

非破壊分析法による動物臓器中の微量元素の定量

—NAAとPIXEの比較—

檀原 宏*、三橋俊彦**、石川昌史***、建石繁明*、馬場多久男*

* 信州大学農学部

** 農水省畜産試験場

*** 科学技術庁放射線医学総合研究所

Determination of Trace Elements in Animal Organs by nondestructive Method

—Intercomparison of NAA and PIXE—

Hiroshi DANBARA, Toshihiko MITSUHASHI, Masafumi ISHIKAWA, Shigeaki TATEISHI and Takuo BABA

Faculty of Agriculture, Shinshu University

Abstract : Trace elements in animal organs (bovine liver) were determined simultaneously by thermal neutron activation analysis (NAA) and particle induced X ray emission spectrometry (PIXE). These methods are able to perform element analysis by nondestructive procedure. Using the same sample, 0.1–0.5g for NAA and 5.0g for PIXE, many trace elements were analysed.

Bovine liver sample from two calves (Black beef cattle) were cut out small fragment (7–8g) and freeze dried. Thirty six elements concentration were determined with the two technics, however, eleven elements were presented concomitantly but others showed only one data by either NAA or PIXE method.

It is considered that nine elements value (K, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Br, Rb and Mo) in these eleven will be available.

緒 言

微量元素の分析には、できるだけ試料に変化を与えずに測定できる手法が望ましい。試料の分解、灰化、抽出などの前処理は、その操作中に元素の逸散、外部からの汚染など、定量値を乱す要因が加わる可能性がある。このような目的から著者らは、非破壊による熱中性子放射化分析法 (thermal neutron activation analysis: NAA) を用い、信州高原に自生する牧野草中の微量元素を定量してきた。¹⁾²⁾³⁾

しかしながら、植物体の分析には適用できたこの分析手法も、動物体試料(臓器、血液、尿、糞……など)には問題が多いといわれている。それは、動物試料中に多い、Na、Brなどのような放射化されやすく、かつ半減期の類似した放射性核種を生成する元素が、他の重要な元素に干渉して、その測定を妨害するからであ

る。したがって、これらの試料で定量できる元素は、放射化されてからかなり寿命の長い(長半減期の)核種か、あるいは、Na、Brに比べ著しく放射化されやすい (cross section: σ の大きい) 元素などに制限される。そしてこの種の元素は、生体中での重要元素中にはむしろ数が少ない。

このような弱点を有するNAAに対し、荷電粒子励起X線分析法 (particle induced X-ray emission spectrometry: PIXE) とよばれる手法がある。これは、NAAと同様、試料を非破壊で分析できる。その原理は、荷電粒子 (加速した陽子: proton) で試料中の微量元素の原子核を照射して発生する特性X線を捉え、そのエネルギースペクトルを解析して定量するものである。⁴⁾

この方法では、各元素のピークがスペクトル上に、原子番号の順に並び、NAAの場合のようにNa、Brな

どの干渉妨害をうけることがない。ただ本法の問題点は、試料の物理的性状によって測定値が変化するため、試料の調製には特殊な工夫が必要であることである。またある原子番号以上の元素でなければ特性X線の励起が起きないので、やはり定量できる元素の種類に限られる。

だが、非破壊でかつ、多元素が同時に定量できるこれらの手法は、元素の生体内での動態、機能を研究するうえでたいへん有力な手法である。本論文は、牛の肝臓を供試して、同一試料をNAAとPIXEとでそれぞれ定量し、両法の特徴を比較したものである。

試料および方法

分析試料

若令去勢おす牛（黒毛和種）の肝臓を供試した。牛は農水省畜産試験場で舎飼いされていたものである。何れも通常の飼養管理がなされた。試料条件を表1に示す。

Table 1 Bavine liver from beef cattle sample

| No | liver (sample) | | body kg | date of birth | sex |
|-----|----------------|-------|---------|---------------|-----|
| | wet g | dry g | | | |
| L-3 | 7.685 | 2.265 | 398 | Dec.,20(1984) | ♂ |
| L-4 | 7.957 | 2.423 | 331 | " 27(") " | " |

