下の通りである。

I : 0.1 ppb
Br : 1 ppb
Cl : 0.3 ppm

共存元素や測定条件で感度は変動することがあるので、溶液の状態により基礎データをとる必要がある。

ICP-MS を用いて、ヨウ素、臭素、塩素の分析法を検討した結果、測定条件についての知見を得ることができた。そして、この方法は、ヨウ素ならびに臭素を測定する手法として優れていることが分かった。塩素については、他の 2 つの元素より感度は悪く、また誤差が大きかった。ヨウ素の分析時に注意する点は、ヨウ素は揮発しやすい為、酸性で加温すると濃度が減少することがある。また、メモリー効果といって、前に高い濃度を測定すると、次の試料を測る時に妨害となることがヨウ素の場合大きい。

2.1. 食品試料中のヨウ素の定量に関する検討

食品試料のような固体中のヨウ素を ICP-MS を用いて測定するためには、試料からヨウ素を分離し、溶液にイオンとして溶けた状態にしなければならない。溶解方法としては、比色で測る場合などではアルカリ溶融がしばしば用いられているが、この方

法はアルカリ元素の濃度が高くなり ICP-MS 法には合わない。しかし、酸分解ではヨウ素が揮発してしまう。

ここでは、我々が放医研で開発した石英管中で加熱する方法により食品からヨウ素を分離し、ICP-MS を用い測定を行った。以下に、開発した分析法の手順を述べ、比較標準試料等の分析結果を示し、分析法の精度と管理についても考察する。

2.2 ヨウ素の分離・測定法の検討

ヨウ素が揮発し易い性質を利用して、固体試料を石英管中で加熱し、出てきたヨウ素をトラップ溶液で捕集する方法を検討した。装置の詳細は以前我々が報告した方法 (Schnetger & Muramatsu, Analyst, vol. 121, 1627-1631, 1996) をかいろしたものであり、石英管、電気炉及びトラップ部からなっている。手順は次に通りである。

試料の準備

(1) 食品試料 100~500mg を秤量し、燃焼ポットにいれる。

(2) スパチェラーでかるくまぜ、5酸化バナジウム (V_2O_5) を試料量と同程度加え、ポットからこぼれないように注意しながらまぜる。5酸化バナジウムを加えたのは、試料の酸化分解を促進させ、完全にヨウ素を揮発させるためである。

試料の加熱及びトラップ

(3) 試料をのせた燃焼ポットを石英管(径 20mm、長さ 50cm) にいれ酸素気流 (80~120cc/m) を流す。酸素ガスは、燃焼管の前に純水を入れ加温したフラスコを通過させ水蒸気を含んでいる。水蒸気により、pyrohydrolysis の効果でヨウ素が気相に行き

やすくなる。

試料は管状炉(径 25mm、長さ 30cm)の端にセットし、はじめは徐々に加熱する。(一気に加熱すると不完全燃焼した有機物及びヨウ素が石英管とトラップの接合部(ボールジョイント)に付着して、収率が低下し、その後の作業が行いにくくなる。)

(4) トラップ溶液は TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide) 0.6% 溶液に亜硫酸ナトリウム (100ppm) を加えた。TMAH は多摩化学製高純度試薬 (AA-100、20% 溶液) を超純水で 30 倍に希釈し作成した。トラップ溶液の量は 8 ml 程度とした。TMAH は有機アルカリで、ヨウ素が溶け易いことから用いた。また、亜硫酸ナトリウムはヨウ素を I⁻として還元し化学形をそろえる目的で加えた。

(5) 加熱は、上述した炉の端の部分で 3 分程度行い、次に、炉の中心部に来るように石英管ごと押し込む。中心部で 15 分程度加熱した後に、石英管をスライドし、トラップ接合部の近くを 3 分間程度加熱し、付着しているヨウ素をトラップ溶液に追い出し、吸収させる。

