サメの歯牙中フッ素および微量元素の PIXE 分析

櫻井四郎、小野寺祥子、堀井善弘¹、世良耕一郎²、後藤祥子³、高橋千衣子³

大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻 206-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1

¹東京都島しょ農林水産総合センター 100-1511 東京都八丈島八丈町三根 4222

² 岩手医科大学サイクロトロンセンター 020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

3日本アイソトープ協会滝沢研究所 020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 はじめに

フッ素はう蝕予防の効果があるとして現在は様々なデンタルケアに使用されている。しかし、過剰にフッ素を摂取することで、歯が斑状歯になり、進行すると歯の表面が浸食された状態になる。人間の場合は斑状歯になるが、サメはフッ素化物濃度が高く、非常に頑丈で、歯にフッ素症を引き起こす高濃度でも歯科衛生を保つことができる。我々は、既にサメの歯のフッ素の化学形態も明らかにしてきた¹⁾。

そこで、本研究ではさらにサメの歯の特性を解明するために、種類の異なるサメの歯のフッ素濃度とフッ素以外の元素の含有量を測定し、フッ素と他元素との量的関係を解明する試みを行った。

2 測定方法

2.1 前処理

研究対象は八丈島で捕獲されたサメ 10 種類 18 試料である。すでに乾燥された顎 (写真 1) からは、歯のみ採取し、乾燥していない顎は沸騰して歯を採取した。



写真1 アオサメの顎

2.2 試料調製

これら 10 種類のサメの歯の定量分析を、仁科記念サイクロトロンセンターで PIXE 法にて行った。サンプルは粉末状にし、内部標準法と化学灰化法の両方法によって分析した ^{2,3,4)}。

内部標準法は、全てのサンプルを均一にして、ハロゲンを分析するために使用した。この方法は、サンプルを液体窒素で乳鉢内において微粉末にし、均一化したものを 105℃で 15 時間乾燥させ、さらに均一化する。この場合パラジウムカーボン粉末を内部標準値として使用。最後に約 1 mgの細かい粉末をバッキングフィルムの上に置き、希釈したコロジオンで接着させて分析した。

一方、化学灰化法では、サンプルは均一にした後に硝酸と共に圧力容器に入れ、乾燥して重量を計測した。その後マイクロウェーブで灰化し、3分間加熱し完全に溶解。最後にサンプルの約 5μ Lをバッキングフィルムの上に垂らしてから乾燥させた。フッ素を含むハロゲンの大部分は、化学灰化の過程で消失するので、化学灰化する前に少量のサンプルを処理した。化学灰化法によって扱われるサンプルは、ある指標とする元素の濃度を得るために分析した。