摘取した肝臓はその一部を切り取り、凍結乾燥をした。乾燥物は細切粉碎、混合したのち分析に供した。

微量元素の分析

NAA：調製した試料から、0.1g、0.5gをそれぞれ小型(20×30mm²)のポリ袋に二重に封入し、前報¹⁾に従って放射化分析を行った。NAAのプロセスは、すべて京大原子炉実験所(KUIRR)の原子炉(KUR)のマニュアルによった。γ線スペクトルの解析および元素濃度の算出は、小山らの開発した中性子スペクトルモニターを用いる絶体法で行った。⁶⁾

PIXE：試料に蒸留水を加えてペースト状とし、Ag1000ppmの一定量を標準元素として添加。これを試料ホルダー上に薄膜状に展開して乾燥した。試料の照射条件を均一とする配慮からである。放射線医学総合研究所(千葉市稲毛町)に設置された粒子加速器(バン・デ・グラフ)からの陽子線で照射、発生した特性X線をSi(Li)検出器で受光し、これを波高分析器を用いてスペクトロメトリーを行った。

結 果

得られた結果を図1～4に示した。図1、2はNAAによるγ線スペクトログラムである。これらの光電

ピークが計測されてからコンピュータシステムにより元素濃度が定量された。以上の操作はすべて京大原子炉で行われた。

また、図3、4はPIXEから得られたX線スペクトログラムで、同様にピーク面積より各元素濃度が求められた。この分析は放射線医学総合研究所で行われた。

得られた牛の肝臓中の微量元素濃度を表2、3に示す。定量された元素濃度を原子番号の順に並べたが、表2にはNAA、PIXEの両法で得られた値、何れか一方の値のみ得られたのが表3である。

Table 2. Comparison between the analytical data by two methods

| Atomic No. | Element | Sample No. | | | |
|------------|---------|------------|---------|----------|---------|
| | | L-3 | | L-4 | |
| | | PIXE ppm | NAA ppm | PIXE ppm | NAA ppm |
| 12 | Mg | 12,368 | 717 | | 380 |
| 17 | Cl | 14,227 | 2,294 | 11,199 | 2,138 |
| 19 | K | 39,282 | 31,782 | 35,720 | 33,544 |
| 25 | Mn | 12.4 | 9.6 | 11.4 | 10.2 |
| 26 | Fe | 383 | 405 | 568 | 528 |
| 29 | Cu | 268 | 264 | 808 | 773 |
| 30 | Zn | 281 | 235 | 394 | 329 |
| 34 | Se | 2.8 | 2.4 | 4.3 | 4.2 |
| 35 | Br | 33.6 | 31.5 | 22.1 | 19.4 |
| 37 | Rb | | 35.4 | 80.1 | 78.6 |
| 42 | Mo | 4.8 | 3.1 | 16.7 | 13.0 |

Table 3. Analytical data by two methods

| Atomic No. | Element | Sample No. | | | |
|------------|---------|------------|---------|----------|---------|
| | | L-3 | | L-4 | |
| | | PIXE ppm | NAA ppm | PIXE ppm | NAA ppm |
| 11 | Na | | 1,822 | | 1,770 |
| 13 | Al | | 14.1 | | 13.4 |
| 16 | S | 22,411 | | 31,421 | |
| 18 | A | 1,219 | | 2,191 | |
| 20 | Ca | 1,312 | | 490 | |
| 21 | Sc | 26.9 | | 3.9 | |
| 24 | Cr | 1.5 | | | |
| 27 | Co | | 0.31 | 9.1 | 0.25 |
| 28 | Ni | | | 6.4 | |
| 31 | Ga | | | 1.9 | |
| 32 | Ge | | | | |
| 36 | Kr | 1.9 | | | |
| 38 | Sr | | 233.3 | | 151.3 |
| 41 | Nb | 4.1 | | | |
| 45 | Sb | | 0.05 | | 0.04 |
| 53 | I | 23.5 | | | |
| 55 | Cs | | 0.04 | | 0.03 |
| 57 | La | | 0.04 | | |
| 63 | Eu | | 0.60 | | 0.04 |
| 65 | Tb | | | | 25.8 |
| 70 | Yb | | 1.20 | | 1.13 |
| 72 | Hf | | 0.29 | | 1.40 |
| 75 | Re | | 4.06 | | 3.77 |
| 80 | Hg | | 0.21 | | 0.25 |
| 90 | Th | | 1.25 | | |

