

PIXE 研究支援のためのデータベースの構築

伊藤じゅん¹、二ツ川章二¹、斉藤義弘²、世良耕一郎³、石井慶造⁴

¹ (社) 日本アイソトープ協会アイソトープ部
〒113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

² (社) 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

³ 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

⁴ 東北大学大学院工学研究科
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 01

1. はじめに

PIXE(Particle Induced X-ray Emission)は、微量の試料で分析可能、全元素を同時に分析できる、などの利点から元素分析の有用な手法の一つとして利用されている。そのなかで NMCC(Nishina Memorial Cyclotron Center)は、1993 年より我が国初の PET と PIXE の共同利用施設として全国の研究者に開放されてきた。利用分野は医歯薬学・獣医学等の生命科学系、地球科学・材料工学等の理工系、環境科学、考古学など非常に広領域にわたり、多種多様な試料の分析が行われている。さらに工業技術への応用、製品の品質管理など、産業界への利用も試みられている。共同利用課題は一般公募され、年間約 30-35 件の申込課題が採択されている。現在までに 6 万以上の試料分析が行われ、500 編以上の学術論文が発表されるなど、我が国における中心的な PIXE 施設として機能してきた。

結果として NMCC には多種多様なデータが蓄積されており、それは他施設の PIXE 関係者のみならず、他の分析手法を手がける者にとっても非常に貴重な情報である。そこで、NMCC における過去 10 年間の PIXE データ(スペクトル、測定条件、試料に関する情報、元素濃度値、参考文献等)を整理・分類し、データベース化することを考えた。ネットワーク上で、試料別や研究分野別に試料情報を検索・閲覧できるようなシステムが構築されれば、研究活動の効率化が期待できる。また、公開したスペクトル画像やその他の情報を各々の研究活動に積極的に役立ててもらうことにより、共同利用の更なる推進、利用者層の拡大が期待され、それが PIXE 関係機関全体の活性化にもつながるものと思われる。さらに、各試料の標準的元素濃度が参照でき

れば、他の分析方法を用いる研究者にとっても貴重なデータとなることが期待される。そのデータベースに対し、他の機関・方法によるデータが加わることにより、元素濃度のコントロール値が確定されていけば、多くの研究者が学術的レポート上でそれを参照できるようになり、学会全体に対する貢献度は非常に大きなものとなることが期待される。

2. 測定システム

NMCCにおいては、通常のPIXE分析時には二検出器法が用いられている。一般に、PIXEにおけるX線の検出には、多元素から発生する特性X線を同時に測定するため、エネルギー分散型のSi(Li)検出器が用いられる。しかし、Si(Li)で入射するX線をそのまま測定しようとする、低エネルギーX線ではほとんどの計数が占められてしまい、微量に含まれる中・重元素のX線を精度よく検出するためには膨大な時間が必要となる。当初は一台の検出器を用い、まず吸収体を装着し低エネルギーX線を減弱させて多量のビームによる高Z元素の測定を行い、次に低Z元素測定のために吸収体を取り外してビーム電流を1/100に落とす、という二重の測定を余儀なくされていた。しかし需要が拡大し、多量の試料を処理するのが困難になることが予想されたため、二台の検出器を二方向に設置しそれらをそれぞれ高Z、低Z元素用に使い分け、同一ビームにより同時に測定を行う方法が開発された¹⁾。

ターゲットチェンバー内ではビームがターゲット以外に当たらないよう、グラファイト製ビームコリメータを用いて整形される。ターゲットは入射ビームに対して45°になるよう設置される。高Z用検出器はビームに垂直方向に設置し、各元素から発生するX線をターゲットの裏側から測定する。対象試料に応じて適切な吸収体を装着し、カリウム以上の中・重元素の測定を行う。一方、低Z用検出器は、ターゲット自身による低エネルギーX線の吸収を防ぐため、ターゲットの正面方向に設置されている。さらに二台の検出器の計数率を調整するために、後者に対して0.5~2 mmφのグラファイト製コリメータが、試料に応じて選択され用いられる。また、低エネルギーX線の吸収をできるだけ少なくするためベリリウム窓の薄いものが使用され、さらに分解能・S/N比の向上の目的で空乏層の小さめのものが検出器として選ばれている。この二台目の検出器は、吸収体なしでナトリウム~鉄あたりまでの軽・中元素の測定を行う。この二検出器法の開発により、特殊な場合を除き一試料5~10分の測定時間で全元素の分析が可能となり、多数の試料を効率よく処理できるようになった。

さらに2001年にPure-Ge検出器が導入され、それを高Z用検出器側ビームに対して後方135°から挿入することにより、X線と同時にγ線測定が可能となるシステムが構築された²⁾。このシステムにより、通常のPIXEと同時に軽元素から放出される即発γ線の検出が可能となり、従来PIXEでは不可能であったフッ素など軽元素の分析が可能となった。特にフッ素に関しては、一説には中国だけで1億人の中毒患者がいるといわれるなど、環境汚染・人体曝露問題において注目される元素である。新システムにおいては、内部標準元素などによりPIXEで既知濃度の中・重元素の特性X線ピークと、110 keVのフッ素の即発γ線ピークを同一スペクトル内で測定可能なため、精度の良い分析が可能である。

1997年には、ビームを真空外に引き出して大気中の試料を照射するシステムも構築された³⁾。それにより真空チェンバー内に入りきらない文化財などの大きな試料や、培地内の細胞などウェットな状態の試料、油類など真空内PIXEでは対応できない試料の測定が可能となった。大気PIXE装置は、PIXE装置を設置する際に、ビームラインの設置水平レベルを確認するために開けられていた真空チェンバー後方の貫通孔を利用して接続された。ビーム径3 mmφで、最大3 nAのビーム電流を大気中に引き出すことが可能である。近年、大気PIXEに対する物理量の決定が行われ、真空PIXEと同様の定量分析を行うことが可能となった⁴⁾。

3. NMCC において分析された試料

図1にNMCCにおけるPIXEの年度別試料数の推移を示す。分析試料数は平成5年の共同利用開始以降年々増加し、近年では年間6000試料を超えており、現在までに6万以上の試料分析が行われている。

