

にプラスチック製容器（容量 100mL）に封入し、シリコーンシーラントを充填させて密閉し 2 週間程度放置した。なお、その物性の上から減容が困難な油脂類（食品群IV）は調製試料の状態でマリネリ容器（容量 1L）に封入し測定用試料とした。

$^{90}\text{Sr}$  および  $\text{U}$  ( $^{238}\text{U}$ ) 用試料： $^{90}\text{Sr}$  と  $\text{U}$  は飲料水を除く全 13 食品群を各々調理、調製した後に混合均一化した試料を作成した。これら混合試料は  $\gamma$  線放出核種測定用試料と同様な方法で乾燥、灰化处理して分析用試料を調製した。

## 2-2. 測定法, 分析法

$\gamma$  線スペクトロメトリー：「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」（文部科学省放射能測定法シリーズ 7, 平成 4 年改訂）に準じた。測定法の概略は以下のとおりである。

測定用試料は検出器に載せ 80000～300000 秒間計測した。バックグラウンド値は検出器に何も載せない空の状態に適時 200000～300000 秒間計測して求めた。測定にあたり、事前にエネルギー校正曲線およびピーク効率を混合核種基準線源（日本アイソトープ協会頒布）により作成した。エネルギー校正曲線、ピーク効率および定量は  $\gamma$  線核種解析用ソフトを使用した。定量法の概略は次のとおりである。測定目的核種のピーク領域内の計数値を用いてピーク面積を計算する。ここで他核種からの妨害が認められたときは補正した。ピーク面積をピーク効率と測定目的核種の  $\gamma$  線放出比で除し、試料調製日に減衰補正して測定試料あたりの放射能を求めた後、測定供試量で除して定量結果とした。

放射性ストロンチウムの分析：「放射性ス

トロンチウム分析法」（文部科学省放射能測定法シリーズ 2, 平成 15 年改訂）に準じた。分析法の概略は以下のとおりである。

1. 化学分離：TDS 調製試料から生 1kg または 2kg 相当の灰を分取、担体 ( $\text{Sr}^{2+}$ ) の一定量を添加した後、王水および硝酸を加え加熱分解した。塩酸を加えて加熱抽出した後、残留物をろ別し、ろ液から炭酸塩、次いでシュウ酸塩沈殿として  $\text{Sr}$  等を分離した。シュウ酸塩沈殿を 600°C に加熱後、塩酸で溶解し、イオン交換法で  $\text{Ca}$  等を除去した。

溶出液を蒸発乾固し、乾固物を水に溶解後、 $^{90}\text{Y}$  をスカベンジングにより除去し、2 週間放置して新たに生成した  $^{90}\text{Y}$  を水酸化第二鉄沈殿に共沈させ（ミルクング）、分離型フィルターを用いてマウントして測定用試料とした。なお、回収率補正のための安定  $\text{Sr}$  の定量は  $\text{Y}$  を内部標準とした ICP 発光分光分析法を用いた。

2. 測定：測定用試料は低バックグラウンド  $\beta$  線測定装置 (LBC) で 3600 秒または 14400 秒測定した。測定試料の正味計数率を求め、計数効率、化学回収率等の補正を行い試料の放射能濃度を算出し、分析結果は減衰補正基準日に減衰補正した。

ウランの分析：「ウラン分析法」（文部科学省放射能測定法シリーズ 14, 平成 14 年改訂）に準じた。分析法の概略は以下のとおりである。

1. 測定用試料調製：灰化済み分析用試料から、灰 5g を正確に分取、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えてホットプレート上で加熱分解後、乾固した。乾固物を 1M  $\text{HNO}_3$  で溶解し、メンブランフィルターを用いて吸引ろ過した後、1M  $\text{H}_2\text{O}$  で 100mL に定容として試料溶液とした。試料溶液から適量を分取し、内部標準として  $\text{Bi}$  を

10ng/mL となるように加えた後、一定容として ICP-MS 測定用試料とした。

2. 測定：測定用試料をプラズマ中に噴霧し、<sup>238</sup>U および <sup>209</sup>Bi のイオン強度を測定して、それらのイオン強度比を求めた。測定回数は5回として平均値を測定値とし、誤差は5回繰り返し測定標準偏差とした。

### 2-3. 線量評価法

食品の摂取にともなう放射性核種による被ばく線量 (Sv) 評価の基本的な考え方は、食品の摂取に起因する各放射性核種の摂取量 (Bq) と実効線量換算係数 (mSv/Bq) に依存する。

本 TDS で用いた一般的な算出式の例は以下のとおりである。

$$A_{m,i} = C_{m,i} \cdot M_m \cdot f_{m,m} \cdot f_{d,m} \cdot t_m$$

$A_{m,i}$ : 食品  $m$  の摂取に起因する放射性核種  $i$  の摂取量 (Bq)

$C_{m,i}$ : 採取時における評価対象食品  $m$  中放射性核種  $i$  濃度 (Bq/kg)  $t_m$ : 食品  $m$  の摂取期間 (d)  $M_m$ : 食品  $m$  の 1 日あたりの摂取量 (Kg/d)  $f_{m,m}$ : 食品  $m$  の市場希釈係数 (-)  $f_{d,m}$ : 食品  $m$  の調理による除染係数 (-)

この計算式において、本 TDS で対象とする物理的半減期の長い放射性核種の場合、食品試料の採取時から測定時の間の物理的減衰は無視できる。すなわち、放射性核種  $i$  の摂取量 (Bq) は以下の式で求めることができる。

食品の摂取による内部被ばく線量  $H$  (mSv) は、以下の式で与えられる。

$$H = \sum_m \sum_i K_i \cdot A_{m,i}$$

ここで、

$H$ : 食品摂取に起因する実効線量 (mSv)  $K_i$ : 放射性核種  $i$  の経口摂取による実効線量への換算係数 (mSv/Bq)

本 TDS では、上記の算出式をもとにして各放射性核種の被ばく線量を算定評価した。なお、線量換算係数は国際放射線委員会 (ICRP Publication 72) の成人に対する数値を適用した。

## 3. 研究結果

3年間ににおける対象地域は日本国内の主要都市等をカバーする全 12 地域の都市であった。対象放射性核種は  $\gamma$  線放出核種の測定と <sup>90</sup>Sr および U (<sup>238</sup>U) の分析を実施した。各放射能濃度 (調理後重量ベース) の実態を明らかにし、その濃度をもとにして食品からの 1 日摂取量ならびに被ばく線量について算定評価した。

### 3-1. 放射性核種濃度

#### $\gamma$ 線放出核種の放射能濃度

相互比較分析: 本 TDS を実施するにあたり、研究開始時 (平成 16 年度) において測定値の保証を得るために  $\gamma$  線スペクトロメトリーについて、分担研究者ならびに協力研究者、公的分析機関との間で相互比較分析を実施した。その結果、それぞれの研究者および公的機関の値には、低濃度試料 (汚泥焼却灰試料, TDS 食品群 VIII 試料, TDS 食品群 XI 試料) の測定結果としては比較的良い一致を示すことを確認した。

詳細に示すと、ここで、分析に参加した 4 機関のうち、分析機関と表記した機関は文部科学省が全国の衛生研究所等に委託している環境放射能水準調査において、クロスチェッ

