

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：82601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18914

研究課題名(和文)食品に含まれるト / 線放出核種の分析と哺乳動物における体内動態の解析

研究課題名(英文) Analysis of the alpha- or beta-emitters in foods and the biokinetics of the emitter in mammals.

研究代表者

曽我 慶介 (SOGA, KEISUKE)

国立医薬品食品衛生研究所・生化学部・研究員

研究者番号：50746336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：情報の乏しい線または線放出核種の食品の実態調査のために、食品中の分析法の検討を行った。線放出核種トリチウムに関して、様々な食品モデルを用いた分析法検討を行い、トルエン共沸蒸留で自由水を単離し、液体シンチレーション法で測定する手法が、回収率・感度・精度・簡便性に関して有効なことを示した。線放出核種ポロニウム210に関して同様の検討を行い、多くの食品種の試料調製法として直接ステンレス板電着法が有効なことが示唆された。また、これら分析法を用いて実態調査を行ったところ、ポロニウム210では一部の魚で放射能を検出したが、トリチウムに関しては全て検出限界値未満であった。

研究成果の概要(英文)：We explored the analytical method for beta-emitter, tritium and alpha emitter, polonium-210 using many kinds of foods in order to survey foods. Developed a method for tritium which includes a liquid scintillation counting and azeotropic distillation was practical and useful for safety assessment of foods, considering its good recovery, sensitivity, precision and simplicity. For polonium-210, we showed that the direct stainless disc electrodeposition method was practical for preparing samples in most foods. In addition, we examined the level of tritium or polonium-210 on the Japanese market. No tritium radioactivity was detected in analyzed foods, whereas polonium-210 radioactivity was detected in some foods such as fishes.

研究分野：生化学

キーワード：放射線 食品 自由水 液体シンチレーション 線スペクトロメトリー トリチウム トルエン共沸
蒸留 ポロニウム

1. 研究開始当初の背景

福島原発の事故により環境中に飛散した放射性セシウムなどのγ線放出核種の食品の汚染状況等は詳細に分析されており、公開データも多いが、一方で、その他のα線またはβ線放出核種による食品汚染や安全性については情報が乏しい。α線/β線放出核種は外部被ばくよりも、食品として経口摂取した場合の内部被ばくが大きく懸念され、食品の安全性を考慮する場合は重要になる。α線やβ線はγ線と異なり、透過力が低いため、試料中の放射能を測定するには適切な試料の前処理が必要である。しかし、食品マトリクスはその組成が多様なため全ての食品に適し、かつ簡便な方法を構築することが重要な課題として挙げられた。

2. 研究の目的

本研究では、γ線を放出しないαまたはβ線放出核種の実態調査に寄与するために、以下の項目を行うこととした。①食品に含まれるに含まれるβ線放出核種トリチウムとα線放出天然核種ポロニウム210の分析法を構築、②食品の放射能データからヒトの被ばく量推定、③ポロニウム210を摂取した哺乳動物の体内動態の調査・解析を順次行い、生体影響評価のための基礎的知見の集積を目指す。

3. 研究の方法

(1) 試料

流通食品はスーパーマーケット等で購入した。混合試料は米類、雑穀類、砂糖・菓子類、豆類、果実類、有色野菜類、その他野菜類、魚介類、肉類、乳製品、調味料、嗜好飲料、飲料水に分別して調製した。

(2) 実験方法

①トリチウム

食品中自由水に含まれるトリチウムを測定対象とした。自由水単離法としてトルエン共沸蒸留法を検討した。測定は液体シンチレーション計測法により行った。測定容器は20 mL 低カリガラス容器、20 mL または 100 mL テフロン容器を使用した。液体シンチレータには Ultima Gold LLT (Perkin elmer) を使用した。ブランク試料として、茨城県・高萩の温泉原水から蒸留によって得た蒸留水を使用した。測定には一般液体シンチレーション測定器 (LSC-7200、日立製作所) と低バックグラウンド (BG) 液体シンチレーション測定器 (LBC-LB7、日立製作所) を用いた。測定時間は1~52時間の間で検討した。クエンチングの補正は外部標準チャンネル比法によって行った。測定の性能指数として $FOM = \text{計数効率} (\epsilon) \times \text{供試料体積} (V) / \sqrt{\text{BG 計数率}}$ を用いた。細切した食品生試料 50 g を 500 mL ナスフラスコに量り取り、トルエンで浸してマントルヒーターで加熱することで、共沸温度 85°C で得られる水層部を回収し、測定試料とした。精度の確認はトリチウム添加回収実

