

PIXE 法による生物試料中のリンの分析

加藤 洋¹、佐藤武雄²、山本好男³、中野幸廣⁴、後藤保正¹、山本恵三¹

¹ 首都大学東京健康福祉学部放射線学科
116-8551 東京都荒川区東尾久 7-2-10

² 東京都医学機構東京都神経科学総合研究所
183-8526 東京都府中市武蔵台 2-6

³ 滋賀医科大学医学部社会医学講座法医学部門
520-2192 滋賀県大津市瀬田月輪町

⁴ 京都大学原子炉実験所
590-0494 大阪府泉南郡熊取朝代西 2 丁目

1 はじめに

我々は生物体中のアルミニウムの分析に機器的中性子放射化分析 (INAA) 法を適用している。この場合、試料中のケイ素およびリンによる妨害反応 ($^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$) に対する補正が必要である。この妨害元素の定量に、核的方法として液体シンチレーション (LSC) 法および荷電粒子励起 X 線 (PIXE) 法を適用した。本研究では、精度が良いが LSC 法での非実利性のため PIXE 法に重点を置き、SAPIX 法および比較法により検討した。その結果、比較法では生物体標準物質の保証値・参考値と良い一致を示したが、SAPIX 法では保証値・参考値に対して約 20%低い値を示した。これは重元素にも当てはまり、SAPIX 法の信頼性に疑問が示された。

2 試料および方法

用いた標準物質は植物種由来が 6 種、動物種由来が 8 種の合計 14 種である。物質名、供給元等は表 1 に示す。

LSC 用試料調製は、これらの照射試料約 30mg に濃硝酸を加えて硝酸灰化し、その灰化溶液 200 μl の酸性度を下げるため NH_4OH を使用し、シンチレータ 10ml を用いた。LSC 法でのリンの定量は、照射後 200 日前後までの β 線の減衰曲線を解析することで行った。

PIXE 用試料調製は通常の灰化処理 (標準物質約 30mg + In 2000ppm + 濃硝酸 1ml) 後、バックリング膜に 10 μl 滴下乾燥させた。照射は NMCC で、リンの定量解析は SAPIX 法およびインジウムを粒子数モニタした比較法で行った。他の重元素の比較法の場合は、特定の標準物質中の保証値を用いて他の試料の値を求めた。

3 結果と考察

3.1 LSC および PIXE 法によるケイ素、リンの定量

表 2 に PIXE 法 (ケイ素およびリン) および LSC 法 (リン) によるケイ素およびリンの分析結果を示す。PIXE 法ではケイ素も分析可能であるが、本研究での対象物質ではほとんど検出されていない。求められたリンの値と標準物質に示されている保証値との比較では良い一致を示した。LSC 試料中に硫黄、塩素、カルシウムが存在すると $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 、 $^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$ 、 $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ 、 $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ 、 $^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{33}\text{P}$ 、 $^{44}\text{Ca}(n,\gamma)^{45}\text{Ca}$ 、 $^{46}\text{Ca}(n,\gamma)^{47}\text{Ca}$ 反応が生じる。これらの反応について求めた妨害係数と存在量から、 $^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$ 、 $^{44}\text{Ca}(n,\gamma)^{45}\text{Ca}$ 、 $^{46}\text{Ca}(n,\gamma)^{47}\text{Ca}$ は無視することが出来た。全ての試料では $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 、 $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ 反応が、塩素の存在量が多い試料では $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ 、 $^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{33}\text{P}$ が生じる。LSC 法で得られた値と保証値との一致度は PIXE 法に比べて高い。但し、長期間にわたる β 線の減衰測定などは実用的ではないため、本研究では PIXE 法で求められたリンの値を採用した。