クの実施、評価統括を行っている。他の調査研究機関は分担研究者および協力研究者の所属を示している。

汚泥焼却灰では、5つの天然放射性核種を対象とした。その結果、5核種ともに0.01 Bq/kg 濃度レベルでその値は良好な一致を示した。食品試料としては、トータルダイエットスタディ (TDS) から2種類を選んで測定を行った。対象核種は汚泥焼却灰の5核種のほかに $^{40}\text{K}$ と $^{137}\text{Cs}$ を加えた。

その結果は両試料ともに比較的濃度の高い $^{40}\text{K}$ では4機関ともに良い一致をみた。 $^{137}\text{Cs}$ は肉類・卵類では良好な結果であった。一方、その他野菜・キノコ・海藻類では一致の程度が低かった。ここでは、1機関においては不検出であり、また他の2機関の結果では少々計数誤差が大きく(放射能計測における一般的な考え方として、測定結果が計数誤差の3倍以下の場合には不検出として処理する)、各機関での測定結果に“ゆらぎ”がみられた。2種類の食品中の5つの天然放射性核種は、 $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ などで一部、値の一致をみない結果があったが、これらの同一試料について他機関では不検出の結果もあることから、あるいは放射能強度の絶対的な小ささが一つの要因と考えられた。 $\gamma$ 線スペクトロメトリーでは、とくに放射能強度の小さい試料の場合に、各Ge半導体検出器に固有の相対効率や計測時間などが結果に影響を与えることから、これらの要因も今回の結果に少なからず影響を与えた可能性が考察された。しかしながら、これら一部の結果を除けば、全体的には、放射能濃度が低い試料の分析結果としては比較的良い一致を示したと判断される。

放射能濃度：人工の $\gamma$ 線放出核種として検

出、定量されたのは $^{137}\text{Cs}$ のみであり、定量された食品群(米・米加工品, 砂糖類・菓子類, 緑黄色野菜, その他野菜・きのこ・海藻類, 魚介類, 肉類・卵類, 乳類)中における放射能濃度はいずれも低いレベル(0.1 Bq/kg 生以下; 調理後の状態)であった。魚介類が全食品群の中でも比較的高い濃度を示す結果は各地域で認められている。また、他の全13食品群の中では肉類・卵類, 乳類から $^{137}\text{Cs}$ が定量される傾向があった。ちなみに、厚生労働省が実施しているヨーロッパ産輸入食品の放射能検査における放射性Csの暫定限度は370 Bq/kgである。過去3年間のTDSの結果は、この数値との比較の上からも過去の大気圏内核爆発実験やチェルノブイリ原子力発電所事故等に由来する $^{137}\text{Cs}$ の国内流通食品中の濃度レベルは低いことを示した。

平成16, 17, 18年度3年間における本TDSによる国内12地域の食品から定量された $^{137}\text{Cs}$ 濃度を年度順に最小値～最大値で示すと、さいたま市の食品群I(米・米加工品類)0.005 Bq/kg～名古屋市の食品群X(魚介類)の0.077 Bq/kg, 札幌市の食品群I(米・米加工品類)0.005 Bq/kg～さいたま市の食品群X(魚介類)の0.097 Bq/kg, 金沢市の食品群I(米・米加工品類)0.004 Bq/kg～金沢市の食品群X(魚介類)の0.099 Bq/kgであった。定量が可能であった食品群の中では全般的に食品群X(魚介類), 食品群XI(肉類・卵類), 食品群VIII(その他野菜・きのこ・海藻類)などで比較的高い濃度を、食品群I(米・米加工品類)で低い濃度を示す傾向がみられた。また、飲料水からは検出が困難であった。なお、チェルノブイリ原子力発電所事故により放出された人工放射性核種の $^{134}\text{Cs}$ はいず

れの地域の全 14 食品群で検出されなかった。

天然放射性核種の  $^{40}\text{K}$  は食品の多量元素である K の同位体の一つとして約 0.012% 存在している。このため、全 12 地域において一部の食品群Ⅳ（油脂類）を除いた食品群から  $^{40}\text{K}$  が検出、定量された。飲料水を除く  $^{40}\text{K}$  濃度は大多数の食品では数 10 Bq/kg 程度（最小値 1.8～最大値 120 Bq/kg）であった。食品群別には食品群Ⅴ（豆類）の濃度が高く、低濃度は食品群Ⅰ（米・米加工品）と食品群Ⅳ（油脂類）であった。飲料水は 0.1 Bq/kg 以下の極めて低い濃度であった。

近年、その濃度実態の把握が求められている一部の天然  $\gamma$  線放射性核種の  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Tl}$  などのウラン系列、トリウム系列核種は大多数の食品群では検出限界以下であり全 12 地域ともに食品中の存在量の小さいことが明らかとなった。核種別にはとくに  $^{228}\text{Ac}$  と  $^{208}\text{Tl}$  の検出が困難であった。 $^{214}\text{Pb}$  は食品群Ⅱ（穀類・種実類・芋類）、Ⅲ（砂糖類・菓子類）、Ⅷ（その他野菜・きのこ・海藻類）、ⅩⅠ（肉類・卵類）、ⅩⅢ（その他食品）などで 0.1～0.5 Bq/kg,  $^{214}\text{Bi}$  は食品群Ⅱ、Ⅲ、Ⅷ、Ⅹ（魚介類）、ⅩⅢなどから 0.04～0.64 Bq/kg が検出されることがあった。

#### $^{90}\text{Sr}$ の放射能濃度

$^{90}\text{Sr}$  および  $\text{U}^{(238)\text{U}}$  の放射能濃度は食品群Ⅳの飲料水を除く全 13 食品群を調理混合した調製試料を分析して求めた。

平成 16, 17, 18 年度 3 年間における本 TDS による国内 12 地域の食品中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度はそれぞれ年度順に、13～28 mBq/kg（札幌市：13, 千葉市：27, 名古屋市：28, 那覇市：22 mBq/kg）、20～29 mBq/kg（仙台市：20, さいたま市：26, 神戸市：29, 福岡市：26 mBq/kg）、16～26

mBq/kg の範囲であった（東京都：26, 長野市：16, 金沢市：25, 奈良市：14 mBq/kg）であった。本 TDS による国内 12 地域での  $^{90}\text{Sr}$  の濃度は 13～29 mBq/kg の範囲で平均値±標準偏差は  $23 \pm 5.6$  mBq/kg (C.V.=24.3%) であった。これより、日本国内各地域で購入した食品の  $^{90}\text{Sr}$  濃度は地域間による差は比較的小さいことが示された。

#### $^{238}\text{U}$ の放射能濃度

$\text{U}^{(238)\text{U}}$  の放射能濃度は  $^{90}\text{Sr}$  と同様に食品群Ⅳの飲料水を除く全 13 食品群を調理混合した調製試料を分析して求めた。なお、 $^{238}\text{U}$  の放射能濃度は ICP-MS による  $^{238}\text{U}$  の分析値 (mg/kg) を放射能に換算した。