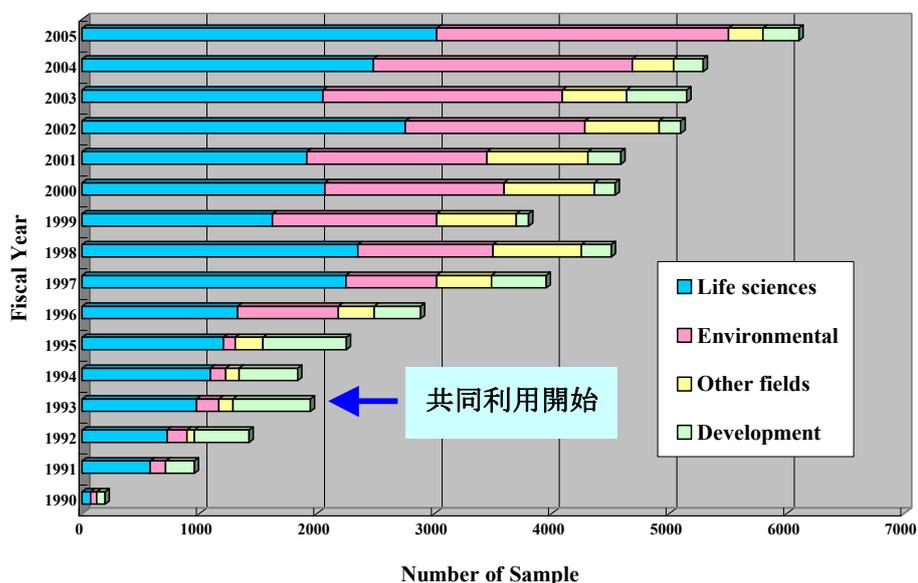


図1：NMCCにおける分野別年度別分析試料数推移

現在まで多く分析が行われている分野を大別すると、以下の四つにまとめることができるが、それぞれの分野でどのような試料が分析されているか、以下に要約する。

1) 医学・生物学

血液・尿・髄液などの体液、臓器・筋肉などの軟組織、骨・歯などの硬組織などの臨床検体の分析により、体内微量元素と生理的活動・微量元素と疾患の関係が明らかにされ、微量元素分布の特徴による診断法の開発・体内微量元素濃度調整による治療効果促進などの臨床応用研究に発展している。特に1 mg以下の試料の定量分析法を開発したことにより、内視鏡や生検により採取された微小組織の分析も可能となっている⁵⁾。また基礎医学に関しては、特にマウス等の小実験動物から連続採血され分離された血清、同微小臓器（例えばリンパ節）などの微小検体の定量分析が可能となったことから、多くの研究に利用されてきた。医学だけではなく、歯学、獣医学分野の利用も多く、前者では口腔粘膜・歯肉・歯・唾液などの分析が、後者では家畜やペットの臓器・被毛・血液・乳・尿・糞など多岐にわたる分析が多数行われている。

2) 環境科学

環境分野では、特に大気汚染の観点から現在まで数万という試料の分析が行われている。大気浮遊粉塵（エアロゾル）の組成は、大気環境汚染状況の調査に重要な役割を果たしているが、粒径別に採取される場合が多く、その場合は均一状、あるいはスポット状にフィルター上に採取される。NMCCではこれらフィルター上に採取されたエアロゾル試料の定量分析法を均一試料・スポット試料の両方に対して開発し、1試料あたり3分ほどの測定時間で全元素の定量分析が可能となっている⁶⁾。また近年注目を集めているナノ粒子の分析、体内挙動、発生機構に関する研究も複数行われている。それに加え河川水・飲料水・雨水などの分析も重要である。前二者は有害元素による広域的環境汚染の観点から、後者は地球温暖化や酸性雨の観点から特に重要だと言える。また雨水・雪・霧・樹氷などの試料も、大気環境に関する重要な情報を与えるものであり、多くの試料が分析されている。さらに海水、プランクトン、海洋生物などの分析も広く行われ、地球規模の環境変化が生態系に与える影響の実態、逆に海洋生態系の変化が地球温暖化に与える影響、さらに食物連鎖

の観点から人体に与える影響などが調べられている。

3) 公衆衛生学・食品学

公衆衛生学的な研究としては、特に「有害元素による広域的環境汚染とそれに伴う人民の体内曝露評価」のテーマで、多くの国際的研究が行われてきた。NMCC で開発された、手を加えない毛髪・爪・尿その他の体液の分析法は、極めて簡便で精度が良く、多数試料の短時間分析を可能とするものであり、広域的調査を行うために試料数が多くなりがち同テーマには最適なものである⁷⁾。さらに、水、土、エアロゾル、農作物など、全ての試料の定量分析法が確立されているため、曝露の主経路推定、環境への拡散状況に関しても多角的な情報を得ることができる。国際的なプロジェクトを通し、今まで数万という試料の分析が行われ、特に東・東南アジアにおいて人々の生活・健康を守るための研究に利用されてきた。実際、NMCC での分析結果をふまえて多くの改善がなされ、有害元素曝露を軽減することができた地域も少なくない。また食品・栄養学的な研究課題として、食品中の必須元素・有害元素摂取の観点から農作物、自然環境中の食用植物、海産物、加工品など多くの分析が行われているが、従来の調製法ではフッ素、ヨウ素などの注目元素の分析が困難であった。そのため食品に対する新たな調製法が確立され、従来不可能であった揮発性元素の分析も可能となった⁸⁾。

4) 地球科学、その他

地球科学的な研究にも広く利用され、岩石・鉱石・流体包有物・土壌・温泉水など地質・鉱物学そのものの研究から、地球科学の知識を環境学に応用した研究にいたるまで多数のテーマで研究が行われている。近年産業廃棄物施設や鉱山廃坑からの浸出水、あるいはヒ素などの有害元素を高濃度に含む温泉水による河川や地下水系の汚染が問題になってきており、それらが周辺環境に与える影響に関する研究も広く行われている。最近のトピックスとしては、植物による環境浄化作用「ファイト-レメディエーション」が注目されている。特に河口付近に堆積する有害元素を、特定の植物の生物濃縮作用を利用して回収し、土壌を浄化する試みである。上述の有害元素による人民の体内曝露問題に関する研究などは、その原因が飲料水（主に井水であり、鉱脈の影響を受けやすい）、石炭燃焼に伴う呼気など多様であるが、いずれも地球科学の知識が要求される問題であり、公衆衛生学者、地球科学者、分析者の協力体制が必要となるが、三者の協力体制が機能している例は稀であり、NMCC ではその構築も目指している。