(6) 加熱後、ボールジョイントをはずし、トラップ部を TMAH 溶液及び少量の純水で洗いトラップ溶液と合わせる。試料溶液の液量を測定する(重量として)。

測定溶液の調整

(7) 試料溶液を必要に応じて希釈する。希釈倍率は測定溶液中のヨウ素濃度が 1~50ppb の範囲とする。通常、土壌では 200mg の試料を用いたとすると、5 倍~20 倍希釈が目安である。内部標準として Cs (20ppb) を加え TMAH (0.6%) 及び亜硫酸ナトリウム (100ppb) も試料溶液とおな

じ濃度とする。測定試料の液量は 10ml とし、スタンダード溶液も作成する。

たものである。

ICP-MSによる測定

(8) 試料を測定用バイアルに入れ、ペリスタティックポンプを用い、ICP-MS に導入する。導入速度は 15rps 程度とした。ICP-MS の測定条件及び測定法は前述した通りである。

データ処理

(9) スタンダードの測定値より、まず、検量線を描き、傾きと Y 切片 (ゼロ点) を決める。それより、試料溶液中のヨウ素 (及び塩素と臭素) 濃度を求める。必要に応じ内部標準で補正する。

(10) 溶液中の濃度、希釈率、収率、試料量を基に、試料中の濃度を計算する。

尚、これらの分析方法は放医研で開発した土壤や地球化学的試料の分析法 (Schnetger & Muramatsu 1996; Muramatsu & Wedepohl 1998) を生物試料用に改良し

2.3. 比較標準試料の分析と精度管理

開発した分析法により正しい分析値が求められるか検証する必要がある。そこで、比較標準物質の分析を行い測定値の精度を調べた。

上述した分析法を用い、種々の比較標準物質を分析した結果を表-1 に示す。但し、比較標準物質中のヨウ素の値は少ないため、食品に関連する試料で保証値又は参考値が示されているものは少ない。

検出下限値は試料溶液でヨウ素：0.1ppb、臭素：1ppb 程度であった。

分析結果と文献値を合わせて表-1 に示す。この結果より、文献値と良い一致を示し、この分析法が食品にも充分応用可能であることが分かった。また、我々の研究成果より、比較標準物質中のヨウ素濃度に関する新しいデータも提供することができた。

表-1 比較標準物質の分析値

試料番号	試料名	n	I (ppm) 平均	SD	推奨値又は参考値
NIST-1566a	Oyster tissue	5	4.64	0.2	4.46
NIST-1537a	Tomato leaves	3	0.83	0.4	0.85
NIST-1572	Citrus leaves	4	1.72	0.1	1.84
NIST-1571	Orchard leaves	3	0.20	0.01	0.17
NIST-8414	Bovine muscle	4	0.038	0.01	0.04
NIST-8435	Whole milk powder	4	2.51	0.21	-
IAEA-H-9	Human diet	4	0.41	0.01	-

研究発表

- 村松康行、坂内忠明、吉田聡、田上恵子、内田滋夫：原子力施設周辺住民の放射性及び安定元素摂取量に関する調査研究、第42回環境放射能調査研究成果論文抄録集、科学技術庁、81-82 (2000)
- 村松康行、坂内忠明、吉田聡、田上恵子、内田滋夫：原子力施設周辺住民の放射性及び安定元素摂取量に関する調査研究、放射能調査研究報告書、放医研、NIRS-R-40, 45-47 (2000)

(B) 食品・食事試料中の元素濃度：ヨウ素

ヨウ素は海産物中に多く含まれており、海藻中の濃度が特に高いことが知られている。昆布などでは 2000ppm (乾燥重量当たり) を越える値も報告されている。しかし、食品中のヨウ素濃度に関するデータは不足している。特に、農作物中の濃度は低いこともあり、信頼できる分析値は非常に少ない。

ここでは食品中のヨウ素の分析法として、試料を石英管中で酸素を流しながら加熱し揮発したヨウ素をトラップ溶液に吸収した後、それを ICP-MS で測ることによりヨウ素を測定した。(詳しい分析法は上述)