平成 16, 17, 18 年度 3 年間における本 TDS による国内 12 地域の食品中の  $^{238}\text{U}$  放射能濃度はそれぞれ年度順に、4.0～14 mBq/kg（札幌市：4.0, 千葉市：14, 名古屋市：7.2, 那覇市：9.8 mBq/kg）、4.2～9.0 mBq/kg（仙台市：8.3, さいたま市：4.2, 神戸市：9.0, 福岡市：4.9 mBq/kg）、5.0～8.1 mBq/kg の範囲であった（東京都：8.1, 長野市：7.2, 金沢市：5.8, 奈良市：5.0 mBq/kg）であった。本 TDS による国内 12 地域での  $^{238}\text{U}$  放射能濃度は 4.0～14 mBq/kg の範囲で平均値±標準偏差は  $7.3 \pm 2.9$  mBq/kg (C.V.=39.7%) であった。なお、ウラン含有量としては 0.32～1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。

これより、日本国内各地域で購入した食品の  $^{238}\text{U}$  の濃度は  $^{90}\text{Sr}$  に比べて地域区分による差がやや大きいことが認められた。 $^{238}\text{U}$  はとくに海藻類などに多く含まれることが知られていることから、今回の TDS における結果は各地域における食品群ごとの素材の構成や摂取量の差が一因と考えられる。

### 3-2. 放射性核種 1 日摂取量

#### γ 線放出核種の 1 日摂取量

γ 線放出核種の摂取量評価は、今回測定した 8 種類の核種 ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ) を対象として、それぞれ個別の食品群ごとに 1 日摂取量を求めた後、全 14 食品群の摂取量を積算した合計値を 1 日摂取量 (mBq/day) とした。

本 TDS では対象とする各放射性核種や各食品群における放射能濃度が検出下限値を下回る結果がみられる。したがって、1 日摂取量の評価にあたっては、いわゆる“不検出”試料の摂取量はゼロとせずその検出下限値を摂取量と見なすよう考慮した。具体的には、合計値 (T) の意味するところは、定量値の得られた数値のみを積算したものを最小値とし、この積算値に検出下限値より求めた摂取量を足し合わせた数値を最大値として評価した (表中では最小値 < T < 最大値で表記)。ここで、この考え方による摂取量評価では最大値については過大評価となることの認識が必要となる。

人工放射性核種  $^{137}\text{Cs}$  の 1 日摂取量は、平成 16, 17, 18 年度 3 年間ににおけるそれぞれ年度順の最小値は 22.8 mBq/day (那覇市), 14.5 mBq/day (福岡市), 18.7 mBq/day (金沢市) で、同様に最大値は < 64.6 mBq/day (那覇市), < 54.2 mBq/day (仙台市), < 52.4 mBq/day (東京都と長野市) であった。この結果より、 $^{137}\text{Cs}$  の 1 日摂取量は日本国内各地域において大きな差のないことが評価される。なお、チェルノブイリ原子力発電所事故に由来する人工放射性核種の  $^{134}\text{Cs}$  は本 TDS (平成 16~18 年度) における国内全 12 地域の食品からは検出されていない。従って、その 1 日摂取量は評価

に値しない。

天然放射性核種  $^{40}\text{K}$  の 1 日摂取量の合計値は平成 16, 17, 18 年度の TDS において、それぞれ年度順に 62096~82730 mBq/day, 73292~<90329 mBq/day, 64824~<78082 mBq/day の結果が得られた。これより、全食品群に由来する  $^{40}\text{K}$  の 1 日摂取量は極めて多く、 $^{137}\text{Cs}$  と同様に日本国内 12 地域において比較的同一程度であることが明らかとなった。

天然放射性核種の平成 16~18 年度における 1 日摂取量は、 $^{214}\text{Pb}$  は合計値の最小値としては 1.9~71.2 mBq/day, 同じく最大値は < 60.3~<106 mBq/day, 同様に  $^{214}\text{Bi}$  は最小値 7.5~113 mBq/day, 最大値 < 57.8~<117 mBq/day,  $^{212}\text{Pb}$  は最小値 4.6~18.0 mBq/day, 最大値 < 46.6~<152 mBq/day であった。 $^{228}\text{Ac}$  と  $^{208}\text{Tl}$  は 12 地域において全 14 食品群から検出されることはまれであった。平成 16, 17, 18 年度 3 年間の TDS 結果、これら 5 核種ともに検出下限値を下回る食品群が多数であった。したがって、地域別あるいは食品群別にその摂取量の分布を評価には至っていない。

#### $^{90}\text{Sr}$ の 1 日摂取量

$^{90}\text{Sr}$  の 1 日摂取量は、全 14 食品群の中から食品群 XIV の飲料水を除いた全 13 食品群を個別に調理、調製した後の均一混合試料の  $^{90}\text{Sr}$  分析結果をもとにして算出した。

平成 16, 17, 18 年度の TDS による国内 12 地域における  $^{90}\text{Sr}$  摂取量の結果はそれぞれ年度順に、20.8~45.0 mBq/day (札幌市: 20.8, 千葉市: 44.8, 名古屋市: 45.0, 那覇市: 34.5 mBq/day), 35.6~48.2 mBq/day (仙台市: 35.6, さいたま市: 39.9, 神戸市: 48.2, 福岡市: 40.1 mBq/day), 27.2~60.0 mBq/day の範囲であった (東京都: 31.3, 長野市: 49.3, 金

沢市：27.2，奈良市：60.0 mBq/day)であった。本TDSによる国内12地域での<sup>90</sup>Srの1日摂取量は20.8～60.0 mBq/dayの範囲で平均値±標準偏差は39.7±10.7 mBq/day (C.V.=27.0%)であった。

これより，日本国内各地域で購入した食品からの<sup>90</sup>Srの1日摂取量は地域間による差は比較的小さいことが示された。

#### U (<sup>238</sup>U) の1日摂取量

U(<sup>238</sup>U)の1日摂取量は<sup>90</sup>Srと同様に食品群XIVの飲料水を除く全13食品群を調理混合した調製試料を分析して算出した。

平成16，17，18年度3年間における本TDSによる国内12地域の<sup>238</sup>U放射能の1日摂取量はそれぞれ年度順に，6.4～23.2 mBq/day (札幌市：6.4，千葉市：23.2，名古屋市：11.6，那覇市：15.4 mBq/day)，6.4～14.9 mBq/day (仙台市：14.8，さいたま市：6.4，神戸市：14.9，福岡市：7.5 mBq/day)，9.7～18.7 mBq/dayの範囲であった(東京都：14.1，長野市：11.4，金沢市：9.7，奈良市：18.7 mBq/day)であった。本TDSによる国内12地域での<sup>238</sup>U放射能の1日摂取量は6.4～23.2 mBq/dayの範囲で平均値±標準偏差は12.8±5.1 mBq/day (C.V.=39.8%)であった。

これより，日本国内各地域で購入した食品からの<sup>90</sup>Srの1日摂取量は地域間による差は比較的小さいことが示された。<sup>238</sup>Uの1日摂取量には，最小値に対して最大値は3.5倍以上高く，平均値に対しては40%近い地域間誤差がみられ，その差は<sup>90</sup>Srの場合より大きいことが示された。