さらに工業技術への応用、製品の品質管理など、産業界への利用も試みられている。このように NMCC の PIXE は、純粋な学術的研究から、人々の生活に密着した、直接人々の生活や健康を守るための実学にまで幅広く使われ、一般の人々にとっても身近なツールとなっている。

4. データベースの構築

4. 1 掲載データの選定

データベース中のデータは未発表のものを除くため、原則として 1994 年から 2004 年までに測定された試料約 5 万件のうち、試料数が 100 以上の代表的な試料のデータを中心に掲載した。代表的な試料をまとめたものを表 1 に示す。特に試料数の多いものとして、血清、毛髪、エアロゾル、水、鉱物学試料、植物、尿が挙げられる。

血清試料の場合、多くが臨床医学分野の試料であるが、その中でも例えば急性心筋梗塞患者や透析患者、腎疾患患者など色々な疾患患者の血清が存在する。これらを疾患別に掲載し、患者の性別、年齢が分かっている試料に関しては、それらも併せて掲載した。また公衆衛生学の観点からは、定期健康診断で採取された健康者の数年分の血清データを選定した。その他に食品・栄養学分野からは肥満者の血清データを選定した。このように同じ血清試料であっても研究の目的は様々であり、可能な限り多くの要求に応えられるようデータの選定を行った。掲載データの例として、図 2-a), b) に急性心筋梗塞患者（50 代女性）の血清スペクトルを示す。

表 1 : NMCC における代表的な分析試料

標準試料	約1200	血清	約4600
全血	約770	血漿	約900
髄液	約300	肝臓	約1100
腎臓	約300	尿	約1700
脳	約140	骨	約1100
爪	約130	毛髪	約3700
口腔粘膜	約680	歯肉	約770
エアロゾル	約3500	水	約2400
植物	約1800	土	約180
鉱物学試料	約2000		

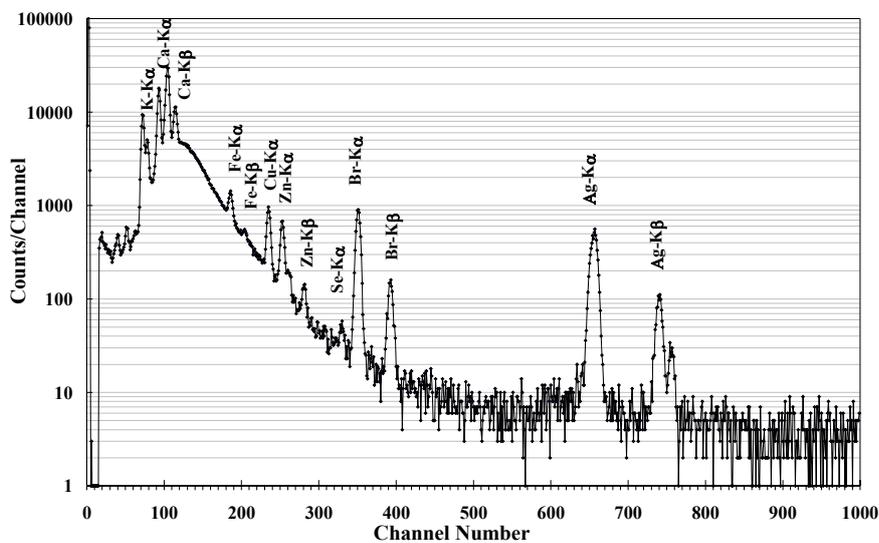


図 2-a) : 急性心筋梗塞患者の血清スペクトル (Si(Li)No.1、300 μ m Mylar 吸収体)

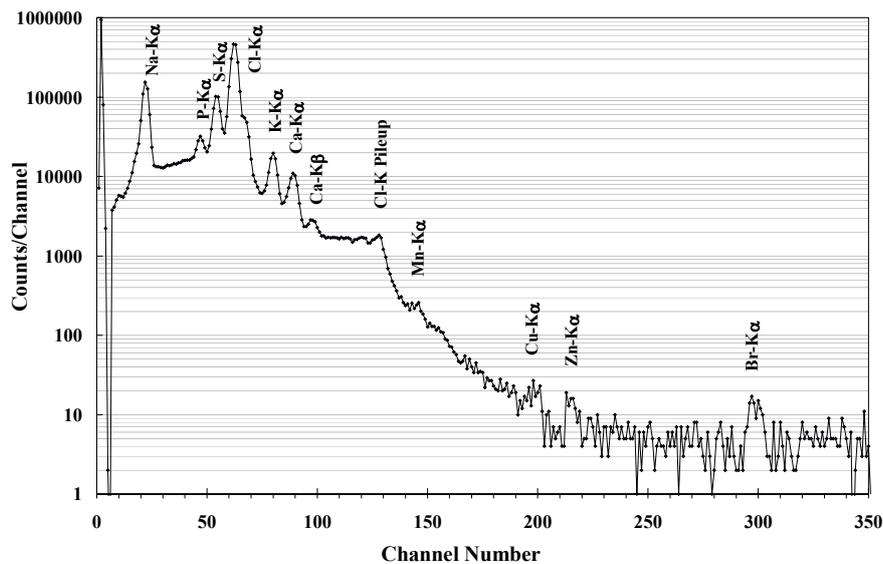


図 2-b) : a)と同試料 (Si(Li)No.2、吸収体なし)