験により行い、併行施行により回収率を算出した。

②ポロニウム

食品試料 50 g を乾燥させた後、ポロニウム 209 標準溶液を内部標準物質として添加し、硝酸と過酸化水素水を用いて 120°C で湿式分解することで、ポロニウムを溶出した。化学分離を行う場合はキレート抽出クロマトグラフィィーを行い、ポロニウムを精製した。α線源を調製するために金属板へポロニウムを以下の方法で沈着させた。ステンレス板 (Φ24.5 mm 薄さ 1.0 mm) へ電着する場合、電解分析装置 ANA-2 (東京光電) を用いて 2 時間沈着させた。測定はシリコン半導体検出器 (ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ) によって、真空下で 160000 秒間測定した。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) を使用し、ポロニウム 209 は 4.8 MeV 付近、ポロニウム 210 は 5.3 MeV 付近のスペクトルを計測した。同じ試料形状の放射能既知α線源によって、各検出器の計数効率を算出した。ポロニウムの回収率はポロニウム 209 の回収率によって求めた。

4. 研究成果

(1) トリチウム

本研究では、食品中トリチウム分析を検討するにあたり、環境中のトリチウム汚染の影響を速やかに反映すると考えられる自由水に着目した。液体シンチレーション法の条件検討を行った。容器の検討を行うと、テフロン容器の方が BG 計数率は低かったが、外れ値が高頻度で生じ、特に測定初期でそれは顕著であった (図 1 上)。一方、低カリガラス容器は計数率がテフロン容器の約 2.5 倍であったが、測定開始から 1~52 時間は各時間の

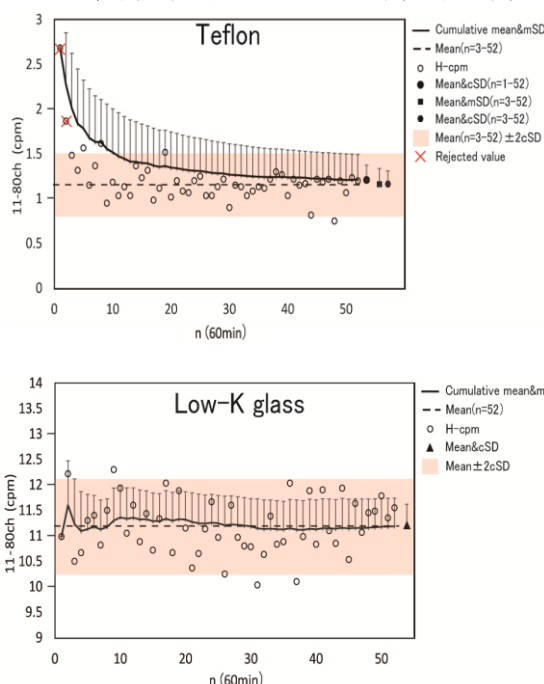


図1 測定開始から 52 時間の毎時 BG 計数率 [cpm] とその累積平均値の推移

計数率は平均値±3×計数誤差の標準偏差(cSD)範囲内であり、バラツキが小さかった(図1下)。以上より、迅速性よりも感度が要求される場合は、テフロン容器を使用し、通常は低カリガラス容器を使うことが実用的と考えられた。試料と液体シンチレータの比率は1:1のときにFOM値が最大となった。トリチウムのエネルギー測定領域はFOMが最大となる領域を各測定器で設定した。食品の安全性評価を考えた場合、10 Bq/Lを検出できる感度があれば、性能が担保されると考えられたことから、各検討結果を踏襲すると、低カリガラス容器で一般測定器でも十分な感度を有していることがわかった。食品の検討では低BG測定器、低カリガラス容器を使用し、BGを48時間、試料を10時間測定することで行った。