### 3-3. 被ばく線量評価

#### γ線放出核種による被ばく線量評価

成人に対する被ばく線量(年実効線量)は

食品中の放射能濃度と消費量データをもとに求めた1日摂取量ならびに線量換算係数を適用して算出した。年実効線量は前述の1日摂取量と同様に定量値をもとにした最小値と検出下限値を考慮した最大値を考慮した。

γ線放出核種のうち，<sup>137</sup>Csの被ばく線量(線量換算係数は $1.3 \times 10^{-5}$  mSv/Bq)は，最小値は0.089～0.153 μSv/year，最大値は<0.167～<0.249 μSv/yearと算出された。本TDSの平成16，17，18年度の結果はそれぞれ年度順に，最小値0.11～最大値<0.31 μSv/year，最小値0.069～最大値<0.257 μSv/year，最小値0.089～最大値<0.249 μSv/yearであった。同様に，<sup>40</sup>K(線量換算係数は $6.2 \times 10^{-6}$  mSv/Bq)は平成16，17，18年度の順に，それぞれ最小値130～最大値223 μSv/year，最小値166～最大値<204 μSv/year，最小値146.7～最大値176.7 μSv/yearであった。<sup>40</sup>Kの食品群別の年実効線量への寄与は食品群I(米・米加工品類)，食品群IV(油脂類)，食品群III(砂糖類・菓子類)，食品群XIII(その他食品)で小さいことが分かった。天然放射性核種の<sup>214</sup>Pb(線量換算係数は $1.4 \times 10^{-7}$  mSv/Bq)，<sup>214</sup>Bi(線量換算係数は $1.1 \times 10^{-7}$  mSv/Bq)，<sup>228</sup>Ac(線量換算係数は $4.3 \times 10^{-7}$  mSv/Bq)，<sup>212</sup>Pb(線量換算係数は $6.0 \times 10^{-6}$  mSv/Bq)はカッコ内に示した線量換算係数を用いて年実効線量を算出した。さきに示したとおり，これら放射性核種の各食品群はその多くが検出下限値以下であった。したがって，本TDSにおける評価の一方法として1日摂取量で求めた合計値の中からいわゆる最小値と最大値をもとに線量算出を行った。以下，その結果を各放射性核種別にそれぞれ平成16，17，18年度の順に最小値～最大値で

示す。 $^{214}\text{Pb}$  は平成 16, 17, 18 年度の順に,  $0.0003 \sim <0.0082 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.0001 \sim <0.0047 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.0005 \sim <0.0052 \mu\text{Sv/year}$  の結果が得られた。以下, 他の核種について同様に表すと,  $^{214}\text{Bi}$  はそれぞれ  $0.0003 \sim <0.0073 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0 \sim <0.004 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.0005 \sim <0.0047 \mu\text{Sv}$  であった。 $^{228}\text{Ac}$  はそれぞれ  $0.0011 \sim <0.058 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.002 \sim <0.034 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.007 \sim <0.032 \mu\text{Sv/year}$ 。 $^{212}\text{Pb}$  は  $0.0011 \sim <0.058 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0.002 \sim <0.034 \mu\text{Sv/year}$ ,  $0 \sim <0.193 \mu\text{Sv/year}$  と算出された。なお,  $^{208}\text{Tl}$  は本 TDS で引用する ICRP Publication に線量換算係数の記載がないために線量評価は省いた。

以上,  $\gamma$  線放出核種による被ばく線量評価の結果より, 食品摂取に伴う放射性核種の被ばく寄与は  $^{40}\text{K}$  が一番大きいこと, また  $^{137}\text{Cs}$  と同様に日本国内全 12 地域において大きな差はないことが明らかとなった。

#### $^{90}\text{Sr}$ による被ばく線量評価

$^{90}\text{Sr}$  摂取にともなう成人の年実効線量は本 TDS で得られた  $^{90}\text{Sr}$  の 1 日摂取量と線量換算係数 (線量換算係数は  $2.8 \times 10^{-5} \text{ mSv/Bq}$ ) を適用して算出した。

平成 16, 17, 18 年度 3 年間ににおける本 TDS による国内 12 地域における  $^{90}\text{Sr}$  の年実効線量の結果はそれぞれ年度順に,  $0.21 \sim 0.46 \mu\text{Sv/year}$  (札幌市:  $0.21$ , 千葉市:  $0.46$ , 名古屋市:  $0.46$ , 那覇市:  $0.35 \mu\text{Sv/year}$ ),  $0.36 \sim 0.49 \mu\text{Sv/year}$  (仙台市:  $0.36$ , さいたま市:  $0.41$ , 神戸市:  $0.49$ , 福岡市:  $0.41 \mu\text{Sv/year}$ ),  $0.28 \sim 0.61 \mu\text{Sv/year}$  (東京都:  $0.32$ , 長野市:  $0.50$ , 金沢市:  $0.28$ , 奈良市:  $0.61 \mu\text{Sv/year}$ ) であった。国内 12 地域での  $^{90}\text{Sr}$  の年実効線量は  $0.21 \sim 0.61 \mu\text{Sv/year}$  の

範囲で平均値±標準偏差は  $0.41 \pm 0.11 \mu\text{Sv/year}$  (C.V.=26.8%) と算定された。この線量推定値は国連科学委員会 2000 年報告 (UNSCEAR 2000) の  $0.56 \mu\text{Sv/year}$  と比較的良い一致を示している。

#### $^{238}\text{U}$ による被ばく線量評価

$^{238}\text{U}$  (線量換算係数は  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mSv/Bq}$ ) の成人に対する年実効線量の算出については,  $^{90}\text{Sr}$  の場合と同様な評価法に従った。

平成 16, 17, 18 年度 3 年間ににおける本 TDS による国内 12 地域における  $^{238}\text{U}$  の年実効線量の結果はそれぞれ年度順に,  $0.11 \sim 0.38 \mu\text{Sv/year}$  (札幌市:  $0.11$ , 千葉市:  $0.38$ , 名古屋市:  $0.19$ , 那覇市:  $0.25 \mu\text{Sv/year}$ ),  $0.11 \sim 0.25 \mu\text{Sv/year}$  (仙台市:  $0.24$ , さいたま市:  $0.11$ , 神戸市:  $0.25$ , 福岡市:  $0.12 \mu\text{Sv/year}$ ),  $0.16 \sim 0.31 \mu\text{Sv/year}$  (東京都:  $0.23$ , 長野市:  $0.19$ , 金沢市:  $0.16$ , 奈良市:  $0.31 \mu\text{Sv/year}$ ) であった。国内 12 地域での  $^{90}\text{Sr}$  の年実効線量は  $0.11 \sim 0.38 \mu\text{Sv/year}$  の範囲で平均値±標準偏差は  $0.21 \pm 0.082 \mu\text{Sv/year}$  (C.V.=39.0%) と算定された。

本 TDS で得られた 12 地域における  $^{238}\text{U}$  の年実効線量の推定値は, UNSCEAR 2000 の  $0.14 \sim 0.30 \mu\text{Sv/year}$  あるいは (財) 日本分析センターの日本国内調査による日常食の平均値  $0.22 \mu\text{Sv/year}$  ( $0.09 \sim 0.46 \mu\text{Sv/year}$ ) と同程度にあることが評価された。