2.3 γ線スペクトロメトリー

γ線スペクトロメトリーは世良らが開発した方法にて行った ^{5) 6)}。

3 結 果

本研究では、フッ素と他の元素濃度を PIXE 法で定量することができた。図 1 はサメの歯牙から定量的に検出できたフッ素濃度を示した。

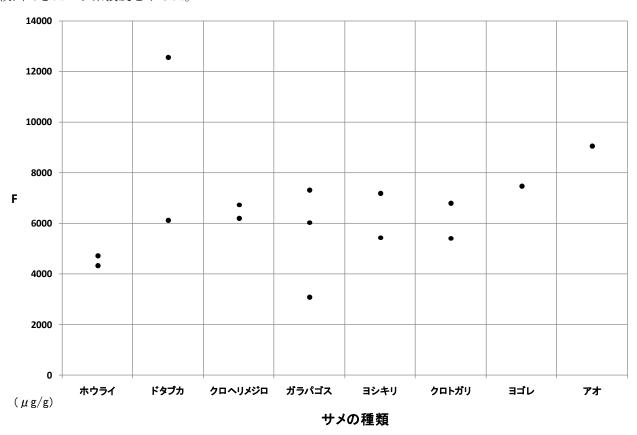


図1 サメの種類別歯牙中フッ素濃度

次に、図2には、サメの歯牙中Ca濃度を示した。

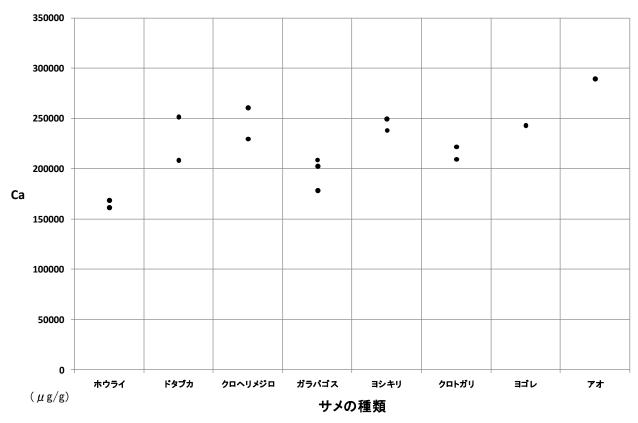
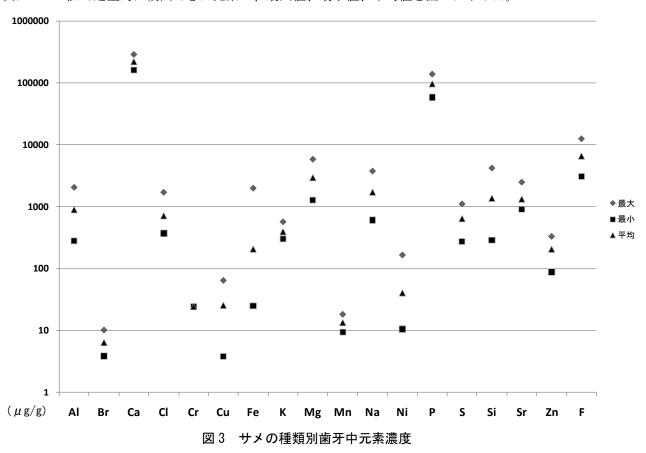


