連載総説

Bio-PIXE その理論と応用

第8章 食品学への応用

——食品学における荷電粒子励起X線(PIXE)分析法の応用——[†]

湯川雅枝

放射線医学総合研究所人間環境研究部
263-8555 千葉市稲毛区穴川 4-9-1

Key Words: PIXE analysis, food, total diet, trace element, distribution

1. 緒 言

微量元素の生体影響研究においては、環境からの元素の体内移行や摂取量の把握を欠くことができない。体内摂取の主要な経路は食品であり、食品からの摂取量把握を行うために、各種食品や日常食(total diet)中での元素濃度を測定する必要がある。また、食品中での微量元素のバイオアベイラビリティ(生物学的有効性)、すなわち、腸管吸収の容易さなど生理活性物質としての利用されやすさを調べる必要もある。このためには、微量元素の食品中での存在場所や結合部位が重要になる。

PIXE法は高感度非破壊多元素同時分析法であり、サブミリあるいはミクロンオーダーのビームによるスキャンニングによって、微少な試料表面での元素分布が測定できる方法である。また、PIXE法は軽元素からなる生体マトリックス内の中・重元素分析に適しており、筆者らは、PIXE分析法を生体試料中の微量元素

分布測定に応用してきた。

本稿では、PIXE分析法の食品への応用例を紹介する。

2. 日常食への応用

日常食とは、人が1日に食べる全食品(飲み物も含む)のことで、これにより、蛋白質、脂質、糖質、ミネラル類、ビタミン類、総カロリー等の1日摂取量推定の基礎となるものである。日常食のサンプリングには大きく分けて2種類あり、マーケットバスケット法と陰膳法と呼ばれている。マーケットバスケット法は、米、肉、卵など各食品の平均的1日摂取量に基づいて、マーケットからそれぞれの食品を買い集め、全部をまとめて日常食とする。この場合、それぞれの食品を調理して、まとめる方法を採用する場合が多い。陰膳法は、家庭の調理担当者に依頼して一人分余分に作ってもらい、1日分をまとめて日常食とするもので、間食や、アルコールなどの飲み物、調味料、香辛料などもすべて含むように採取する。このようにして採取された日常食は、平均的な日本人で、約2500g(水分を含む生重量)となる。

日常食による元素摂取量測定については、過去、中性子放射化法や、原子吸光法、ICP法などの元素分析法によって行われてきた¹⁾⁻³⁾。PIXE法による元素分析結果の報告はそれほど

[†] Bio-PIXE, Theory and Applications. Chapter 8. Application to Food Science——Application of Particle Induced X-ray Emission (PIXE) Analysis to Food Science——. Masae YUKAWA : Division of Human Radiation Environment, National Institute of Radiological Sciences, 4-9-1 Anagawa, Inage-ku, Chiba-shi 263-8555, Japan.

多くない。筆者ら⁴⁾の陰膳方式による日常食約100試料についての元素分析結果を表1に示した。これは、地域別の発がん率を調べる目的で行われた疫学調査のために、日本の6地域(青森, 秋田, 新潟, 福岡, 鹿児島, 沖縄)から集められた日常食試料についての結果である。試料総数は、495で、他の栄養素測定に用いられた残りの凍結乾燥粉末約1gずつを用いて測定を行った。PIXE分析に用いた試料量は約10mgであり、錠剤成型器によってミニペレット

とした。

測定結果を中性子放射化分析法と比較したところ、数十から数千ppmの濃度レベルにある元素については、両者の結果は一致したが、もっと微量な元素に関しては、試料供試量の少なさによる試料の不均一性を反映したためか、ばらつきが大きかった。

阿部ら⁵⁾は、病院で給食による微量元素の経口摂取量を調べた。結果を表2に示す。前述の日常食の結果とは、若干の違いがあり、病院食

表1 PIXE分析法と機器的中性子放射化分析法による食事試料中の元素濃度と1日元素摂取量推定値

	C l	K	C a	M n	F e	C u	Z n	N a ^a	M g ^a	A l ^a	B r
平均元素濃度(ppm/dry weight)	19000	6480	1150	9.70	46.1	4.44	24.8	14500	517	33.0	28.0
標準偏差	6150	1850	560	11.70	57.7	4.76	19.4	5430	392	20.1	17.0
中央値(ppm/dry weight)	18800	6080	990	8.05	31.9	3.15	20.6	13900	466	26.1	24.2
1日摂取量 ^b (mg/人/日)	9500	3230	575	4.85	23.1	2.22	12.4	7250	258	19.8	14.0
1日摂取量 ^c (mg/人/日)			495	4.03	16.0	1.58	10.3		233	13.1	12.1
厚生省「国民栄養の現状」H6	8970		580	4.00	12.0	2.00	6.50	5830	250		