#### 線量評価総括

本 TDS で用いた年実効線量 ( $\mu\text{Sv/year}$ ) の評価法は, 原子力関連施設等周辺環境放射能モニタリングで一般的に用いられている比較的簡便な方法を適用したものである。放射性核種個別の評価では  $^{40}\text{K}$  による被ばく寄与が一番大きいことがあらためて確認された。

今回の TDS では、線量へ換算するためのパラメータの一つである 1 日摂取量(mBq/day)は、定量が不可能であった場合の検出下限値もデータとして採用したことから過大な評価が与えられることとなる。しかしながら、このことを考慮した上でも本 TDS で検討した被ばく線量は、一般公衆の線量限度である 1 mSv/year (ICRP 1990 年勧告)あるいは自然放射性核種の食品摂取に伴い成人が受ける年平均実効線量 0.29 mSv/year (UNSCEAR 2000) に比較して十分に小さい数値であることが評価された。

#### 4. まとめ

食品中の放射性核種の摂取量調査研究(トータルダイエツトスタヂィ;TDS)は平成 16, 17, 18 年度に日本国内全 12 地域(北海道:札幌市, 東北:仙台市, 関東 I :さいたま市, 東京都渋谷区, 千葉市, 関東 II :長野市, 北陸:金沢市, 東海:名古屋市, 近畿 I :神戸市, 近畿 II :奈良市, 北九州:福岡市, 南九州:那覇市)で実施した。その結果, 対象とした放射性核種の 1 日摂取量は小さく, 成人の被ばく線量(年実効線量)への寄与は小さいことが評価された。わが国では, 食品中の有害物質の中でも放射性核種の摂取量とその暴露評価に関する知見は限られている。したがって, 平成 16 年度より引き続き TDS を実施したことにより, 過去の大気圏内核爆発実験やチェルノブイリ原子力発電所事故等に由来する人工放射性核種(放射性 Cs および  $^{90}\text{Sr}$ )をはじめとして, 天然の  $\gamma$  線放出核種や原子力関連分野等で使用されている U ( $^{238}\text{U}$ ) など多種にわたる放射性核種について 1 日摂取量ならびに被ばく線量に関して一定の科学的評

価が可能となった。このことは放射線緊急時等を含めた食品の安全・安心確保, 健康危機管理などの政策的対応に対して一つの基礎資料としての活用が見込まれる。

謝辞: 本研究を実施するにあたり放射性核種の分析にご協力をいただいた(財)日本分析センターに謝意を表します。



## 必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究

研究協力者

斎藤博士（国立相模原病院 臨床研究センター）

長岡（浜野）恵（国立医薬品食品衛生研究所 食品部）

### A. 研究目的

本研究は、必須アミノ酸である L-トリプトファン製品の摂取により発生した好酸球増多筋肉痛症(EMS, eosinophilia-myalgia syndrome) ならびにアニリンで変性されたナタネ油の摂取により発生した有毒油症(TOS, toxic oil syndrome)の原因や症状についての文献調査を実施し、それにより、国民の安全な食生活に寄与することを目的としている。前年度の報告書以降に発表された論文を検索し、該当した7報を基に EMS および TOS 研究の現状を概観し、現時点における結論を演繹した。

### B. 研究方法

2003～2004 年度の間に発表された EMS および TOS に関する論文を、データベースとして MEDLINE および STN を用いて検索した結果、8報に到達することができた。しかし、国内には所蔵がないスペイン語雑誌の論文で且つ英文要旨から重要とは思われなかった論文については、本報告書には含めなかった。そのため、7報について内容をまとめることにした。

### C. 研究結果および考察

#### 1.EMS

5-Hydroxy-L-tryptophan (5-HTP) は

L-tryptophan の代替品として、うつ病改善、線維筋肉痛症の鎮痛作用、さらに不眠、頭痛などの不定愁訴緩和剤として使用されている。本製品摂取と 28 歳のカナダ人女性に発症した EMS 様疾患発生との関連は現在否定的であり、突発的に自然発生した好酸球性筋膜炎であったとの結論が出ていることから、20 年間にわたり、疾患発生例は一例も無かったことになる。Das らはこれらを踏まえ、次の 7 項目を挙げて 5-HTP の安全性に問題はないとしている。(1)現時点までに検討された市販 5-HTP 製品の全てについて、EMS 発生に関連する L-Trp の毒作用に繋がるような不純物は検出されていない。(2)5-HTP を給餌したモデル動物に副作用は発生していない。(3)市販品に混入していると信じられている“peak X”の存在量は極端に微量であり、病因とするには非科学的過ぎる。(4)5-HTP の酸化物、tryptophan-4,5-dione が同定され、peak X と定性的な関連が指摘されているものの、これら分子は不安定であり、店頭販売されている製品に存在しているとは思えない。(5)5-HTP 製品の分析条件下で一過性に強力な酸化的变化が起こり、tryptophan-4,5-dione ならびに tryptophan-4,5-diol が生成する可能性があるが、artifact と言えるほどの極微量である。(6)有機的不純物として検出可能な一日当たりの摂取閾値は通常 0.1% および 1 mg とされるが、5-HTP 中の不純物の量はこれよりはるかに少ない。(7)市販されている 5-HTP に対する“EMS 関連”ならびに“強皮症様”等の用語の使用は消費者への誤解を招く<sup>1)</sup>。

#### 2.TOS

有毒油摂取に伴う TOS 発症へのリスクフ

ァクターに遺伝的要因があることは明らかである。特異なタンパクの解析は、腎および肝不全、栄養失調、癌、AIDS、糖尿病、心疾患ならびに神経疾患等で既に検討されており、それが同定されれば、プロテオミックス技法により、生体が異物、毒物に暴露されたかどうかのモニタリングにおいてバイオマーカーライブラリーを供給したり、免疫学的なスクリーニングを可能にすることができる。血清中に豊富に存在するアルブミンはマイナータンパク解析時の大きな障害となるために、非イオン性還元剤やゲルへのチオ尿素の添加により88%迄除去した上で解析している。毒性油を摂取したTOS患者ならびに非発症者の当該処理された血清を二次元電気泳動で分離した後、各スポットを回収してレーザー飛行時間型質量分析に供した。35種類のタンパクがTOS患者血清中で3倍以上underexpressもしくはoverexpressしていることを見出している。これらタンパクをデータベース検索した結果、多数のハプトグロビン同族体であることが判明し、TOS発症と関連すると思われる特徴的表現型を持っていた。ハプトグロビンの表現型は以前から生物学的、臨床的に重要な有意性を持つとされ、多くの疾患に対してのリスクファクターであろうとしている<sup>2)</sup>。

AP-1は細胞増殖、分化、炎症、アポトーシスや免疫反応に関わり、毒性油等の暴露により即時に活性化される遺伝子を統括する転写因子の一つである。AP-1は*jun/fos* dimmer familyから構成され、*c-fos*は最も良く研究されている遺伝子である。その構造上の類似性からPAPエステルは吸収されリン脂質同様の経路で代謝されることが判っているので、その代謝産物がAP-1を含む異なる転写因子