様々な食品分類の混合試料からトルエン共沸蒸留によって自由水を単離し、液体シンチレーション測定でトリチウムを分析した。添加回収実験の結果を表1に示した。

Food categories	Recovery (%)	RSD (%)	Water content (%)	Counting efficiency (%)	Number of samples
Rice	77.8±3.5	4.5	58.0±1.0	26.8±0.2	4
Cereal crops	83.7±2.9	3.5	60.1±3.4	26.8±0.1	4
Sweets	45.3±6.3	13.9	16.6±1.5	26.8±0.1	4
Beans	89.5±4.0	4.5	74.8±2.6	26.8±0.1	3
Fruits	88.3±1.1	1.2	82.0±0.9	26.6±0.2	4
Green/yellow vegetables	90.1±3.0	3.3	86.1±2.1	26.7±0.1	4
Other vegetables	88.8±7.2	8.1	87.1±1.9	26.8±0.1	4
Fish	86.6±1.6	1.8	66.5±3.4	26.9±0.1	6
Meat	90.4±4.1	4.5	56.7±1.6	26.9±0.1	6
Milk and milk products	90.0±5.9	6.6	81.5±4.9	26.7±0.1	4
Spices and Flavoring agents	83.3±3.0	3.6	40.6±4.1	26.6±0.1	3
Beverages	94.4±1.6	1.4	92.0±1.1	26.8±0.1	2
Drinking water	95.2±0.6	0.6	95.6±1.7	26.8±0.2	2
Sweets+H2O	79.4±2.4	3.0	43.7±0.6	26.5±0.3	3

表1 各食品種別のトリチウム添加回収実験

トリチウム回収率は自由水含有率の低い菓子類では50%を下回り、相対標準偏差(RSD)は14%を下回った。この原因は添加したトリチウムが酸素、窒素、硫黄に結合している交換可能な有機結合型水素との原子置換により大部分を損失したためと考えられた。そこで、共沸蒸留前に試料に超純水を加え、見かけの自由水含有率を約50%まで高め、同様の試験を行ったところ、回収率が80%、RSDが5%以下と良好な結果が得られた。分析感度は低下するが、自由水含有率の低い食品試料の場合は加水処理が有効と考えられた。以上より、全ての食品分類でトリチウム回収率75%以上、RSDが10%以内と良好であり、多くの食品に適用可能で実用的な手法を確立した(図2)。

確立した手法を用いて一般流通食品を数十種類分析したが、全ての食品でトリチウム放射能が検出限界値以下であったことから、被ばく線量推定は行わなかった。

また、有機結合型トリチウムを考慮し、トルエン共沸蒸留の試料残渣から燃焼試料を得る方法を検討した。300 psigの酸素を充填した迅速燃焼装置(容量1850 mL)を用いて、穀物、菓子、豆、肉、魚類に関して、約5~10 gの試料の燃焼で、点火から約2時間で3~7 mLの燃焼水が得られることがわかった。

食品中³H分析フロー

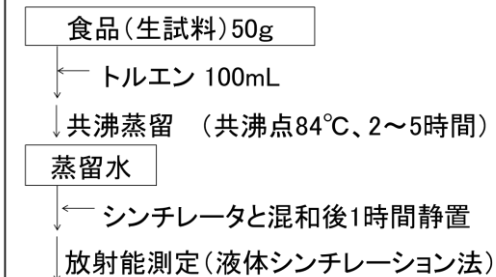


図2 食品中自由水トリチウム分析フロー

今後、これらの得られる燃焼水を用いたトリチウム測定系の検討を行い、精度を確認する必要がある。

(2) ポロニウム

ポロニウム210を含むNIST認証試料を酸分解後、キレート抽出クロマトグラフィーにより化学分離を行い、ステンレス板にポロニウムを電着する方法によって、分析値が認証範囲内にあることを確認した。次に、前処理の簡便化のため、酸分解液を化学分離せず、直接ステンレス板に電着する手法を検討した。様々な食品分類の混合試料を用いて、ポロニウム209の回収率を評価したところ、米類、雑穀類、砂糖・菓子類、果実類、有色野菜類、その他野菜類、乳製品では75%以上と良好な回収率が得られた。豆類、魚類、肉類では回収率はやや低かった。調味料類ではポロニウムのα線は全く検出されなかった。しかし、調味料類は湿式分解後、ポロニウム化学分離として、キレート抽出クロマトグラフィーを行い、同様にステンレス板電着によって試料を調製することで約80%の回収率が得られた。これは塩分などの電解質が金属板への電着を大きく妨害するためと考えられた。以上より、ポロニウム分析時、従来の化学分離は必ずしも必要なく、分析対象によって、コスト、簡便性を考慮した前処理法が選択可能なことが示唆された。本研究ではポロニウム209の回収率を指標に基礎的な分析法の検討を行ってきたが、今後は各食品におけるポロニウム210の分析精度を実験的に明らかにする必要がある。

ポロニウム210の実態調査では、海産物で主にポロニウム210が検出された。とくに内臓を含む「しらす」等では20 Bq/kgを越えるものが複数確認された。魚介類も内臓を含むか筋肉を含むかで値が変動するため、より詳細な調査が必要と考えられた。一方、ブタ等の陸上生物ではレバーでもほとんどポロニウム210は検出されなかった。想定したとおり、同じ食品でも部位によってポロニウム210放射能が異なったことから、今回の調査項目だけでは被ばく線量を推定することは困難であった。今後、さらに調査を継続してデータを蓄積することが必要である。