農作物について得られた分析結果を表 1 にまとめる。(但し、値は乾燥重量として記載してある (ppm, dry).) 得られた結果をまとめると以下のことが言える。白米中のヨウ素濃度は非常に低く 0.01ppm 程度またはそれ以下であった。以前の我々が行った、土壌から水稲への移行係数を調べた実験からみても、白米へは移行しにくく、得られた分析値はそれを裏付ける。また、サツマイモやヤマモなど芋類のヨウ素濃度は低い傾向にあると言えよう。トウモロコシやインゲンなども 0.01ppm 以下と低い値であり、これらの作物もヨウ素を濃縮しにくいことを意味する。さらに、トマト、ナスなどの果菜類やダイコン、ニンジンなどの根菜類もヨウ素の濃度が低い傾向にあった。一方、ヨウ素濃度が比較的高かった作物は、ホウレンソウなどの葉菜類であった。これは、大気中のガス状ヨウ素または舞い上がりによる粒子状ヨウ素が沈着したことに起因すると考えられる。

表には示さなかったが、臭素濃度 (乾燥重量) は多くのもので検出されており、濃

度的には主として数十 ppm 以下であるが、中には 600ppm を越える試料もあった。臭化メチルが土壌の燻蒸剤として使われていることもあり、高い濃度を示した試料は、それが原因である可能性が考えられる。ヨウ素濃度と臭素濃度との間に相関は認められなかった。

また、放医研と国立環境研が共同で作成した日本人の日常食の標準試料 (Japanese Total Diet) の分析も行った。6 回分析を行い、その結果の平均値 (乾燥重量) は、のヨウ素濃度：1.91ppm、臭素濃度：23.8 ppm であった。この値は、分析に参加した他のグループの値とも良い一致を示した。この試料は平均的な日本人の食事を基に作成されたものであり、日常食の代表的な値と大きくは異ならないと考えられる。

ヨウ素は栄養学的以外にも、原子力の面から注目されている元素である。原子力施設の事故や再処理施設の稼働に関連して放射性ヨウ素が放出される可能性があるが、放射性ヨウ素の甲状腺への移行の割合は、安定ヨウ素の摂取量に影響されると見なされている。つまり、安定ヨウ素の摂取量が多い場合は、放射性ヨウ素の甲状腺への移行率は小さい。

ヨウ素の分析は簡単でないため、分析できる人が限られ、すぐにたくさんのデータを得ることは期待できない。今後少しずつでも着実に分析値を増やしていく予定である。

表-1 農作物中のヨウ素の分析結果 (濃度は乾重量として)

[分析はICP-MS法を用い村松が行う]

	試料名	試料数	I (ppm, dry)	
			平均 (ppm)	RSD(%)
葉菜類	ホウレンソウ (A)	2	0.324	2%
葉菜類	ホウレンソウ (B)	2	0.346	5%
葉菜類	ホウレンソウ (C)	3	0.265	11%
葉菜類	キャベツ (A)	3	0.127	4%
葉菜類	キャベツ (B)	2	0.087	3%
葉菜類	コマツナ	2	0.096	5%
葉菜類	ハクサイ	2	0.039	9%
葉菜類	レタス	2	0.034	9%
果菜類	ナス (A)	2	0.041	8%
果菜類	ナス (B)	2	0.090	9%
果菜類	ピーマン (A)	2	0.103	8%
果菜類	ピーマン (B)	1	0.038	
果菜類	キュウリ	2	0.052	7%
果菜類	トマト	2	0.027	20%
果菜類	カボチャ	3	0.072	21%
根菜類	ダイコン (A)	2	0.123	1%
根菜類	ダイコン (B)	2	0.037	21%
根菜類	ニンジン (A)	2	0.076	5%
根菜類	ニンジン (B)	2	0.017	19%
根菜類	ゴボウ	2	0.035	1%
芋類	サツマイモ (A)	3	0.011	14%
芋類	サツマイモ (B)	2	0.009	8%
芋類	サトイモ	3	0.024	13%
芋類	ジャガイモ	2	0.030	9%
芋類	ヤマイモ	2	0.036	4%
豆類	トウモロコシ	1	0.004	
豆類	インゲン	2	0.009	12%
穀類	白米 (A)	1	0.0066	
穀類	白米 (B)	1	0.0048	
穀類	白米 (C)	1	0.0051	
穀類	白米 (D)	1	0.0031	