の調節に関わっている可能性がある。とりわけ、フォスホリパーゼD活性は*c-fos*活性化に関与していることが明らかなので、ヒト肺由来線維芽細胞における*c-fos*の誘導への効果が調べられた。PAPエステルは迅速かつ濃度依存的に*c-fos*発現を誘導し、この効果はブタノール、プロプラノールで阻害されることから、フォスホリパーゼDの関与が強く示唆された。この知見により、AP-1の様なある種の転写因子の脱統制化がTOSの病態形成に寄与するとしている<sup>3)</sup>。

ラセミ体のPAPジオレイルエステルをヒトすい臓リパーゼ(hPL)と培養することで(S)型光学異性体が優先的に生成してくるが、C-2位がオレイル基のモノエステルが生成してくる。これらは不安定であり、hPLのインターベンション無しにC-1位にアシル基を持つレジオアイソマー(位置選択的(優先的)異性体)と平衡になる。結局、後者のアイソマーとhPLとの培養ではPAP光学異性体の生成が起こり(S)型が優先的になる。これらの結果は、摂取されたPAPエステルがhPLの基質になり、肝臓やすい臓で生体内変換される際に、光学異性体的に偏りが起きているためであろうとしている<sup>4)</sup>。

TOSが発生した当時から原因物質究明や病態解析に関わって来たTerraciniは、実験的に再構成した油、事故関連油およびアニリン誘導体のいずれを用いても、モデル動物に対してTOSを再現できて初めて起因物質であると言えるが、残念なことに、これまでのところ如何なる動物種においても、自然もしくは実験的にTOSに相当する疾患を惹起したという報告は皆無であるとして、疫学研究の困難さを述べている<sup>5)</sup>。

幼年期に TOS 既往を持つ 31 歳の女性が、出産後 4 週目にして左主冠状動脈解離を突発的に起こし、重症心筋梗塞、左心室機能障害および緊急外科的血行再建術を実施するも改善を見ない心臓性ショックを来とし、一時的左心室サポートならびに心移植が必要であったという極めて希なケースが報じられ、病因ならびに治療結果が紹介されている<sup>6)</sup>。

TOS や希少疾患に対する生物医学的研究を行うに当たっての倫理的見解が報告されている。研究に使用される材料を二次的に使用する場合、Carlos III 研究所倫理委員会で採択された対処法に拠れば、二次使用の倫理的確性の議論が先決である。その後、プロスペクティブな研究を希望する研究者は参加者から、(1)材料の二次使用があるか、そしてある場合には(2)二次使用は研究のタイプによることに関して、インフォームドコンセントを文書で採るべきであるとしている<sup>7)</sup>。

#### D. 結論

20 年の長きに亘る使用の間、副作用としての疾患の発生例が皆無であったにもかかわらず、安全性への危惧が払拭されなかった 5-HTP 製品に対する 7 項目挙げての Das らの発言は支持されるのではないか。事故油のマーカ―不純物である PAP エステルが、フォスホオリパーゼ D の作用を経由して *c-fos* 発現を亢進させるという知見は興味深い。毒物を含む刺激で即時に活性化され、細胞増殖、炎症、免疫反応を統括制御する転写因子の一つである AP-1 活性の修飾が起きているなら、TOS の病因や病態の一部を説明できる可能性がある。TOS 発症におけるこれら誘導期のイベントは、数多くの血清ハプトグロビン発現

の特徴的变化に反映されているかもしれない。最終的な結論はヒトを含むモデル動物での再現を待たねばならないが、この操作が極めて困難であることもまた事実である。

#### E. 文献

1. Das. YT, Bagchi. M, Bagchi. D, Preuss. HG “Safety of 5-hydroxy-L-tryptophan” Toxicology Letters 150; 111-122 (2004)
2. Quero. C, Colome. N, Prieto. MR, Carrascal. M, Posada. M, Gelpi. E, Abian. J “Determination of protein markers in human serum: Analysis of protein expression in toxic oil syndrome studies” Proteomics 4;303-315 (2004)
3. Serrano-Mollar. A, Fernandez-Zabalegui. L, Bulbena. O, Gelpi. E, Closa. D “Induction of *c-fos* messenger RNA by 3-(*N*-phenylamino)-1,2-propanediol esters, compounds related to Toxic Oil Syndrome” Chemico-Biological Interactions 149 ;117-123 (2004)
4. Morato. A, Martinez-Cabot. A, Escabros. J, Bujons. J, Messeguer. A “Studies on Toxic Oil Syndrome: Stereoselective hydrolysis of 3-(phenylamino) propane-1, 2-diol esters by human pancreatic lipase” Chemical Research Toxicol 17;889-895 (2004)
5. Terracini. B “The limits of

epidemiology and the Spanish Toxic Oil Syndrome” *Int J Epidemiol* 33(3);443-444 (2004)

6. Hinojal. YC, Di Stefano. S, Martinez. G, de la Fuente. L, Casquero. E, Gualis. J “Spontaneous coronary dissection during postpartum: etiology and controversies in management” *Ital Heart J* 5(7);563-565 (2004)
7. Martin-Arribas. MC, Posada. M, Terracini. B, Carballo. F, Abaitua. I “Review of ethical aspects in biomedical research. The experience of the Ethics Committee of the Center for Toxic Oil Syndrome and Rare Diseases [CISATER]” *Gac Sanit* 17(6); 512-514 (2004)

## カビ毒同時試験法開発と分布調査研究

### A. 研究目的

Fusarium 属菌が産生する主要なマイコトキシン<sup>1</sup>の一種であるトリコテセンマイコトキシンは、炭素 15 個を基本骨格とする 3 環状のセスキテルペノイドの一種であり、C-12, 13 位のエポキシ環はトリコテセンの毒性発現に必須の部分構造である。トリコテセンは化学構造の面から 8 位カルボニル基を欠くグループを type A, これを持つ type B, 12, 13 位の他に 7, 8 位にエポキシ基を持つ type C, 4, 5 位のマクロライド環を有する type D に分類される。このような母核修飾の多様性はトリコテセンの毒性（生物活性）の強さやその選択性に大きく影響を与える。

食品汚染については、type B のデオキシニバレノール (DON), ニバレノール (NIV) 及びそのアセチル体の報告が多く、type A の T-2 トキシン (T2), HT-2 トキシン (HT2) の汚染報告もある。また、複数のマイコトキシンによる汚染もしばしば報告され、ヒト、家畜への健康被害が懸念されている。したがって、暴露評価及び複合汚染実態を把握するための同時分析法の開発が必要となる。

そこで本研究では、DON, NIV, フザレノン X (FX), 3-アセチルデオキシニバレノール (3ADON), T2 及び HT2 の 6 種類のトリコテセンマイコトキシンとそれらとの複合汚染の報告のあるゼアラレノン (ZEA) を加えた 7 種類のマイコトキシンについて多機能固相抽出カラムを用いた同時精製法及び LCMS を用いた同時分析法の検討を目的とした。

### B. 研究方法

#### 1. 試薬および機器

小麦玄麦は 2003 に収穫されたもので、7 種のマイコトキシンが検出限界以下であることが確かめられたものを使用した。7 種のマイコトキシン標準品はシグマ社製を用いた。前処理として使用した多機能固相抽出カラムは、Multi Sep #226 Romer 社製を用いた。LC/MS 分析に用いた試薬はすべて HPLC グレードを使用した。