(3) ポロニウム210の体内動態に関する調

査

Leggett ら (2001) によると、ヒトの体内動態のデータを実験動物の結果から推測することは困難であると考察されている。マウス、ラット、イヌ、ヒヒ、タマリンなどの種の違い、暴露経路や化学形の違いなどによって、データが複雑化している。分析法においても、尿試料の湿式分解の有無で回収率が大きく異なるなどの問題も見られる。結果的に利用可能な情報の大部分の信頼性が低い。基本的には肝臓、脾臓、骨髄などでは生物学的半減期が約7日、皮膚や骨などでは長くても30~50日とされている。また、近年の注目すべきポロニウム210の報告を調査した。Sadi ら (2016) はポロニウム210クエン酸塩をラットに静注した場合、その尿中に排出されるタンパク質アルブミンの量が濃度依存的に減少する現象を報告した。しかし、その他に調べられたタンパク質は特に排出量に変化はなかった。Li らの報告 (2011) では、高または低ドーズのポロニウム210クエン酸塩をラットに静注したところ、4日後各組織に残留するポロニウムの割合にドーズの影響は見られなかった。ヒトに関しては、Kekecom (2011) らがムール貝を食べることで、排出物中のポロニウム210濃度が高まるが、7日後にはほとんどが正常値に戻ると報告した。Bustamante ら (2002) は、ホタテガイを4kg以上摂取すると、実効線量1 mSvに達すると報告している。少しずつ知見が集まりつつあるが、各論文に共通して述べられているのは依然としてポロニウムのヒト体内の動態について不確かで未知な部分が多く、限られた情報を提供するということであった。今後も体内動態に関する研究が必要であると共に、断片的な情報を統合した信頼性の高いデータベースとして構築することが求められている。

<引用文献>

- ① Leggett RW, Eckerman KF. A systemic biokinetic model for polonium. *Sci Total Environ*, 275, (2001) 109-125
- ② Bustamante P, Germain P, Leclerc G, Miramand P. Concentration and distribution of ²¹⁰Po in the tissues of the scallop *Chlamys varia* and the mussel *Mytilus edulis* from the coasts of Charente-Maritime (France). *Mar Pollut Bull*, 44, (2002) 997-1002
- ③ Kelecom A, Gouvea Rde C. Increase of ²¹⁰Po levels in human semen fluid after mussel ingestion. *J Environ Radioact*, 102, (2011) 443-447
- ④ Li C, Sadi B, Wyatt H, Bugden M, Priest N, Wilkinson D, Kramer G. Biokinetics of ²¹⁰Po in rats: excretion via urine and faeces and retention in tissues and organs. *Radiat Prot Dosimetry*, 145, (2011) 395-399
- ⑤ Sadi B, Li C, Ko R, Daka J, Yusuf H, Wyatt H, Surette J, Priest N, Hamada N. A study

on the effect of the internal exposure to ²¹⁰Po on the excretion of urinary proteins in rats. *Radiat Environ Biophys*, 55, (2016) 161-169

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Soga, K., Kamei, T., Hachisuka, A., Nishimaki-Mogami, T. An Analytical Method to Measure Free-Water Tritium in Foods using Azeotropic Distillation. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 57, (2016) 81-88 査読有 DOI:10.3358/shokueishi.57.81
- ② 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, 72-74 (2017) 査読無

〔学会発表〕(計4件)

- ① 曾我慶介, 亀井俊之, 蜂須賀暁子, 最上(西巻)知子. 食品中自由水に含まれるトリチウムの共沸蒸留による分離・分析法. 日本薬学会第136年会, 2016, 3月, 横浜.
- ② 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. 平成28年度放射線安全取扱部会年次大会, 2016, 11月, 鎌倉.
- ③ 曾我慶介, 近藤一成, 蜂須賀暁子. 放射能測定におけるジオメトリーの影響の検証. 日本薬学会第137年会, 2017, 3月, 仙台
- ④ 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. *Health Physics Society 62nd Meeting (国際学会) North Carolina, USA, July 2017.*

〔その他〕(計1件)

- ① 曾我慶介. -分析方法と測定結果-食品中のトリチウム汚染を蒸留により分析. 日本薬学会第136年会(横浜)講演ハイライト, p30 (2016) 査読無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

曾我 慶介 (SOGA, Keisuke)

国立医薬品食品衛生研究所・生化学部・研究員

研究者番号: 50746336