表-2 日常食 (NIES Total diet) 中のヨウ素と臭素の分析結果

[分析はICP-MS法を用い村松が行う]

分析No.	I (ppm, dry)	Br (ppm, dry)
1	2.02	24.3
2	1.93	24.1
3	1.91	25.3
4	1.88	23.6
5	1.87	23.2
6	1.85	22.2
平均	1.91	23.8
標準偏差	0.06	0.1

研究発表

- 村松康行、坂内忠明、吉田聡、田上恵子、内田滋夫：原子力施設周辺住民の放射性及び安定元素摂取量に関する調査研究、第42回環境放射能調査研究成果論文抄録集、科学技術庁、81-82 (2000)
- 村松康行、坂内忠明、吉田聡、田上恵子、内田滋夫：原子力施設周辺住民の放射性及び安定元素摂取量に関する調査研究、放射能調査研究報告書、放医研、NIRS-R-40, 45-47 (2000)

ICP-MSによる食品中セレンとモリブデンの測定と食品中のセレン含量

研究協力者 吉田 宗弘（関西大学 工学部 教授）

研究要約 必須元素のうち、モリブデンとセレンに関し、生体試料及び食品中の濃度を測定する方法について検討し、ICP-MSによって測定可能な方法を開発した。また、セレンに関しては、この方法によって食品中の濃度を測定した。

1. ICP-MSによる食品中セレンとモリブデンの測定

1) ICP-MSについて

ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析）とは、高周波による加熱によって生じたアルゴンのプラズマ中に試料溶液を導入して試料中の元素をイオン化し、連結した質量分析器で発生イオンを質量数ごとにカウントして試料中の元素濃度を測定する分析法である。この分析法のセールスポイントは、多元素同時分析能、超高感度、同位体比測定にあるとされている。しかし食品試料を分析の対象とした場合には以下のような問題点が存在しており、元素の種類によっては既存の分析法に精度と感度の点で及ばない場合がある。

2) ICP-MSによる食品中セレンの定量

セレンには質量数 74、76、77、78、80、82 の 6 種類の同位体が存在する。天然での構成比が高いのは質量数 80（49.7%）の同位体である。しかしこれらの質量数をもつ分子イオンはアルゴンの同位体（質量数 36、38、40）の干渉を受ける。とくにセレン 80 の分子イオンはアルゴン 40（構成比 99.9%）の二量体分子のイオンの干渉を受けると、セレンの分析にはまったく利用できない。

ICP-MS では試料中の元素が同時に定量可能であるとされている。このこと的前提となるのは、試料中の元素のイオン化率に元素の種類による変動がないことである。ところが現実にはイオン化率には元素間で相当な差が存在しており、多元素同時分析を実行した場合に、元素によっては 1 桁以上の誤差が生じることも珍しくない。

ICP-MS では ppt レベルでの超高感度分析が可能とされている。しかし元素によっては共存成分による干渉のために目的とする質量数が使用できず、同位体比の小さい質量数を採用せざるを得ない。このような元素の場合の測定感度は ppb レベルであり、既存の分析法をこえることはできない。

セレン 78（構成比 23.6%）の分子イオンもアルゴン 38 とアルゴン 40 の二量体分子イオンの干渉を受けるといわれている。このためセレンの分析には質量数 77 または 82 を用いるのが一般的である。しかし、今回測定に使用した島津 ICPM-8500 では干渉低減機構を備えているため質量数 78 においてもアルゴンの同量体干渉が認められず、セレンの定量分析が可能であった。しかし残念ながら