3.2 補正された Al の値

京都大学原子炉実験所によるケイ素およびリンのアルミニウムへの妨害係数は 3.2×10^{-3} および 1.0×10^{-3} であった。これは、試料中にケイ素が $310 \mu\text{g/g}$ 、リンが $1000 \mu\text{g/g}$ 存在するとアルミニウムの $1 \mu\text{g/g}$ に相当する。PIXE 法で求めたリンの値を適用し補正した各種標準物質およびヒト組織中のアルミニウム濃度を各々表 3 および表 4 に示す。各種標準物質およびヒト組織中のアルミニウム分析においてリンの寄与率は、植物体を除いて 30% 以上、平均的には約 50~60% を示した。この結果、リンの補正は不可欠である。表 4 の文献値は本研究と同じく日本人のものであるが、補正前の値とほぼ同様であることが見られることから、この文献値はリンの補正を行っていないと推察される。

3.3 比較法と SAPIX 法

表 5 に PIXE 法でのリンの分析に対する二つの解析方法 (比較法および SAPIX 法) の結果を示す。表中の数値は各分析値に対する保証値の比を表している。また、それらの比の平均値 (変動係数) を求めると、比較法は 1.00 (18%)、SAPIX 法は 0.58 (12%) であった。この結果から比較法の変動係数は大きい保証値に近い数値を示す。しかし、SAPIX 法は 60~70% 程度で系統的な低い値を示している。

PIXE 法での SAPIX 法による解析で、NMCC の PIXE 法での検出器 2 で分析される軽元素は実際の値より低く出るとは既に大島らが試料の厚さによる自己吸収が原因であると述べている²⁾。ただし、この自己吸収の影響は高い原子番号においては無視できるはずである。しかしながら、表 6 に示されるように、SAPIX 法による標準物質の保証値と比較できる元素については約 20% 低い分析値となった。本来ならば原子番号が低くなるに従い自己吸収の影響の程度は大きくなるはずであるが、実際は想定されるべき値より大きく、同程度の約 40% と示された。以上の結果から、重元素の分析値を算出する際に系統誤差が生じていると推察され、SAPIX 法によるリンの結果の不一致は自己吸収の影響のみではないと考える。

本研究で、PIXE 分析は重元素のみならず比較試料を用いるならば、軽元素でも特に本研究の目的であるリンに確度のある結果が得られた。

参考文献

- 1) M. Yukawa, K. Amano, M. Suzuki-Yasumoto and M. Terai, Determination of trace elements in the human body determined by neutron activation analysis. *Arch. Environ. Health* **35(1)**, 36-44 (1980).
- 2) 大島弘行, 島邦博, 石原豊之, 低 Z 元素分析の基礎と応用. *NMCC 共同利用研究成果報文集 1*, 66-69 (1994).

表1 用いた標準物質

物質名	供給元	コード名	略名
Algae	IAEA	391	Algae-391
Algae	IAEA	391	Algae-392
Algae	IAEA	391	Algae-393
Animal Muscle	IAEA	H-4	AM
Bovine Liver	NBS	1577	BL
Bovine Liver	NIST	1577a	BLa
Kale	BOWEN	Bowen's Kale	BK
Horse Kidney	IAEA	H-8	HK
Milk Powder	IAEA	A-11	MP
Mussel Tissue	BCR	278R	MT
Orchard Leaves	NBS	1571	OL
Pig Kidney	BCR	186	PK
Pine Needle	NIST	1575a	PNa
Whey Powder	IAEA	155	WP

IAEA : International Atomic Energy Agency, NBS: National Bureau of Standard,
 NIST: National Institute of Standards and Technology, BCR: Community Bureau of Reference,
 NRCC: National Research Council Canada

表2 標準物質中のケイ素とリンの濃度

物質名	リン (µg/g dry)			ケイ素 (µg/g dry)	
	PIXE	LSC	保証値	PIXE	保証値
Algae-391	12400	14900	14200	170	93
Algae -392	4500	5830	5490	170	164
Algae-393	17200	18100	15600	480	224
AM	6300	7000	6830	ND	
BL	13500	11800	10500	ND	17
BLa	12500	11500	11100	ND	
BK	4200	5490	4880	250	
HK	11600	12800	11200	320	
MP	7400	10100	9100	250	34
MT	5700	6930	6070	160	
OL	1500	2300	2100	610	610
PK	12800	12800	12000	220	
PNa	1100	1030	1070	2600	
WP	16200	16400	16210	800	