この場合、特に亜鉛、セレンの濃度に注目し分析が行われている。過去に NMCC において行われた研究により、急性心筋梗塞患者の血清中の亜鉛およびセレンが、コントロール群と比較して有意に不足していることが分かっている。亜鉛は傷の修復等に使われる元素であるため、おそらく梗塞部位の修復に使われたものと思われるが、セレンはグルタチオンペルオキシターゼという酵素の主成分であり、セレンの不足が同酵素の不活性化を招き、心筋梗塞のリスクが増大したことが示唆された⁹⁾。

毛髪試料に関しては、前述の中国石炭燃焼地区に住むフッ素中毒患者やフィリピンの小規模鉱山 (Small-scale mining) で働く鉱夫の毛髪など、各国の有害元素汚染地域住民の毛髪データを国ごとに選定し掲載した。また公衆衛生学の観点からは、健康調査で採取した毛髪中元素濃度と、環境水中元素濃度との関連を検討し、生活環境因子の影響について解明する目的で研究が行われており、特定環境地域住民の毛髪データを掲載した。その他性別、年齢の分かっている健常者のデータも豊富にそろっており、年代別にそれぞれ選定を行い、多数存在するものに関しては統計精度の良いものを掲載した。また人間の頭髪以外にイヌやウシ、ウマといった数種類の動物の被毛データも存在し、種類ごとにデータを選定し掲載した。毛髪試料の標準値確立に向けた第一段階として、NMCC において現在までに測定された日本人健常者の毛髪中元素濃度の平均値を年齢、男女別に求めた。その結果を表 2-a), b) に示す。表に示されるように、0 歳から 70 歳以上まで幅広い年代にわたってデータが得られている。毛髪分析は、国内外における特定地域住民の特定有害元素による曝露評価の目的で行われることが多いため、健常者毛髪を分析する機会は少ない。しかし、健常毛髪に関しても年々データ収集が着実に進んでおり、国内の居住地域別、さらに国外の健常者からの採取も行い、データを拡充していく計画である。今後、他施設・他の分析法の結果が加わることにより、標準値確立にさらに近づくものと期待される。

表 2-a) : 日本人健常男性 166 人の年代別毛髪中元素濃度の平均値と標準偏差

Element	Age (number of sample)							
	0-9(n=7)	10-19(n=10)	20-29(n=47)	30-39(n=12)	40-49(n=37)	50-59(n=16)	60-69(n=30)	70-79(n=7)
Na	245±200	187±130	310±270	188±120	283±260	424±460	313±300	291±170
Mg	45±35	29±40	67±55	50±40	53±53	60±46	54±66	32±32
Al	25±32	59±50	31±38	50±46	41±40	28±30	55±49	53±42
Si	88±89	68±66	194±190	310±390	148±250	175±250	133±130	90±100
P	95±88	100±130	137±140	72±91	119±100	119±120	102±120	55±110
S	44300±12000	45100±9100	42800±6900	43500±8900	45700±7400	40100±9700	42600±6700	41100±9800
Cl	1340±960	1190±1900	966±1200	378±330	1280±1100	2380±3100	1430±1800	1780±1500
K	586±660	612±1100	325±420	119±84	240±210	445±560	318±410	564±520
Ca	522±270	1130±430	1530±970	1220±650	975±520	830±820	1010±740	933±570
Ti	19±28	6.0±4.1	8.5±9.4	9±11	7.9±9.3	18±26	7.3±9.9	12±10
V	0.36±0.74	0.12±0.28	0.46±0.71	0.5±1.1	0.45±0.83	0.38±0.77	0.46±0.71	0.35±0.51
Cr	0.41±0.37	0.35±0.44	0.45±0.45	0.32±0.49	0.55±0.91	0.39±0.38	0.29±0.44	0.31±0.42
Mn	1.09±0.74	0.80±0.68	1.02±0.67	2.7±4.8	1.1±1.3	0.98±0.84	0.9±1.1	0.75±0.31
Fe	18±10	15.2±6.1	22±20	17.1±9.8	16.0±8.9	22±11	22±22	19±16
Ni	0.48±0.77	0.55±0.39	2.4±5.6	0.87±0.95	0.76±0.69	1.0±1.8	1.0±1.0	2.0±2.9
Cu	31±31	27±15	54±120	27±15	27±10	20.5±9.4	22±12	21±11
Zn	179±73	259±62	274±82	296±97	291±93	274±120	241±82	227±85
As	0.08±0.18	0.39±0.42	0.32±0.88	0.30±0.53	0.35±0.86	0.24±0.38	0.30±0.41	0.45±0.56
Se	0.83±0.79	1.06±0.40	0.88±0.71	0.75±0.37	1.22±0.84	0.64±0.71	1.02±0.60	0.58±0.61
Br	11.0±8.2	10±10	9.3±7.7	9.8±8.8	11.2±9.0	11.4±7.5	16±25	39±64
Rb	1.4±2.2	1.7±2.5	0.9±1.2	0.8±1.4	0.9±1.5	0.7±1.3	0.9±2.0	1.2±1.7
Sr	1.6±1.5	1.7±1.5	5.6±4.2	3.5±2.2	3.0±2.4	2.4±4.7	2.4±2.8	3.6±3.3
Nb	0.53±0.89	0.12±0.22	0.54±0.95	0.45±0.97	0.46±0.73	0.7±1.0	0.27±0.48	0.14±0.34
Mo	1.43±0.69	0.62±0.77	1.0±1.5	0.7±1.3	0.7±1.2	0.54±0.61	0.69±0.89	1.15±0.97
Hg	2.7±2.6	5.1±2.3	2.7±2.6	3.4±3.6	6.4±3.8	5.4±4.6	4.4±3.1	7.6±4.0
Pb	3.9±2.3	2.5±2.3	4.0±3.3	4.6±4.9	3.7±3.2	3.3±4.3	4.6±5.7	4.2±3.1

