

PIXE による海洋性無セキツイ動物の元素定量 I. 貝類

福島 美智子

石巻専修大学理工学部基礎理学科

〒986-8580 石巻市南境新水戸 1

1. 序

海洋性無セキツイ動物はある種の元素を海水、底質などの生育環境から特異的に濃縮することが知られている。それらの例としてカキ軟体部に高濃度で検出される Zn やホヤの V はよく知られているが、他の生物種に濃縮されている元素についての知見はあまり得られていない。また、生物体を用いた環境評価の可能性が種々の生物種について検討されているが、バイオモニタリングを可能にするためには多くの生物種の元素濃度の正常値を蓄積する必要がある。本研究者はこれまでに中性子放射化分析法および光量子放射化分析法を用いて、国内で入手できる無セキツイ動物 23 種について約 20 元素濃度を得ることができた¹⁻²⁾。そこで今回は高感度な多元素同時分析が可能な PIXE 法による分析を試みた。

比較標準試料の分析による PIXE 法の信頼性と、同一試料による分析値の再現性を検討し、実試料としてシャコガイおよびイワガキ軟体部を数種類の器官にわけて分析を行った。

2. 実験

2.1 分析試料

比較標準試料の分析には NIST SRM-1566a Oyster Tissue, NRCC TORT -1, BCR No 185 Bovine Liver の 3 種類を用いた。実試料には鹿児島県奄美大島で採取されたシャコガイ、新潟県越前浜、島根県隠岐島、秋田県で採取されたイワガキを用いた。シャコガイおよびイワガキは軟体部を殻からはずし、シャコガイについては外套膜、腎臓、エラ、閉殻筋、足糸、後足牽引筋を分離、イワガキについては外套膜、エラ、閉殻筋、肝すい腺を分離した。各器官をセラミック製ナイフあるいはハサミで細断し、凍結乾燥後にミルで粉碎した。200 メッシュのステンレス製ふるいでふるいわけ、シャコガイの後足牽引筋および秋田県のイワガキの外套膜と閉殻筋は 200 メッシュ以下、その他については 200 メッシュ以上の径の粉末を分析試料に用いた。

2.2 照射試料の作成

試料粉末約 50 mg をテフロン製密閉容器に精秤し、内部標準物質として 1000ppm の In 原子吸光度計用標準溶液 1 mL および濃硝酸 1 mL を加える。家庭用電子レンジで 200W の出力で 2 分間加熱する。1 分間放置後に再度 2 分間加熱する。1-2 時間放置して冷却後、5 μ L をバッキングフィルム上に乗せて赤外線ランプ下で乾燥する。

3. 結果と考察

3.1 比較標準物質の分析結果

三種類の比較標準物質について得られた分析結果のうち、保証値の多い NIST SRM-1566a Oyster Tissue と NRCC TORT-1 の結果の一部を表 1 に示す。Oyster Tissue については酸分解後の溶液から 3 試料作成して得られた結果の平均値と標準偏差で示されている。松田³⁾が指摘したように CL の定量値は双方の比較標準物質に対して非常に低い値になった。また、Na については Oyster Tissue ではよい結果が得られているが、TORT-1 では公定値に対して 0.39 と非常に低い定量値が得られている。Mg も同様である。

表 1 . 比較標準物質の分析結果 (μ g / g)

	NIST SRM-1566a Oyster Tissue			NRCC TORT -1		
	This Work (n = 3)	Certified Value	This Work/ Certified Value	This Work	Certified Value	This Work/ Certified Value
Na	4218 \pm 436	4170 \pm 130	1.01 \pm 0.10	14330	36700 \pm 2000	0.39
Mg	887 \pm 146	1180 \pm 170	0.75 \pm 0.12	519	2550 \pm 250	0.20
CL	652 \pm 88	8290 \pm 140	0.08 \pm 0.01	4639	55800 \pm 1000	0.08
K	12640 \pm 380	7900 \pm 470	1.60 \pm 0.05	11660	10410 \pm 400	1.12
Ca	3096 \pm 65	1960 \pm 190	1.58 \pm 0.03	7684	8950 \pm 580	0.86
Mn	10.0 \pm 1.8	12.3 \pm 1.5	0.81 \pm 0.15	16.7	23.4 \pm 1.0	0.71
Fe	455 \pm 5.4	539 \pm 15	0.85 \pm 0.01	293	186 \pm 11	1.57
Ni	1.3 \pm 0.1	2.25 \pm 0.44	0.58 \pm 0.04	2.3	2.3 \pm 0.3	1.00
Cu	63.3 \pm 2.3	66.3 \pm 4.3	0.95 \pm 0.03	374	439 \pm 22	0.85
Zn	784 \pm 17	830 \pm 57	0.94 \pm 0.02	154	177 \pm 10	0.87
As	9.7 \pm 1.2	14.0 \pm 1.2	0.69 \pm 0.09	23.1	24.6 \pm 2.2	0.94
Sr	10.1 \pm 0.5	11.1 \pm 1.0	0.91 \pm 0.05	82.0	113 \pm 5	0.73
Pb	10.7 \pm 4.5	0.371 \pm 0.014	28.8 \pm 12.1	18.3	10.4 \pm 2.0	1.76