^a : 機器的中性子放射化分析法による結果

^b : 平均濃度から計算された摂取量

^c : 濃度の中央値から計算された摂取量

試料数: 103

表2 6元素の1日摂取量 (mg/人/日)

採取月	M n	F e	C u	Z n	B r	S r
1月	8.56	13.1	1.31	10.1	13.2	2.41
2月	8.86	14.6	2.32	11.8	15.6	2.72
3月	7.16	13.6	2.15	12.3	16.3	3.49
4月	11.9	22.1	1.50	12.4	15.6	4.39
5月	10.4	19.5	2.26	10.5	16.8	5.24
6月	5.89	48.0	2.00	9.23	14.8	6.11
7月	5.75	11.7	1.64	8.59	22.7	2.35
8月	8.91	102	1.86	12.3	14.0	5.49
9月	5.49	13.4	3.03	10.3	17.0	1.21
10月	6.33	15.3	1.85	10.6	15.6	1.79
11月	5.63	13.4	2.41	10.3	13.0	2.89
12月	4.71	10.2	1.40	10.6	12.9	2.03
平均	7.46	24.7	1.98	10.8	15.6	3.34
標準偏差	2.23	26.2	0.49	1.22	2.65	1.60
最大値	11.9	102	3.03	12.4	22.7	6.11
最小値	4.71	10.2	1.31	8.59	12.9	1.21

試料数: 各月2試料 計24試料

としてある種のコントロールをされたものであることを示唆しているのかも知れない。

最近、アメリカの NIST が提供している Total Diet の日本版として、国立環境研究所 (NIES)-放射線医学総合研究所 (NIRS, 放医研) 作成の Typical Japanese Diet が国立環境研究所からオープンされた。これは、日本各地 20 か所から陰膳方式で集められた日常食 (1 人の 3 日分) を混合凍結乾燥粉末としたものである。試料の均一性は国立環境研究所において主要元素の測定によって確認された⁶⁾。微量元素濃度の保証値は、22 の研究機関によって測定された結果から導かれた。Na, Mg, K, Ca, Mn, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Ba, U について保証値が、P, Fe, Ni, Rb, I, Pb, Cl, Co, Br, Mo, Cs, Th について参考値が公開されている⁷⁾。日本アイソトープ協会滝沢研究所の二ッ川と岩手医科大学の世良が、PIXE 法を用いて保証値策定に参加した⁸⁾。24 元素の検出を行った結果、K, Ca, Mn, Cu の濃度については、原子吸光分析や放射化分析、ICP 分析のような他の測定法とよく一致した。他の元素では、分析方法における差違が見られ、保証値策定には寄与していない。

日常食のような大量の試料から少量を分取して、元素分析を行う場合、試料の不均一性によって大きな影響を受ける。試料量がほんの微量でよい PIXE 法においてはこの影響は重要である。少量の試料から、多くの元素を比較的短時間で検出できる PIXE 分析法の特徴を考慮すれば、このような試料に適応する場合、どのような元素が含まれているのかを迅速にサーベイすることや、試料の均一性のチェックに威力を発揮するのではないだろうか。

3. モヤシへの応用

大豆は、古来アジアでは肉に変わる蛋白質源として重要視されてきた。良質な植物性蛋白質を始め、カルシウム、鉄など多くのミネラルを含む重要な食品であり、大豆のミネラルについての知見は、栄養学や医学にとって重要である。

大豆モヤシは、大豆の初期成長段階そのものを食用とするものである。生長に必要な栄養をすべて一粒の豆から得ており、大豆中に含まれる元素は、その生理機能を反映して、生長するモヤシ中を移動すると考えられる。さらに生長

図 1 大豆モヤシの分離と試料採取部位

図 2 水耕栽培時間に伴う大豆モヤシ内における元素濃度変化
cotyledon : 子葉, hypocotyl : 胚軸

のエネルギー源であるリン酸が使われるため、大豆中ではリン酸と錯体を形成して固定されていた金属、たとえば、フィチン酸に結合していた Ca や Zn, Fe 等多くの金属の状態が変わってくる。暗所で、一粒の豆から生長する大豆モヤシは、光合成による空中窒素の固定もなく、水分の供給をのぞけば元素移行の閉鎖系である。筆者らは、大豆モヤシ中での元素分布を生長段階ごとに調べることで、元素の移行と生長に関する情報が得られると考えた。1 本の