表 2-b) : 日本人健常女性 239 人の年代別毛髪中元素濃度の平均値と標準偏差

Element	Age (number of sample)							
	0-9(n=14)	10-19(n=16)	20-29(n=51)	30-39(n=45)	40-49(n=42)	50-59(n=16)	60-69(n=44)	70-79(n=11)
Na	190±150	222±300	317±340	201±140	194±170	180±110	281±210	303±300
Mg	90±45	121±110	147±99	144±88	154±100	109±63	101±88	159±150
Al	39±30	118±150	50±59	55±55	41±49	42±90	42±52	25±31
Si	194±140	673±1700	1340±2900	1500±3600	688±950	516±1700	826±2700	214±250
P	97±99	140±150	148±120	106±100	93±97	96±94	107±100	99±150
S	45000±6300	44200±8800	41400±7500	40200±8100	1010±6400	39900±7600	41300±8000	44100±7100
Cl	314±220	1070±2200	385±750	233±270	207±310	278±460	642±890	814±1300
K	273±290	370±640	254±280	128±130	139±200	151±120	282±290	269±280
Ca	1920±690	2030±1300	3110±1800	3350±1700	3460±2000	2700±1600	2220±1300	2950±2100
Ti	13±15	19±19	59±88	22±26	21±22	22±21	22±25	37±42
V	2.0±3.3	0.7±1.4	0.9±1.2	0.8±1.4	0.7±1.3	0.7±1.3	3±15	1.2±1.7
Cr	0.14±0.22	0.27±0.33	0.38±0.59	0.31±0.47	0.31±0.53	0.41±0.63	0.25±0.39	0.51±0.53
Mn	1.10±0.91	0.96±0.63	1.2±1.7	0.84±0.66	1.0±1.2	1.4±1.4	3±15	1.8±2.4
Fe	21±12	25±12	25±17	16.8±8.9	18.6±8.0	21±13	116±610	28±30
Ni	1.3±1.4	1.4±1.1	3.0±4.1	2.0±2.8	2.4±2.3	2.1±3.0	4.2±8.6	2.2±2.7
Cu	58±61	45±39	80±87	41±30	48±43	36±31	55±110	29±13
Zn	321±100	273±220	427±430	479±560	362±330	323±230	323±280	406±530
As	0.14±0.38	0.23±0.54	0.15±0.50	0.17±0.32	0.24±0.45	0.14±0.36	0.18±0.44	0.26±0.45
Se	0.90±0.70	1.00±0.80	0.75±0.84	0.78±0.68	0.88±0.77	0.66±0.70	0.72±0.57	0.62±0.84
Br	5.0±2.3	15±26	30±46	29±53	27±40	15±16	49±130	21±15
Rb	0.42±0.52	1.0±2.0	5.1±9.8	1.1±2.6	1.1±2.6	0.6±1.1	5±21	2.4±3.2
Sr	7.3±5.0	6.0±3.7	9.8±5.0	10.3±6.4	11.8±8.5	8.4±5.1	7.0±5.8	9.3±6.8
Nb	0.9±1.2	0.56±0.99	0.6±1.3	0.43±0.90	0.5±1.0	0.40±0.60	0.50±0.75	0.8±1.2
Mo	1.3±1.5	0.66±0.78	0.9±1.2	0.73±0.90	0.6±1.1	0.64±0.76	0.51±0.75	0.9±1.0
Hg	4.2±4.2	2.6±3.0	2.0±2.4	3.0±3.2	3.2±3.8	4.0±3.2	3.4±3.6	3.4±3.3
Pb	7.2±6.0	5.8±5.5	9.6±8.6	5.9±4.6	5.6±4.6	4.2±5.2	4.0±4.5	5.9±5.6

掲載データの採用基準としては、生体試料のように個体差のある試料に関しては、標準偏差を見る意味でなるべく多数のデータを掲載するようにした。また、血清や毛髪など試料数がふんだんにあるものは性別・年齢別を考慮して均等になるようデータを選定した。また何千と分析を行った試料でも、年齢・性別・疾患名などのデータが揃っているものは少なく、データの明確なものを優先的に選んでいる。しかし例えば 60 代の健常者の血清などは、すべて掲載するにはデータが多すぎるため、結果に関わらず任意に選択を行っている場合もある。

さらに最近の分析需要の動向を考慮し、食品学および環境学分野のデータの充実も図った。NMCC においては環境を含めた生命科学分野の試料が大半を占めており、考古学や材料工学分野の試料の分析例は少ない。そのため分野的なバランスを考え、分析例の少ない分野の試料は優先的に掲載するようにした。

4. 2 データベースの構造

データベースは Windows および Macintosh 上で動作する「ファイルメーカー Pro8.0」(Filemaker, Inc.) を用いて作製した。このソフトを選択した理由としては、特に専用のハードを必要としないこと、維持管理が容易であること、ウェブ・データベースを公開する仕組みが比較的シンプルであること、などが挙げられる。データベースの入力や表示のインターフェースが一つになっているため、簡単な操作でデータベースの構築からインターフェースの作り込みまでできるようになっていることも特長の一つである。

検索方式としては、① 研究分野、② 試料の種類、③ 試料一覧から限定された試料を検索できるようにした。研究分野から検索する際の項目としては、文部科学省の科研費の分類方法にならい、過去に分析例のある分野をピックアップした。しかし同じ試料であっても、色々な分野の研究者が色々な研究目的で分析をおこなっているため、試料を研究分野別に分類することは非常に困難である。そのため、分野別分類だけでなく、大まかな試料の種類からも検索をかけられるようにした。その他に、例えば水試料の場合、温泉水や河川水といった具体的な試料名一覧から限定された試料を検索できるようにした。

データベースに掲載する情報として以下の 5 項目を選んだ。

- ① 典型的スペクトル (高エネルギー領域と低エネルギー領域の二組)

② 実験条件

- ・測定日
- ・検出器仕様 (検出器の分解能、大きさ、検出効率など)
- ・測定条件 (X線吸収体、ビームスポットのサイズ、測定時間、クーロン数など)
- ・調製条件 (調製方法、内部標準法の場合はその内部標準濃度)
- ・定量方法

③ 関連文献

④ コメント (測定の目的、試料情報、測定・解析上の注意)