さらに、Oyster Tissue の Pb の定量値は公定値の約 30 倍の値であった。これらの結果より、内標準物質として用いているインジウム量と試料中の元素濃度の関係、添加したインジウム量を一定にした場合の実際の元素濃度と得られる分析値の間に直線性が成立する範囲、さらに試料の分解方法を検討する必要があることが明らかになった。

3.2 分析結果の再現性

マトリックスの異なる試料における定量値の再現性を検討するために、シャコガイの腎臓、イワガキの軟体部、および NIST SRM-1566a Oyster Tissue を分解した溶液から数個の試料を作成した。シャコガイの腎臓とイワガキの軟体部について得られた定量値の平均値、標準偏差、相対標準偏差を表 2 に示す。表 1 において Na や Mg などいくつかの元素の定量値については信頼性にかけるものの、定量値の再現性という観点で表 2 の結果をみると、ほとんどの元素について試料間で相対標準偏差に大きな違いがあり、両者ともに 1-2% というよい結果が得られたのは Zn のみであった。得られた定量値が 1000ppm よりも高い個々の値の S/N 比がおよそ 5% 未満であることから推測すると、試料のマトリックスによっては酸分解が不十分で、試料溶液の不均一さが一因であると考えられる。よって、この点についても試料の溶液化に関する検討が必要であろう。

表 2 . 同一試料の繰り返し分析による定量値の再現性 (n=6、濃度：μg/g, DW)

	シャコガイの腎臓		イワガキの軟体部	
	平均値 ± 標準偏差	相対標準偏差(%)	平均値 ± 標準偏差	相対標準偏差(%)
Na	8830 ± 1976	22.4	12190 ± 520	4.3
Mg	17750 ± 3290	18.5	2116 ± 86	4.1
Al	1971 ± 177	9.0	294 ± 49	16.7
P	71130 ± 4540	6.4	6574 ± 161	2.4
S	12770 ± 1650	12.9	14400 ± 250	1.7
K	11150 ± 1180	10.6	11680 ± 210	1.8
Ca	112600 ± 14300	12.7	2367 ± 47	2.0
Mn	6381 ± 1179	18.5	89.2 ± 1.6	1.8
Fe	347 ± 153	44.1	133 ± 5	3.8
Ni	187 ± 59	31.6	1.2 ± 0.5	41.7
Zn	1792 ± 31	1.7	1194 ± 13	1.1
As	172 ± 20	11.6	5.3 ± 0.5	9.4
Sr	903 ± 232	25.7	10.9 ± 1.8	16.5
Pb	73.8 ± 15.8	21.4	7.5 ± 2.5	33.3

3.3 貝類の分析結果

3.1 および 3.2 で述べたように、試料の分解法や内標準物質の添加量を検討する必要があるが、実試料について得られた定量値の信頼性を確認する手段がない。数種類の元素については同一の試料を中性子放射化分析法(NAA)で定量した結果があるので、シャコガイの定量値を比較してみた。結果を平均値±標準偏差の形で表3に示す。表3よりFe、Znの定量値はエラ以外については比較的一致したもののCoとSeについては腎臓およびエラのSeが比較的一致した以外はよい結果は得られなかった。

表3. PIXE法とNAA法によるシャコガイの各器官の定量値の比較 (n=3, 単位: $\mu\text{g/g}$, DW)

器官	分析方法	Fe	Co	Zn	Se
外套膜	PIXE	54.4 ± 33.7	0.3 ± 0.3	100.1 ± 72.5	0.4 ± 0.6
	NAA	77.8 ± 68.2	1.3 ± 0.8	87.2 ± 27.9	ND
腎臓	PIXE	314 ± 169	3.7 ± 4.3	1614 ± 153	13.9 ± 3.3
	NAA	319.1 ± 187.7	22.9 ± 7.5	1639 ± 180	11.8 ± 2.8
エラ	PIXE	73.8 ± 12.7	3.6 ± 1.0	217.2 ± 100.2	0.1 ± 0.1
	NAA	ND	1.8 ± 2.6	52.4 ± 62.3	0.05 ± 0.08

また、シャコガイについて得られた結果を図1および図2に示す。定量値は異なる3試料の平均値であり、標準偏差を図内のエラーバーで示してある。器官間の元素濃度の傾向を述べるにとどめる。腎臓にはMn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Srなど多くの元素が高濃度で蓄積されていた。

図1. シャコガイの各器官の元素濃度-1. ($\mu\text{g/g}$, DW)