表3 標準物質中のアルミニウムおよびリンの寄与率

物質名	補正前	補正後	保証値	寄与率[%]
Algae-391	19.9	7.5	4.5	62
Algae-392	36.7	32.2	30.3	12
Algae-393	107	90	71.6	16
AM	12.4	6.1	10	51
BL	3.4	NC		
BLa	12.3	NC	2	
BK	44.0	39.8	39.9	10
HK	11.4	NC		
TORT-2	48.5	37.5		23
MP	11.7	4.3		63
MT	15.2	8.3		45
OL	429	427	420	0.5
PK	19.4	6.6		66
PNa	587	586	580	0.2
WP	57.1	40.7	53	29

$$\text{寄与率} = \frac{\text{補正前の値} - \text{補正後の値}}{\text{補正前の値}} \times 100$$

表4 ヒト組織中のリンおよびアルミニウム濃度 (µg/g dry)

組織 (分析数)	リン	補正前	補正後	文献値	寄与率[%]
大脳 (11)	8300	16.3	8.0	15	61
小脳 (4)	10700	15.6	4.8	11	69
心臓 (11)	4700	12.4	7.7	16	38
腎臓 (10)	5710	11.8	6.2	20	47
肝臓 (10)	5210	15.2	10.0	18	34
肺 (10)	4810	73.1	68.3	59	7
筋肉 (11)	3100	7.9	4.8	13	39
膵臓 (11)	6350	12.3	6.0	15	51
脾臓 (12)	610	12.6	6.0	14	52

表5 比較法および SAPIX 法による標準物質中のリンの保証値との比較

物質名	比較法	SAPIX 法	物質名	比較法	SAPIX 法
Algae-391	0.88	0.52	HK	1.04	0.61
Algae-392	0.83	0.62	MP	0.74	0.63
Algae-393	1.10	0.57	MT	0.95	0.65
AM	0.66	0.56	OL	0.73	0.65
BL	1.28	0.59	PK	1.05	0.72
BLa	1.13	0.60	PNa	1.05	0.59
Bk	0.86	0.63	WP	1.00	0.66

表 6 比較法および SAPIX 法による標準物質の保証値との比較

	元素	試料数	SAPIX 法	比較法
重元素	Mn	11	0.76 (14)	1.18 (22)
	Fe	12	0.81 (15)	0.91 (20)
	Cu	10	0.81 (14)	0.99 (10)
	Zn	15	0.86 (8)	0.99 (10)
	Rb	9	0.76 (19)	0.94 (24)
軽元素	P	13	0.58 (12)	1.00 (18)
	S	10	0.51 (15)	0.84 (21)
	Ca	12	0.62 (12)	1.06 (31)

Phosphorus analysis in biological materials by PIXE

Y. Katoh¹, T. Sato², Y. Yamamoto³, Y. Nakano⁴, Y. Goto¹ and K. Yamamoto¹

¹School of Radiology, Faculty of Health Sciences, Tokyo Metropolitan University
7-2-10 Higashi-Ogu, Arakawa-ku, Tokyo 116-8551, Japan

²Tokyo Metropolitan Institute of Neuroscience
2-6 Musashidai, Fuyuhashi, Tokyo 183-8526, Japan

³Department of Legal Medicine, Shiga University of Medical Science
Tsukiwa-cho, Seta, Shiga 520-2192, Japan

⁴Kyoto University Research Reactor Institute
2-chome Asashiro-nishi, Kumatori, Sennangun, Osaka 590-0494, Japan

Abstract

We have investigated aluminum abundance in biological material by INAA. However, this method exhibits higher value than original aluminum value by interference reaction ($^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$, $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$) by silicon and phosphorus in sample. Therefore, the correction for both interference elements is necessary. LSC and PIXE methods as nuclear techniques were applied to the quantitative determination of both interference elements. In comparison with the values of 14 kinds of biological reference materials, the results by LSC method agreed with the certified or reference values. In PIXE method, we applied SAPIX method and comparative method to the element determination. The comparative method was showed good agreement with the reference values, other hand, and SAPIX method showed the lower results than about 20% for almost materials. This lower quantitative phenomenon was also found in case of heavy elements and the reliability of SAPIX method was doubted.