とにセレンのイオン化率が低いため、質量数 78 においても標準液中濃度 0.5 ppb が検出限界であった。食品中のセレンを分析する場合は試料を 10 倍量の濃硝酸に溶解し、さらにこれを 5~10 倍に希釈して試料溶液とする。ゆえに ICP-MS での食品中セレンの検出限界は、食品中濃度で 25~50

ppb といえる。この感度は他の分析法（原子吸光法、蛍光法）よりもやや劣っており、現段階では ICP-MS によるセレンの分析が適用できる食品は魚肉など 100 ppb 以上のセレン含量が期待できるものに限定されるであろう。

2) ICP-MS による食品中モリブデンの分析

モリブデンには質量数 92、94、95、96、97、98、100 の 7 種の同位体が存在する。これらの同位体の構成比に大きな差はなく、もっとも大きなモリブデン 98 が 24.1%、もっとも小さいモリブデン 94 が 9.3%である。このように同位体の種類が多く、かつ構成比に差がないということは、特定の質量数の分子イオンに依存する ICP-MS にとっては不都合である。しかし、これら 7 つの質量数は

いずれも問題になるような干渉イオンが存在しておらず、その点では問題がない。

今回はもっとも構成比の大きい質量数 98 を用いて分析を試みた。標準液での検出限界は 0.1 ppb であった。この検出限界を食品中濃度に換算すると 10~20 ppb である。現存、実際の食品試料、および標準参照試料を用いてさらに分析法を検討中である。

2.食品中のセレン含量

わが国で消費されている種々の食品のセレン含量を蛍光法（一部は蛍光-HPLC 法）で分析した結果を表 1 にまとめた。日本の食品でセレンを 10 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 以上含むのは、魚介類、畜産物、小麦製品などである。しかし、魚介類以外は産地により 1~20 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ の範囲でセレン含量は変動する。表 1 のように北米産硬質小麦は 30 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 以上の高セレン含量だが、国産穀物や大豆で 10 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ をこすのはまれである。このような産地による食品中セレン含量の変動は土壤中セレン濃度の地域差を反映している。ゆえに食品のセレン含量を論じる場合には食品の原料産地についての情報は不可欠であるといえる。

表1.わが国で消費される食品のセレン含量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)

食品	測定数	範囲	平均値
穀物・穀物製品			
国産玄米	69	1-18	4
米国産玄米	2	3-5	4
米国産精白米	6	2-5	3
中国産玄米	2	2-9	5
中国産精白米	9	2-8	4
タイ産精白米	7	2-4	3
豪州産玄米	2	8-10	9
豪州産精白米	2	6-10	8
国産普通小麦	5	1-4	2
米国産軟質小麦	4	1-3	2
米国産硬質小麦	8	30-66	44
米国産デュラム小麦	2	89-115	98
カナダ産硬質小麦	4	60-82	72
豪州産普通小麦	4	5-9	7
豪州産硬質小麦	2	8-13	11
イタリア産デュラム小麦	2	1-4	3
小麦粉 (強力粉)	6	21-39	27
小麦粉 (中力粉)	4	2-8	5
小麦粉 (薄力粉)	7	1-12	3
食パン	4	19-36	25
その他のパン	4	20-24	22
うどん (ゆで)	3	2	2
中華めん (ゆで)	3	6-15	9
即席めん	4	10-18	14
スパゲッティ (乾燥、日本製)	5	31-79	57
スパゲッティ (乾燥、イタリア製)	5	1-5	5
豆類・豆製品			
国産大豆	74	2-14	7
米国産IOM大豆	16	5-54	14
米国産油糧用大豆	17	12-57	27
米国産納豆用大豆	21	5-51	23
中国産大豆	14	9-22	8
ブラジル産大豆	8	2-29	5
アルゼンチン産大豆	2	4-12	8
カナダ産大豆	3	9-13	12
もめん豆腐	4	1-2	1
あわせ味噌	3	1-2	1
脱脂大豆	3	28-57	46
大豆分離タンパク質	5	29-45	35
納豆 (国産大豆使用)	17	2-5	4
納豆 (米国産大豆使用)	33	2-32	18
その他の大豆製品	4	2-5	4