これらの結果から原子番号12 (Mg) と17 (Cl) では、双方の値に大きな差異がみられる。しかし19のK以降は何れもよく一致している。とくにSe、Mo、Mn および Brなどは、このていどの近似では、ほとんど等しいといえるであろう。

表3では何れかの一方の手法でしか値は得られなかったもので、両法の特徴を比較することができない。あるいはこれらの元素は、それぞれの方法でのみ得られるともいえる。たとえば、Srについては、NAAでは定量値が得られたが、PIXEでは現れなかった。逆にCaではPIXEで定量され、NAAでは値を得られなかった。

考察および結論

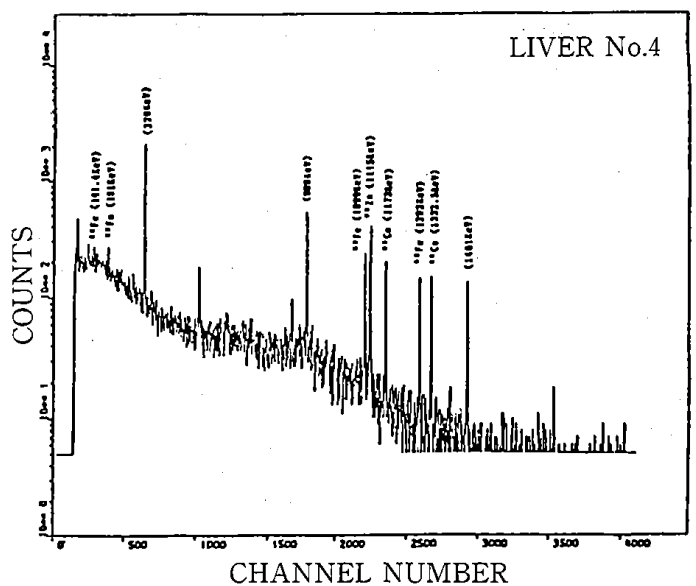
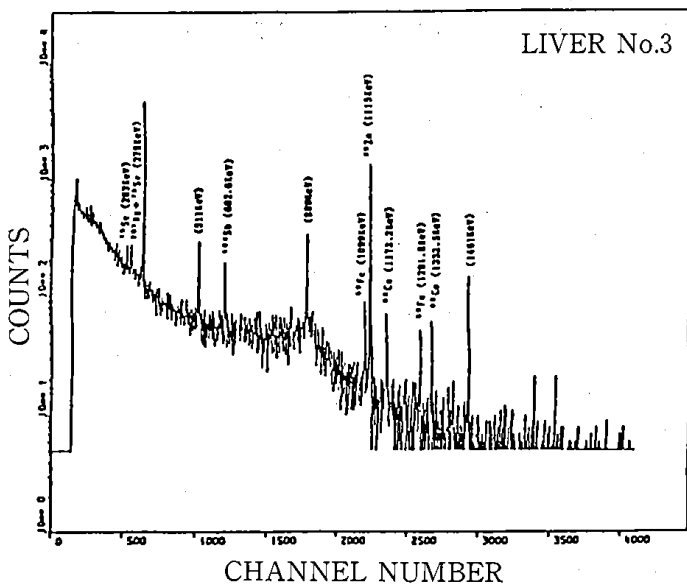
原子番号の低いMg、Clについて、比較的含有濃度が高いにもかかわらずNAA、PIXEの値が一致しなかったのは、これらの定量値の不確かなことを示しているといえる。植物体中のMgのNAAで得た値の当否については、すでに前報で吟味した通りである。³⁾また肝臓中のMg濃度がPIXEでは、12,368ppmを示したが、この値はNa値——NAA——の1,822ppmに比べると、納得できぬものがある。もしNaの値が正確だとすれば(他の分析法で得られた値もこれに近い)、むしろNAAのMg濃度値は717ppmの方が当を得ているのかも知れない。またKの濃度が両手法ともきわめて高く、

しかも試料間でもほぼ一致した値を示している。その理由は不明である。Cl値は2例ともPIXE>NAAを示し、しかもほとんど類似した値である。Clは試料の処理の過程で変化の起きやすい元素の一つであり、その意味からもデータの考察には注意する必要がある。Aはふつう生体内には存在しないがPIXEでは現れた。あるいはピークの誤認とも考えられる。その他の元素濃度(例えばYb、Re、Thなど)の値はこれが妥当か否かは、このデータからは確かめるすべがない。Hg濃度がNAAで何れの例も0.2ppmを示した。この牛の飼料の詳細な給与歴が不明なために、この値の妥当性を論ずることができないが、かつて未発表のデータながら、農水省九州農試畜産部での実験によると、飼料給与条件の如何によっては、あるいはこの程度のHg濃度が現れることもある得るという。