⑤ 元素濃度値

典型的なデータベース画面を、一例としてアルツハイマー病患者から採取された血清に対して図3に示す。スペクトルに関しては、主なピークの同定を行った後、エクセルで書かれたものを図として直接貼り付けることにより、ファイルサイズのコンパクト化を図った。通常のPIXEにおいては一つの試料に対して、高エネルギー領域と低エネルギー領域の二組があるが、その他にGe検出器でフッ素分析を行った試料に関しては γ 線スペクトル、大気PIXEで測定が行われた試料に関してはそのスペクトルを掲載した。

その他の情報は、画面ページの下部に表示させた。実験情報、測定条件、関連文献、コメント、元素濃度値の五つのタブを設け、そのタブをクリックすることによりそれぞれの情報を参照することができる。

実験情報のタブには、測定日、検出器、調製条件、定量方法の四つの項目を掲載した。検出器は通常使用されているSi(Li)検出器2台と大気PIXE用のSi(Li) (Si(Li) No.1-3)、 γ 線スペクトル測定用のGe、計4台の検出器のうち、表示されているスペクトル測定に用いられた検出器がマークされている。それぞれの検出器仕様に関しては、それらの情報を別ページの一つにまとめて掲載した。項目横のボタンをクリックするとそのページに切り替わり、検出器情報を参照できるようになっている。さらにそれぞれの検出器の検出効率曲線も閲覧できるようにした。調製条件の項目には、試料調製法の名称と、内部標準法の場合その元素および濃度を記入した。試料調製法は数種類に限定されるため、各々の方法の手順を別ページの一つずつにまとめた。検出器情報と同様に、項目横のボタンをクリックするとその別ページに切り替わり、試料調製法の情報を参照することができる。定量方法の項目に関しては、あらかじめ内部標準法、外部標準法、無標準法の三つのボタンを設け、その試料に用いられた定量方法がマークされている。

測定条件のタブには、X線吸収体、ビームスポットサイズ、測定時間、クーロン数の四つの項目を設けた。X線吸収体はその試料の測定に用いられた吸収体が表示される。現在NMCCで使用されている吸収体の情報は別ページの一つにまとめた。項目横のボタンを押すとそのページに切り替わり、吸収体情報を参照することができる。また特殊吸収体の構造と効果例についてのページを別に設け、同一の試料に対して通常のプラスチック吸収体を用いたスペクトルと特殊吸収体を用いて測定した場合のスペクトルを併せて掲載した。ビームスポットサイズの項目は、現在使用されているビームコリメータは通常6 mm ϕ あるいは3 mm ϕ のどちらかであるため、あらかじめ二つのボタンを設け、その試料の測定に用いられたコリメータがマークされている。

関連文献に関しては、一年間の共同利用の成果報告をまとめた「NMCC共同利用研究成果報文集」およびPIXE研究の専門雑誌である「International Journal of PIXE」を中心に掲載した。

コメントは、測定の目的や試料の詳細、臨床医学試料などであれば患者の性別や年齢等把握している限りの情報を掲載した。また、測定・解析時の注意事項などがある場合は、記入した。

メニューへ
一覧表示
PIXEデータベース
検索画面へ
レコード番号 E-2

系 生物系	分野 医歯薬学	分科 臨床医学	細目名
種類 血液	試料名 患者血清	アルツハイマー病	<input type="button" value="検索"/> <input type="button" value="試料一覧"/>

スペクトル1

スペクトル2

実験情報	測定条件	関連文献	コメント	元素濃度値
測定日 1994/11/24				
検出器 <input checked="" type="checkbox"/> SKLi-1 <input checked="" type="checkbox"/> SKLi-2 <input type="checkbox"/> SKLi-3 <input type="checkbox"/> Pure-Ge <input type="button" value="検出器情報"/>				
調製条件 ビベッティング In: 100 μg/ml <input type="button" value="調製法"/>				
定量方法 <input checked="" type="radio"/> 内部標準法 <input type="radio"/> 外部標準法 <input type="radio"/> 無標準法				
				測定履歴 <input type="button" value="関連レコードへ"/>
				1 1994/11/24 患者血清 2 1994/11/24 患者髄液

図 3 : データベース画面

公開方式としては、日本アイソトープ協会のホームページにリンクさせ、原則として誰にでも閲覧可能な方式にする予定であるが、詳細な内容に関しては未定である。申請者にアクセスのキーワードを与えるか、全く無制限に閲覧可能とするのか、また有料にするか無料にするか、などの方式に関しては、日本アイソトープ協会やPIXE研究協会との話し合いにより、なるべくユーザーの利便性を優先して決めたいと考える。著作権の問題に関しては、本データベースを論文や学会発表に引用する際は必ず参考文献として本データベース名を紹介し、データ提供者の関連論文がデータベース上に記載されている場合には、その引用を義務付けようと考えている。しかしさらに細かいルールに関しては未定であり、それもPIXE研究協会などの意向をふまえ、決めていきたいと考えている。

4. 3 データベースのための新たなデータ取得

本研究においては、PIXEで分析可能なあらゆる試料の情報を含むデータベースの構築を目標とするため、欠落・不足しているデータに対しては、新たに測定を行うことによりデータベースの完成を目指した。購入可能な標準試料の分析に関しては、施設間の校正の観点から可能な限り多くの測定を行い、また今まで多くの分析が行われている試料に対しても、吸収体等測定条件を変えてスペクトルを取得するなど、より多くのデータ収集を行った。例として、100、300、500、1000 μm Mylar と 45 μm 厚アルミホイルの5種類の吸収体を用いて測定した山菜試料のスペクトルを図4に示す。