LCMS 機器として

LC : Shimadzu LC-2010CHT

MS : Shimadzu LCMS-2010A

を用いた。

#### 2. LCMS 条件の検討

7 種のマイコトキシンの標準品を用いて、LCMS での定量分析に適したイオン化条件の検討を行った。

イオン化条件としては次の 3 条件を比較、検討した。

##### (1) エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

a) プローブ電圧 : 4.5 V

b) プローブ温度 : 0 °C

c) ネブライザーガス : 1.5 L/min

d) 乾燥ガス : 0.1 MPa

e) CDL 電圧 : 5 V

f) CDL 温度 : 250 °C

g) ブロックヒーター温度 : 200 °C

h) Q-Array DC : 40 V

i) Q-Array RF : 150 V

##### (2) 大気圧化学イオン化 (APCI) 法

a) プローブ電圧 : 4.5 V

b) プローブ温度 : 400 °C

c) ネブライザーガス : 2.5 L/min

d) 乾燥ガス : 0.02 MPa

e) CDL 電圧 : 5 V

- f) CDL 温度 : 250 °C
- g) ブロックヒーター温度 : 200 °C
- h) Q-Array DC : 40 V
- i) Q-Array RF : 150 V
- (3) 大気圧光イオン化 (APPI) 法
  - a) プローブ電圧 : 0 V
  - b) プローブ温度 : 200 °C
  - c) ネブライザーガス : 2.5 L/min
  - d) 乾燥ガス : 0 MPa
  - e) CDL 電圧 : 5 V
  - f) CDL 温度 : 150 °C
  - g) ブロックヒーター温度 : 150 °C
  - h) Q-Array DC : 5 V
  - i) Q-Array RF : 150 V
  - j) ドーパント : 10 μl/min (アセトンを使用)

### 3. HPLC の条件

上記に述べたイオン化の3条件とも以下の条件で行った。

カラム : Shimadzu Shim-Pack VP-ODS (150 mm × 2 mm)

移動相 : A ; メタノール

B ; 5 mM 酢酸アンモニウム

10 % A/B - (5 min) - 10 % A/B - (15 min) -  
100 % A/B - (10 min) - 100 % A/B - (30 min) -  
10 % A/B

流速 : 0.1 ml/min

カラムオープン温度 : 40 °C

注入量 : 10 μl

### 3. 多機能固相抽出カラムを用いた同時精製法の検討

7種のマイコトキシンの標準品および小麦粉末に標準溶液を添加した試料を用いて、多機能固相抽出カラムによる精製効率の検討を行った。

まず、マトリックスのない状態での多機能固相抽出カラムにおける7種のマイコトキシンの溶出パターンを検討するために、窒素気流で濃縮乾固した7種のマイコトキシン標準品にアセトニトリル-水 (85:15) 40 ml を加え、30分間振とう抽出した。振とう抽出後、抽出液を遠心処理し、上清を多機能固相抽出カラムに負荷した。カラムから流出してくる溶液を1 ml ずつフラクションに分け9 ml まで分取し、各フラクションを窒素気流で濃縮乾固した。乾固後、各フラクションを5 mM 酢酸アンモニウム 1 ml で溶解し、LCMS 測定を行った。

つぎにマトリックス存在下での7種のマイコトキシンの溶出パターンを検討するために、粉碎した非汚染小麦粉末試料 10.0 g に 1 μg/ml 濃度の7種のマイコトキシン混合標準溶液を1 ml 添加し1時間放置した。その後アセトニトリル-水 (85:15) 40 ml を加え、30分間振とう抽出し、以後の操作方法は7種のマイコトキシン標準品のみを精製した上述の方法と同様に行った。

なおLCMS 測定は、Bの1項において最適化されたイオン化条件及びHPLC 条件により測定を行った。

## C. 研究結果および考察

### 1. LCMS 条件の検討

#### (1) ESI 法

フルスキャン分析の結果より、NIV 371(-), DON 355(-), FX 413(-), 3ADON 397(-), HT2 483(-), T2 484(+), ZEA 317(-)をモニタリングイオンとすることとした。

検量線は7種のトキシインいずれでも5 ng/ml 以上の濃度で直線性 (相関係数 0.99 以上) を

示し、定量限界 (S/N 比 10) 及び検出限界 (S/N 比 3) はそれぞれ NIV 0.79 ng/ml, 0.24 ng/ml, DON 2.84 ng/ml, 0.85 ng/ml, FX 2.55 ng/ml, 0.77 ng/ml, 3ADON 0.32 ng/ml, 0.10 ng/ml, HT2 2.16 ng/ml, 1.35 ng/ml, T2 4.50 ng/ml, 0.65 ng/ml, ZEA 0.56 ng/ml, 0.17 ng/ml であった。

### (2) APCI 法

フルスキャン分析の結果より、NIV 371(-), DON 355(-), FX 413(-), 3ADON 339(+), HT2 483(-), T2 484(+), ZEA 317(-)をモニタリングイオンとすることとした。

検量線は7種のトキシシンいずれでも 3 ng/ml 以上の濃度で直線性 (相関係数 0.99 以上) を示し、定量限界及び検出限界はそれぞれ NIV 0.84 ng/ml, 0.25 ng/ml, DON 1.50 ng/ml, 0.45 ng/ml, FX 2.11 ng/ml, 0.63 ng/ml, 3ADON 2.78 ng/ml, 0.83 ng/ml, HT2 2.29 ng/ml, 0.50 ng/ml, T2 1.67 ng/ml, 0.68 ng/ml, ZEA 1.43 ng/ml, 0.43 ng/ml であった。

### (3) APPI 法

フルスキャン分析の結果より、NIV 371(-), DON 355(-), FX 413(-), 3ADON 397(-), HT2 483(-), T2 484(+), ZEA 317(-)をモニタリングイオンとすることとした。

検量線は7種のトキシシンいずれでも 1 ng/ml 以上の濃度で直線性 (相関係数 0.99 以上) を示し、定量限界及び検出限界はそれぞれ NIV 0.63 ng/ml, 0.18 ng/ml, DON 0.83 ng/ml, 0.25 ng/ml, FX 2.58 ng/ml, 0.77 ng/ml, 3ADON 0.70 ng/ml, 0.21 ng/ml, HT2 9.71 ng/ml, 2.91 ng/ml, T2 1.45 ng/ml, 0.43 ng/ml, ZEA 0.46 ng/ml, 0.13 ng/ml であった。

以上の結果から、トキシシンにより最適な感度を得られるイオン化法は異なる事がわかった。しかし、比較的汚染報告の多い NIV, DON,

T-2, ZEA では APPI 法での検出限界が ESI 法, APCI 法よりも感度が良好と考え、本研究では、APPI 法で測定することとした。

### 2. 多機能固相抽出カラムを用いた同時精製法の検討

7 種のマイコトキシシン標準溶液のみをカラムに負荷した結果、NIV 以外の 6 種のトキシシンはカラムからの溶出が 4 ml 以降で回収率が 80%以上に達し、満足できる値が得られたが、NIV はカラムからの溶出が 7 ml 以降で回収率が 80%に達し、他のトキシシンより遅れて溶出してくることがわかった。