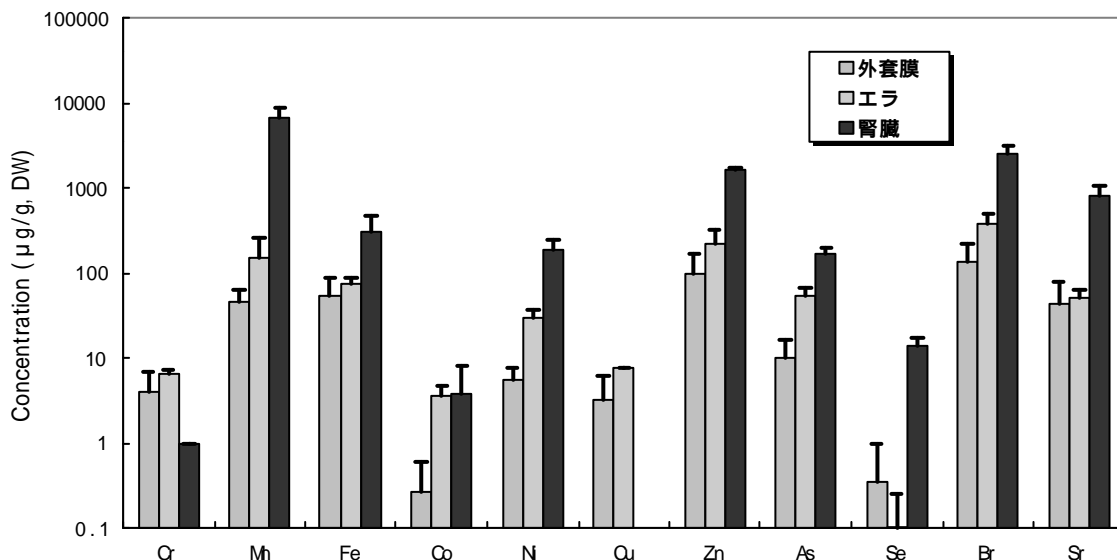
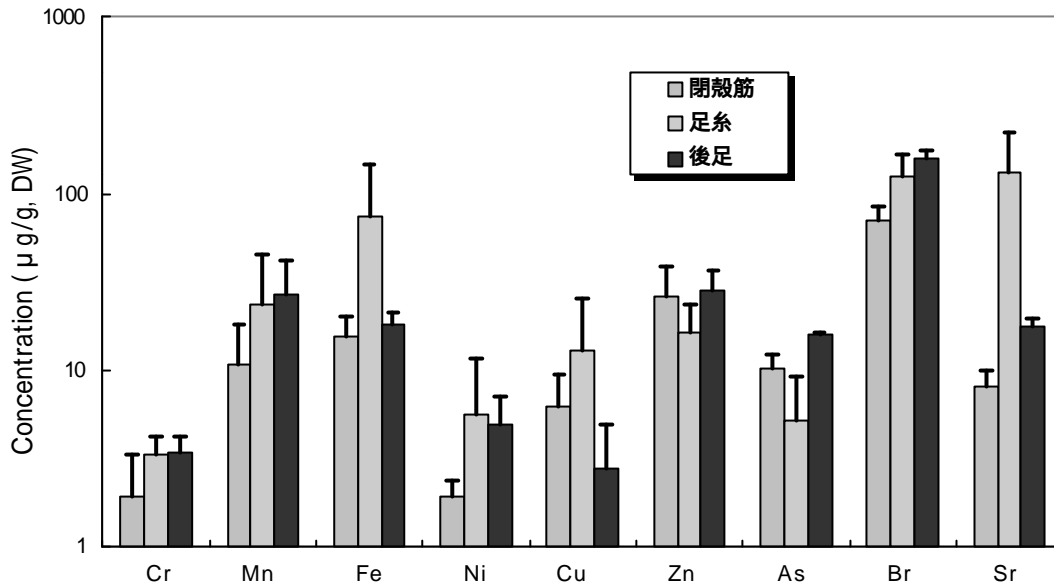


図2. シャコガイの各器官の元素濃度-2. ($\mu\text{g/g, DW}$)



また、図2の閉殻筋と後足牽引筋はともに筋肉であり、おおくの元素濃度も近似しているようである。足糸は一種の分泌物が水中で糸状になったものであり、それを用いて貝が岩石や海藻に体を固定するといわれている。足糸の特徴としては Fe および Sr 濃度が高いことであろう。

昨年度にはじめて PIXE 法での生物試料の分析を試みたが、多元素を極めて短時間で行うことができ、また、ごく少量の試料を用いればよい、というすぐれた利点を有することが体験できた。これらの特色を生かすため、これまでに述べたように内標準物質の添加量および試料の溶液化について検討を加えていきたい。

謝辞

この研究を行うにあたり、試料調整、測定等でご指導、ご協力いただいた日本アイソトープ協会滝沢研究所二ツ川章二部長をはじめ職員の方々および岩手医科大学サイクロトロンセンター世良耕一郎助教授に深く感謝いたします。

文献

- 1) M. Fukushima, H. Tamate, Y. Nakano, J. Radioanal. Nucl. Chem., 244 (2000) 55.
- 2) M. Fukushima, H. Tamate, Y. Nakano, J. Radioanal. Nucl. Chem., 249 (2001) 481.
- 3) 松田和弘、RADIOISOTOPES, 49 (2000) 451.