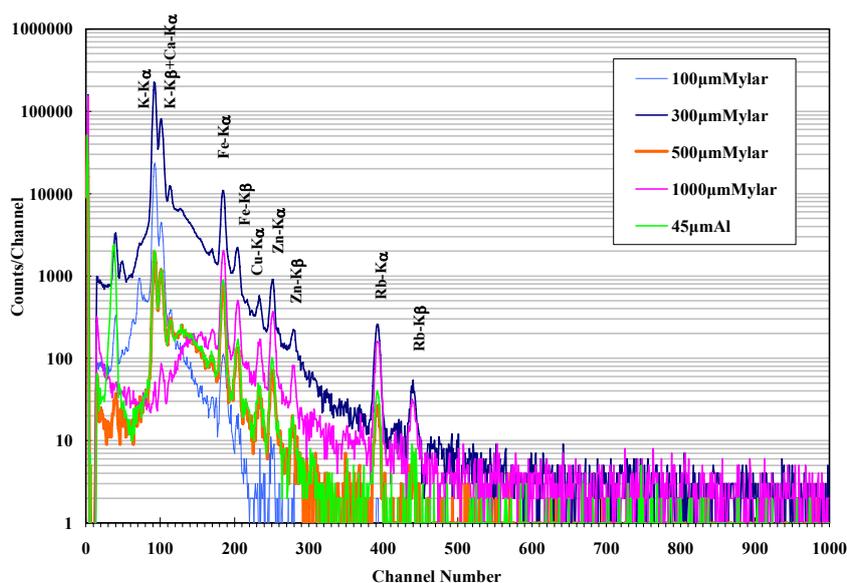


図4：山菜試料のスペクトル (Si(Li)No.1、5種類の吸収体を使用)

前述のように、NMCCでは既存の2台のSi(Li)検出器にGe検出器を組み込んだシステムが構築され、フッ素の定量分析が可能となった。それによりフッ素と他元素との相関や複合曝露の評価も可能となり、従来の分析法ではなし得なかった多角的な公衆衛生学的研究への応用が期待される。 γ 線スペクトルデータは通常のPIXEスペクトルに比べ圧倒的に数が少ないため、データを充実させるために温泉水や湧水¹⁰⁾、山菜や野菜、海藻、きのこなどの食品試料¹¹⁾、土壌や河川水、海水などの環境試料、中国の石炭燃焼地区のフッ素中毒患者の毛髪試料等に対して、 γ 線スペクトル測定およびフッ素分析を行った。そのスペクトルやフッ素濃度値もデータベースに加えられた。一例として、Ge検出器で測定した温泉水の γ 線スペクトルを図5に示す。

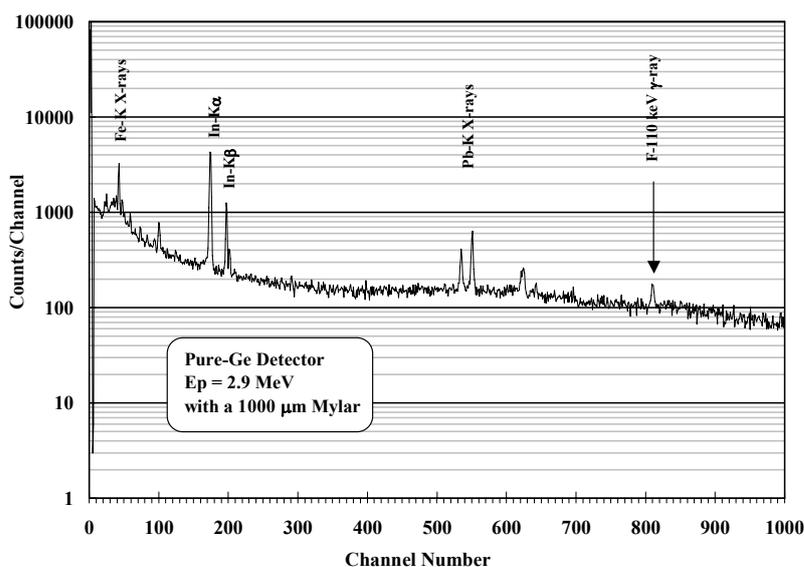


図 5 : 温泉水 γ 線スペクトル (Ge 検出器、吸収体 1000 μ m Mylar)

また、過去に大気 PIXE 装置を使用して分析を行ったユーザーは、我々を除き 1 グループのみであるため、大気 PIXE によるスペクトルデータも真空内 PIXE スペクトルに比べ圧倒的に数が少ない。NMCC においては、昨年大気 PIXE により測定された試料の定量分析が可能となったため、今後積極的に活用していく予定である。そのための基礎データとして、今回種々の標準試料、生きたままの植物試料、毛髪試料等に対して大気 PIXE 分析を行った。その掲載データ例として、毛髪試料のスペクトルを図 5-21 に、標準試料 City Waste Incineration Ash (BCR-No.176) のスペクトルを図 6 に示す。

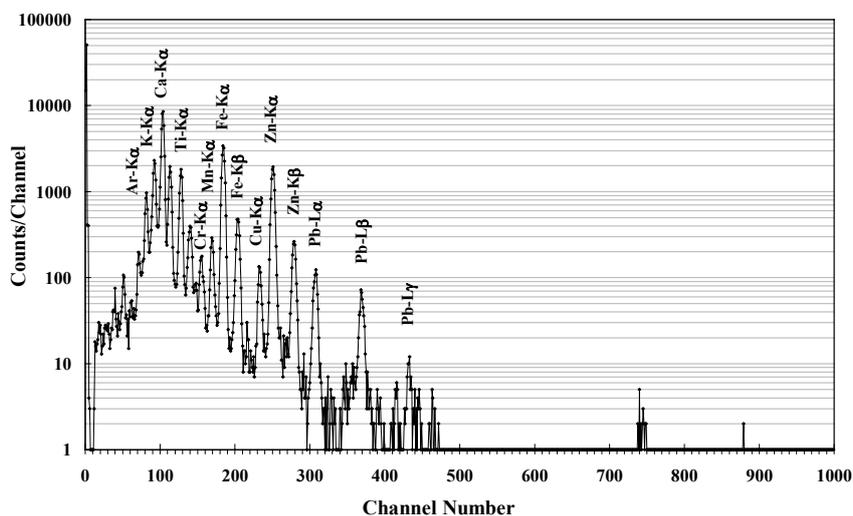


図 6 : City Waste Incineration Ash (BCR-No.176) の大気スペクトル (Si(Li)No.3、300 μ m Mylar 吸収体)