次に、7 種のマイコトキシシン添加小麦試料抽出溶液をカラムに負荷し、試料マトリックス非存在下の標準溶液で定量を行った結果、値のばらつきが大きくトキシシンによっては 140%を超える値を示した。そこで本研究で用いた小麦試料をトキシシンを添加せずに抽出、精製し、7 種のマイコトキシシン混合標準品を加えて作成したマトリックス混合標準溶液を用いて、定量を行ったところ、カラムからの溶出が 4 ml 以降において 7 種のトキシシンで 80%以上の妥当な回収率が得られた。また標準溶液のみを負荷した際に見られた NIV の溶出の遅れも添加小麦試料抽出溶液では軽減された。この結果から、試料マトリックスがトキシシンの溶出に影響することが考えられる。

トータルイオンクロマトグラムでは、カラムからの溶出が 1 ml の分画では、NIV のピークがほとんど観察できないが、4 ml の分画では観察できた。また 9 ml の分画になるとベースラインの乱れが大きくなり、夾雑物の影響が大きくなったことが示された。さらに、各トキシシンのクロマトグラムから、4 ml の分画

ではいずれのトキシンも夾雑物の影響はほとんど見られないが、9 ml の分画では、夾雑物の影響が特に FX, 3ADON, HT2 で見られることがわかった。このことから、カラムからの溶出が遅くなるほど夾雑物の影響を受けやすいことが考えられる。

#### D. 結論

7 種類のマイコトキシンについて多機能固相抽出カラムを用いた同時精製法及び LCMS を用いた同時分析法の検討を行った結果、LCMS の測定条件の検討においては3種のイオン化法のいずれにおいても7種全てのトキシンが測定可能であることが示された。しかし、各々のトキシンの検出感度はイオン化法により差異が認められ、比較的汚染報告の多い NIV, DON, T2 及び ZEA では、APPI 法における感度が良好であった。多機能固相抽出カラムを用いた同時精製法の検討では、NIV の溶出が他のトキシンに比べやや遅かったが、カラムからの溶出が 4 ml 以降で7種のトキシンのいずれでも回収率は 80 % 以上であり、同時精製に適用可能であった。

また、試料マトリックスを混合していない標準溶液で定量した場合よりも、試料マトリックス混合標準溶液で定量した場合の方が、より安定した値が得られることが明らかになった。

以上の結果から、本研究で用いた7種のト

キシンにおいて、多機能固相抽出カラム MulutiSep #226 で精製し、LCMS 測定を行う方法の適用が可能であることが示された。

#### E. 研究発表

##### 1. 論文発表

1) Sugita-Konishi, Y. and Kumagai, S., Toxicity of mycotoxins related with head blight diseases in wheat and establishment of provisional standard for tolerable level of DON in wheat. *Mycotoxins*, 55, 49-53. (2005)

2) Poapolathep A, Sugita-Konishi Y, Phitsanu T, Doi K, Kumagai S. Placental and milk transmission of trichothecene mycotoxins, nivalenol and fusarenon-X, in mice. *Toxicon*. 44:111-113. (2004)

3) 小西良子 パツリンの試験法 食品衛生研究 54 P11-16 (2004)

4) 小西 良子, 高鳥 浩介, 田中 敏嗣, 杉浦義紹, 中島 正博, 田中 健治, 熊谷 進市販 ELISA キットによる玄麦中デオキシニバレノールの迅速簡易スクリーニング法の評価, 食品衛生学会誌 45, 156-160 (2004)

##### 2. 学会発表

1) 田中宏輝, 小西良子, 高鳥浩介, 田中敏嗣, 杉浦義紹「LCMS によるトリコテセンマイコトキシン同時分析法の検討」

日本食品衛生学会第 88 回学術講演会(2004)



## 研究成果の刊行に関する一覧表

## 研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Sugita-Konishi, Y. and Kumagai, S.	Toxicity of mycotoxins related with head blight diseases in wheat and establishment of provisional standard for tolerable level of DON in wheat.	Mycotoxins	55	49-53	2005
Poapolathep A, Sugita-Konishi Y, Phitsanu T, Doi K, and Kumagai S.	Placental and milk transmission of trichothecene mycotoxins, nivalenol and fusarenon-X, in mice	Toxicon	44	111-113	2004
小西良子	パツリンの試験法	食品衛生研究	54	11-16	2004
小西良子、高鳥浩介、田中敏嗣、杉浦義紹、中島正博、田中健治、熊谷進	市販ELISAキットによる玄麦中デオキシニバレノールの迅速簡易スクリーニング法の評価	食品衛生学会誌	45	156-160	2004
杉山英男、寺田宙、平田明日美、櫻井かさね、宮田昌弘、後藤成生	諸外国産輸入食品の放射能(2000年-2003年)	RADIOISOTOPES	53	307-315	2004
H. Sugiyama, H. Terada, M. Takahashi, I. Iijima, K. Isomura	Contents and daily intakes of gamma-ray emitting nuclides, <sup>90</sup> Sr, and <sup>238</sup> U using market-basket studies in Japan	J. Health Sci	53	107-118	2007

## 研究成果の刊行物・別刷

# パツリン試験法について

Test Method of Patulin

国立医薬品食品衛生研究所  
衛生微生物部

小西良子

Division of Microbiology  
National Institute of Health Sciences

Yoshiko KONISHI

## I はじめに

食品衛生法第7条第1項の規定に基づき、食品、添加物等の規格基準の一部を改正に伴い、りんごジュースおよび原料用りんご果汁にかかわるパツリンに関する試験法が設定され、平成16年6月1日から適応することとなった。ここでは、この試験法を紹介するとともに試験を行う上での留意点および確認試験法として行われる高速液体クロマトグラフ・質量分析法およびガスクロマトグラフ・質量分析法に関しても実例を挙げながら紹介する。

## II 試験法 定性・定量分析法

### 1 機器および装置

- (1) 共栓付きガラス遠心管(30 ml 容)
- (2) ホールピペットおよびそれに類するもの
- (3) 濃縮装置(ロータリーエバポレーターおよび窒素吹き付け装置等)

- (4) 0.45  $\mu\text{m}$  フィルター(水系)
- (5) 高速液体クロマトグラフィーシステム：ポンプ、注入システム、UV 検出器、カラム恒温槽、記録計
- (6) HPLC 用 ODS カラム(4.6 mm id.  $\times$  150 ~ 250 mm, 粒径 3 ~ 5  $\mu\text{m}$ )
- (7) 10 ml 容スピッツガラス遠心管またはそれと同等のもの
- (8) 試験管ミキサー(ボルテックス等)・超音波装置またはこれと同等のもの
- (9) ナス型フラスコまたは同等なもの

### 2 試薬および試薬

- (1) アセトニトリル(LC グレードまたは同等のもの)
- (2) 蒸留水(LC グレードまたは同等のもの)
- (3) 1.5% 炭酸ナトリウム溶液
- (4) 硫酸ナトリウム(特級)
- (5) 抽出溶媒——酢酸エチル(LC グレードまたは同等のもの)