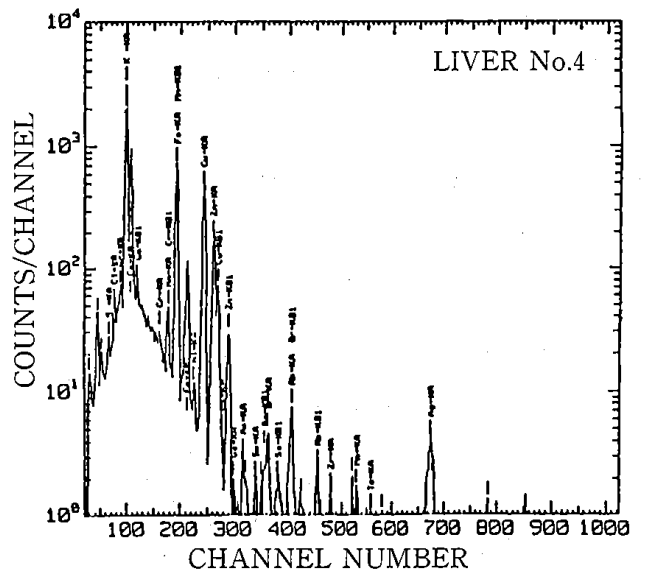
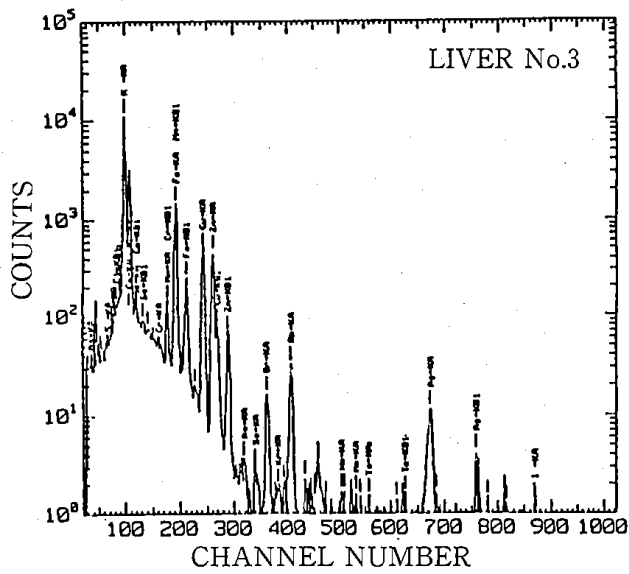
本研究は、NAA分析実験を京都大学原子炉実験所(KUIRR)の共同利用システムで行った。同所の教授小山陸夫理学博士、教務職員高田実弥ならびに技官中野幸広氏に深謝の意を捧げる。またPIXE分析実験は、放射線医学総合研究所のバン・デ・グラフ装置を使用させて頂いた。付記して謝意を表する次第である。

分析試料は、農水省畜産試験場生理部生理4研の板橋久雄室長から提供いただいた。厚く御礼申し上げる。

γ-ray spectrogram (NAA)



X-ray spectrogram (PIXE)



文 献

- 1) 檀原 宏、建石繁明、馬場多久雄：信州高原に自生する牧野草中の微量元素濃度に関する研究——I 浅間、八ツ岳高原および伊那溪谷地帯の野草中の分布濃度——、信大環境科学論集 10、86~103 1988
- 2) 同、同、同：同上——II 図形表現による信州高原野草中の微量元素濃度の多変量解析——、同 10、104~109 1988
- 3) 同、同、同：野草中の元素濃度——中性子放射化分析法と原子吸光光度法による分析値の相互比較——、同 (投稿中)
- 4) 石川昌史：PIXEがねらう分析の方向、放射線医学 28、25~32 1985
- 5) 小山睦夫、高田実弥、白川正広、片山幸士：中性子放射化分析法による植物葉中の微量元素の分布と特異集積の研究、KURRI-TR-235、1、1982
- 6) M.Koyama and R.Matsushita：Bull. Chem. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 58、235 1980