5. 結論

PIXE 分析技術が開発され、そして様々な分野に応用されてから 30 余年になる。しかしながら、まだ分析技術としての地位は確立されていない。その理由として、PIXE 分析装置が 1 MeV 以上のエネルギーの粒子線加速器を使用すること、他の分析方法よりその解析方法において物理的知識を必要とされること、PIXE 分析で得られた分析結果が世間にあまり公表されていないことなどが挙げられる。NMCC では、PIXE 分析を用いた研究のために全国共同利用を実施している。今後、全国に設置されている多くの加速器施設が PIXE 共同利用を行えば、粒子線加速器を使用することの問題は解決される。一方、分析方法については、NMCC においては現在、スタッフが実験から解析までを行っており、この作業はどこの加速器施設でも行うことができる訳ではない。さらに、PIXE 分析結果はインターネット上においてもほとんど公表されていない。そこで、PIXE 分析方法と分析結果の公開を行うために、データベースシステムを構築することを本研究の目的とした。

本研究においては、NMCC における過去 10 年間の PIXE データ（スペクトル、測定条件、試料に関する情報、元素濃度値、参考文献等）を、科研費で使われている研究分野・詳細項目に従って整理・分類し、研究題目でも索引できるようにデータベース化した。また、異なる測定条件に対するスペクトル、まだ多く分析が行われていない試料に対するデータ、それに伴う新たな試料調製法に対するデータ等に関して、新たなデータを取得し、データベースの完成度を高めた。特に近年、食品中の必須元素・有害元素に対する注目度が急速に高まっているため、多種多様な食品に対する試料調製法の確立を目指し、それを用いて多くの種類の食品に対するデータを取得した。その結果、各分野のデータ量について偏りが無いデータベースを完成させることができた。今回、1000 試料をデータベース化した。NMCC では、これまでに 6 万以上の試料分析を行っているので、今後、これらを整理することと新たに分析するデータも追加し、PIXE 分析データベースのより一層の充実を図る。さらに、本データベースを基準とした PIXE 分析研究者のネットワークも可能になる。他施設にも呼びかけデータの提供と共有を行うことにより、施設間・分析手法間の校正を計り、基本的な試料に対する PIXE 分析の標準値の確立へと発展させていきたい。

本研究により、誰でも検索、参照できる PIXE 分析データベースが構築された。本データベースの利用は、多くの研究分野の発展に今後貢献できるものと期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、仁科記念サイクロトロンセンター共同利用のユーザーの方々には、データおよび試料情報の提供にご協力いただきました。この場を借りて、謝意を表します。特に、秋田大学工学資源学部・石山大三教授、滝沢村埋蔵文化財センター・井上雅孝先生、盛岡大学短期大学部・小嶋文博准教授、秋田県健康環境センター・斉藤勝美先生、岩手県予防医学協会・櫻井則彰先生、岩手大学農学部・佐藤至准教授、岩手医科大学医学部・三浦吉範先生、農業環境技術研究所・箭田佐衣子先生には、詳細な試料情報の提供にご協力いただきました。厚く感謝申し上げます。

参考文献

1. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa et al., "Bio-PIXE at the Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.2, No.3 325-330 (1992)
2. 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)
3. S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, Y.Saitoh and K.Sera, "In-Air PIXE System at NMCC", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.7, No.3&4, 171-177 (1997)
4. K.Sera, K.Terasaki, J.Itoh, Y.Saitoh and S.Futatsugawa, "Physical Quantitative Analysis in In-Air PIXE", submitted

to *Int'l Journal of PIXE* (2007)

5. K.Sera, S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, Y.Saitoh and K.Matsuda, "Quantitative Analysis of Bio-medical Samples of Very Small Quantities by the Standard-free Method", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.7, No.3&4, 157-169 (1997)
6. K.Sera, S. Futatsugawa and K.Saitoh, "Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nuclepore Filter", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.7, No.1&2, 71-85 (1997)
7. K.Sera, K.Terasaki, J.Itoh, Y.Saitoh and S.Futatsugawa, "Standard-Free Method for Body Fluid Samples such as Saliva, Sweat, Snivel and Tear", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15, No.1&2, 47-57 (2001).
8. 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 27-39 (2005)
9. Y.Miura, C.Itoh, T.Miyakawa, K.Nakai, K.Hiramori, K.Sera and S.Futatsugawa, "Simultaneous Determination of Trace Elements in Sera of Patients with Acute Myocardial Infarction by PIXE", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.3, No.4, 295-300 (1998).
10. J.Itoh, S. Futatsugawa, Y.Saitoh and K.Sera, "Quantitative Analysis of Multi-elements Including Fluorine in Spring- and Hot-Spring Water Samples Taken around Mt. Iwate by a PIXE System", *Radioisotopes*, Vol.54, No.7, 205-212 (2005) (in Japanese except abstract)
11. J.Itoh, S.Futatsugawa, Y.Saitoh and K.Sera, "Fluorine and Multi-element Analysis of Environmental Samples by means of PIXE System", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15, No.3,4, 285-291 (2005).

Construction of a PIXE database for supporting PIXE studies

J.Itoh¹, S.Futatsugawa¹, Y.Saitoh², K.Sera³ and K.Ishii⁴

¹Radioisotope section, Japan Radioisotope Association
2-28-45 Komagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

²Takizawa Laboratory, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

⁴Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University
01 Aramaki Aza Aoba, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

Abstract

A database of PIXE data, which have been accumulated at NMCC, has been constructed. In order to fill up the database, data are newly obtained as many as possible for the kind of samples whose number is small. In addition, the data for different measuring conditions are obtained for several samples. As the number of γ -ray spectrum obtained with a HPGe detector for the purpose of analyzing light elements such as fluorine, is overwhelmingly small in comparison with that of usual PIXE spectra, γ -ray spectrum and elemental concentration of fluorine are obtained as many as possible for food, environmental and hair samples. In addition, the data taken with an in-air PIXE system have been obtained for various samples. As a result, the database involving contents over various research fields is constructed, and it is expected to be useful for researches who make use of analytical techniques. It is expected that this work will give a start to many researchers to participate in the database and to make calibration with each other in order to establish reliable analytical techniques. Moreover, the final goal of the database is to establish the control concentration values for typical samples. As the first step of establishing the control values, average elemental concentration and its standard deviations in hair samples taken from 405 healthy Japanese are obtained and tabulated according to their sex and age.