モヤシを生長段階に応じて、皮、子葉、胚座、胚軸上部、胚軸下部、根、第 1 葉に分けて (図 1)、PIXE 法により元素濃度を調べた。その結果、大豆モヤシ中での元素濃度は部位によって異なり、Ca と Fe は皮と胚座に、K, Cu は子葉と胚軸、Mn と Zn は胚軸で濃度が高いことがわかった。また、図 2 に示すように、生長に伴うモヤシ内での元素の移行は子葉から胚軸、第 1 葉へと向かい、移動速度の速さは、 $K > Zn > Cu > Mn > Fe > Ca$ の順であることが示唆され

た⁹⁾。

4. マテ茶への応用

近年、茶は、含有成分のカテキンの抗酸化作用や、ビタミン、ミネラルなどによって健康食品として注目されている。

マテ茶は、アルゼンチン、ブラジル、パラグアイなどの中南部アメリカ諸国で大変ポピュラーな飲み物で、欧米のコーヒーや紅茶、日本の緑茶のように日常的に飲まれている¹⁰⁾。マテは、緑茶、中国茶、紅茶などの原料であるツバキ科の植物とは異なり、モチノキ科の植物で、常緑の広葉樹である。通常肥料や農薬を使うことなく栽培されていて、牧童などの重労働を行う人々の生野菜代りとして飲まれているようである。筆者らはこの茶葉中の微量元素測定にPIXE法を適用して、ツバキ科の茶葉との比較を行った¹¹⁾。結果を図3、図4に示した。茶葉中では、マテ茶の方が、他の茶よりもCa、Mn、Zn濃度が高いことがわかった。また、お湯に

よる浸出液では、Ca、Mn濃度が高く、生のマテ茶は、ローストしたマテ茶よりもZnが溶出されやすいことが示された。また、マテ茶は他の茶に比べ、糖質を多く含むことも調べられており、これらのことから、マテ茶の栄養価は、他の茶よりも優れていることが明らかとなった。

5. 醤油への応用

醤油は、日本人にとって味噌と並んで重要な調味料である。主原料は、小麦、塩、脱脂大豆であるが、小麦や大豆の多くは輸入され、臭化メチル薫蒸されているものであることが想像される。したがって、国産大豆や小麦を使ったものとは臭素含有量が異なる可能性がある。春山らは、原材料の元素分析を行って、醤油中の臭素の起源を探った¹²⁾。春山らの分析に用いられた醤油に関する限り、表3に示すように、臭素の主な起源は国産の小麦であった。原材料の産地同定に関しては、さらなる検討が必要と思う

図3 茶葉中の元素濃度

Mate1-5: ローストマテ茶, Mate6-9: 生マテ茶, Green-tea: 緑茶, Black-tea: 紅茶, Jasmine: 中国茶

図 4 茶浸出液中の元素濃度

Mate1-5: ローストマテ茶, Mate6-9: 生マテ茶, Green-tea: 緑茶, Black-tea: 紅茶, Jasmine: 中国茶

表 3 醤油および原材料中の元素濃度

試料	重量 (k g)	元素濃度(ppm)			
		F e	C u	Z n	B r
大豆 (アメリカ産)	1600	54.3 (6.0)	9.0 (3.1)	22.0 (4.5)	113.3 (9.8)
小麦 (日本産)	1300	71.3 (5.2)	9.9 (5.6)	33.1 (7.5)	300.8 (7.1)
塩 (日本産)	1363	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	179.3 (14.5)
水	2900	—	—	—	—
アルコール	366	—	—	—	—
絞りかす	900	44.0 (2.5)	17.8 (3.4)	39.9 (4.6)	218.7 (8.5)
醤油	6629	18.2 (1.8)	0.5 (0.3)	5.4 (0.4)	91.0 (1.4)
醤油 (計算値)		21.1 (1.8)	1.7 (1.4)	6.4 (1.9)	93.5 (4.0)

カッコ中は誤差

—: 検出されず

が, この研究で注目すべき点は, 醤油のような液体試料を大気圧 He 中で測定していることである。通常 PIXE 分析は真空チェンバ内に試料を設置することから乾燥する必要があった。その点大気圧 PIXE では, 応用範囲が広がり, 液体試料や生の試料に対応できる。

6. マイクロ PIXE による新展開

放医研では, 1998年, 老朽化したバンデグラフ加速器の更新を行うこととし, PIXE 用に 3本のビームラインを構築した。ビームサイズがサブミリからミリオーダーのノーマル PIXE ラ

イン, ミクロンオーダーのビームによるマイクロ PIXE ライン, 大気圧 He 中で行う気中 PIXE ラインである。

マイクロ PIXE ラインには, 陽子線のマイクロビーム化とスキャンニングおよびデータ処理にオックスフォードマイクロビーム社のシステム Model OM 2000 を導入した。プロトンビームのサイズは, $1\mu\text{m}$ - 2mm 角で, 最大ビーム電流は 50pA , 最大ビーム走査範囲は $2.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ である。試料サイズは $5\text{mm}\phi$ で, ホルダーには 4 個同時装着できる。現在得られたもっとも細いビームサイズは, $0.4 \times 0.6\mu\text{m}$

Cobalt hyperaccumulator *Thlaspi* sp.