図 2 サメの種類別歯牙中 Ca 濃度

次に PIXE 法で定量的に検出できた元素の、最大値、最小値、平均値を図3に示した。



次に各元素間の相関関係をみた。図 4 は F と Ca の相関関係を、図 5 には Ca と P の相関関係を示した。

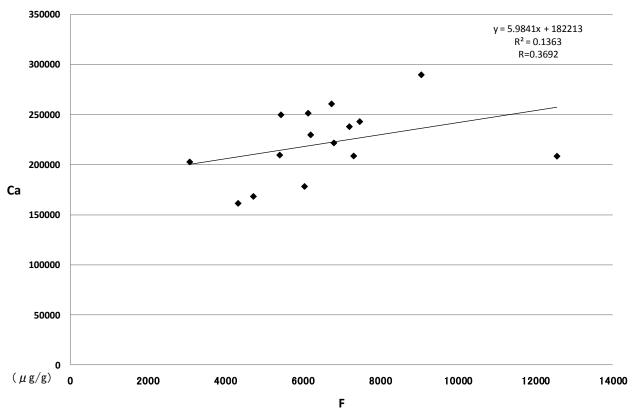


図 4 サメの歯牙中 F と Ca の相関関係

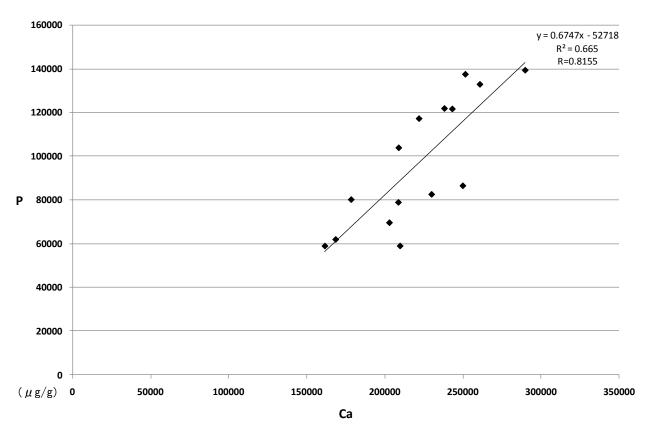


図5 サメの歯牙中Ca とPの相関関係

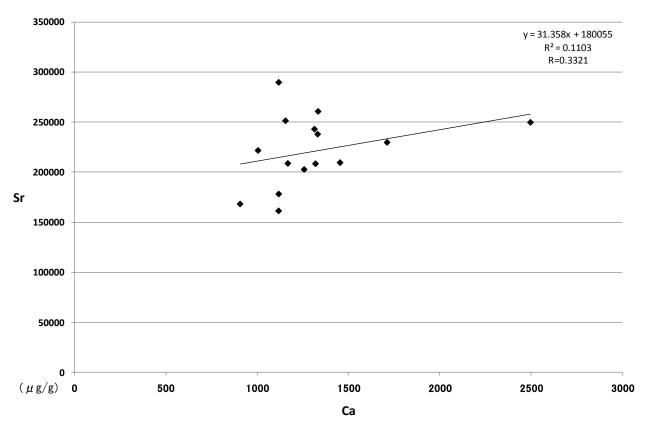


図 6 サメの歯牙中 Ca と Sr の相関関係

4 考察

サメの歯牙中に Al、Br、Ca、Cl、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、S、Si、Sr、Zn、F の 18 種類の元素が検出され、中でも、Ca、Cl、Mg、Na、P、Sr、Zn、F の 8 元素は全試料で定量できた。特に、Ca、Cl、Mg、P、F は高濃度で検出された。Ca と P が著しく濃度の高いことは、サメの歯牙の化学形態が Fluoroapatite であることを考えても頷ける。一方、F も種類によって、フッ素濃度に大きな差があることを認めた。この点についても、各元素の海水深度によって濃度が変化するなど、生態との関係を追究しなければならないことを再確認した。

一方、各元素間の相関関係をみると、図 4 で示したように、F と Ca の相関関係は、予想に反して相関係数は低い値を示した。逆に Ca と P の相関関係は極めて高く、前述したようにサメの歯牙の骨格が Apatite であることを裏付ける結果が得られた。

また、Ca と Sr の相関係数はそれほど高くなく、有意な関係は認めなかった。サメの歯は、魚介類の耳石などと異なり、それほど指標性はないのかもしれない。その他、図には示さなかったが、F と Na、 F と Cl、同じくハロゲン族の F と Br はいずれも負の相関関係を示すなど、興味深い結果が得られた。

5 まとめ

今後も多くのサメの種類からデータを集め、歯の強度に関するフッ素含有量との関係、フッ素含有量とその他の元素との関係、回遊ルートや生息域および深さにおいての元素の含有量の違いを明らかにしていきたい。

参考文献

- 1) S. SAKURAI, R. ASAKAWA, F. HIROTA, T. SATO, K. SERA, J. ITOH, "Quantitative and qualitative Analysis of Fluoride and Multi Elements of Shark Teeth by PIXE." *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18, No.3,4 123-129 (2008).
- 2) K. Sera and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements" *Int'l Journal of PIXE*, Vol.8, No.2, 3 185-202 (1998).
- 3) J. Itoh, S. Futatsugawa, Y. Saitoh and K. Sera, "Application of a Powdered-Internal-Standard Method to Plant and Seaweed samples" *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15, No.1&2, pp.27-39(2005).
- 4) Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitou, Y. and Sera, K. "Present Status of NMCC and Sample Preparation Method of Bio-Samples." *Int'l Journal of PIXE* Vol. 3- 4, 319-328 (1993)
- 5) K. Sera, K. Terasaki, S. Murao, S. Futatsugawa and Y. Saitoh, "A Three-detector Measuring System Using a Pure-Ge Detector," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. **13**, No.1, 2 23-35 (2003).
- 6) K. Sera and S. Futatsugawa, "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail, Escape Functions and Sub-lines (SAPIX version 4)," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 10, No.3, 4 101-114 (2000).

PIXE analysis of fluoride and trace elements in shark teeth

S.Sakurai, S.Onodera, Y.Horii¹, K.Sera², S.Goto³ and C.Takahashi³

Department of Environmental Science School of Information Studies, Otsuma Women's University 2-7-1 Karakida, Tama, Tokyo 206-8540, Japan

¹Hachijo Branch, Tokyo Metropolitan Center for Agriculture, Forestry and Fisheries on Izu islands 4222 Mitsune, Hachijo-machi, Tokyo 100-1511, Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³Takizawa Institute, Japan Radioisotope Association 348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

We have measured the concentration of fluoride and other elements simultaneously in shark teeth using PIXE. 17 samples taken from 10 species of shark. As a result, 18 elements were detected. Particularly, Ca, Cl, Mg, Na, P, Sr, Zn, and F showed high concentrations. There is a high statistical correlation between Ca and P in shark teeth. However, there is a low statistical correlation between Ca and F. Judging from shark teeth is composed of Apatite, it is possible to consent to the fact. We have 100 samples of Shark teeth and are planning on reporting the findings of a study with larger samples in the near future.