Cross section of root

Elemental maps (125 μm)

K

Ca

Co

Co accumulates on surface
of root - ion barrier?

(50 μm)

図5 植物の根の断面における元素マップ
Thlaspi : Co 蓄積植物

である。図5は、放医研に導入した装置を開発したオックスフォード大学のグループによるもので、Coを蓄積する植物の根の断面の元素分布図(元素マップ)である¹³⁾。Kマップによって根の構造が描写されている。また、Coは根の表面に集まっていることが観察された。今後この装置によって、土壌からの植物性食品への元素移行を細胞レベルで調べることが可能になった。

7. ま と め

PIXE分析法の食品試料への応用について紹介した。食品という試料は、比較的入手が容易で量が限定されることが少ないため、その中の微量元素分析は、PIXEの独壇場とはならず、

装置導入がより容易である他の方法が適用される場合が多い。PIXE法の特性を考慮すれば、食品中での元素の局在性や、共存元素との濃度バランス、環境から食品への元素移行メカニズム研究等を今後の研究課題とするのがよいと考える。

放医研の新しい装置は、まだ導入から日も浅く、十分な成果が得られてはいない。しかしながら、性能に関する基礎データは取り終わり、若干の照射テストを経て、実働に入る状況に至っている。さまざまな分野での有効利用を目指して、共同利用の道も模索し始めた。PIXE法の特長を生かした研究への広がりを期待している。

文 献

- 1) Shiraishi, K., Yoshizumi, K., Tanaka, G. and Kawamura, H. : Daily intake of 11 elements in relation to reference Japanese man, *Health Phys.*, **57**, 551-557 (1989)
- 2) 池辺克彦, 他 : 陰膳方式による22金属元素の1日摂取量調査, 大阪府公衆衛生研究所報, 20号, 57-62 (1989)
- 3) 高畑寿太郎, 他 : 陰膳方式による日常食品からの各種化学物質の1日摂取量調査(第1報)—金属摂取量と地域差, 衛生化学, **35**, 167-171 (1989)
- 4) Yukawa, M., Watanabe, Y., Nishimura, Y., Shiraishi, K., Kawamura, H. and Sakurai, S. : Application of PIXE, NAA and ICP techniques to the determination of trace elements in food and diet samples, Proceedings of an International Symposium on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques, IAEA-SM-344/12, 435-446 (1997)
- 5) 阿部 享, 滝澤行雄, 世良耕一郎, ニッ川章二 : 病院給食による微量元素の経口摂取量, NMCC 共同利用研究成果報文集, 120-125 (1993)
- 6) Yoshinaga, J., Morita, M., Yukawa, M., Shiraishi, K. and Kawamura, H. : A certified reference material for the analytical quality assurance of minor and trace elements in food and related matrices bases on a typical Japanese diet, *Agr. Food Chem.* (in press)
- 7) 森田昌敏 (国立環境研究所) : Certificate of Analysis-NIES/NIRS Typical Japanese Diet Certified Reference Material (連絡先)
- 8) ニッ川章二, 世良耕一郎, 湯川雅枝 : Typical Japanese Diet の PIXE 分析, 第7回 NMCC 共同利用研究成果報文集, 103-110 (1999)
- 9) Yukawa, M., Kimura, A., Watanabe, Y. and Sakurai, S. : Distribution of trace elements in bean sprout determined by PIXE analysis, *Int. J. PIXE*, **5**, 69-77 (1995)
- 10) 和田政裕 : マテ茶の機能研究の現状と展望, 月刊フードケミカル, 1995, **9**, 63-67 (1995)
- 11) Yukawa, M., Watanabe, Y. and Nishimura, Y. : Determination of trace elements in Mate using PIXE analysis, *Int. J. PIXE*, **6**, 505-509 (1996)
- 12) Haruyama, Y., Saito, M. and Yoshida, K. : Elemental balance in soy sauce, *ibid.*, **6**, 263-268 (1996)
- 13) Grime, G. : The Oxford microbeams nuclear microprobe system and its applications, 放医研静電加速器利用ミニワークショップ講演要旨集, 21-44 (1999)