

過去 25 年間にわたる NMCC の PIXE 共同利用

世良耕一郎¹、後藤祥子²、細川貴子²、齊藤義弘²、高橋千衣子²、
寺崎一典¹、佐々木敏秋¹、伊藤じゅん³、畠山 智³、二ツ川章二³

¹ 岩手医科大学医歯薬総合研究所高エネルギー医学研究部門（サイクロトロンセンター）
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

² 日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-1

³ 日本アイソトープ協会
113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

1 NMCC と PIXE 全国共同利用の沿革

仁科記念サイクロトロンセンター（以下 NMCC）は公益社団法人日本アイソトープ協会（以下 RI 協会）により設立され、我国の「物理学の父」と呼ばれる仁科芳雄博士（1890-1951）にちなみ名付けられた。仁科博士は、日本で最初・世界で二番目のサイクロトロンの製作者としても知られている。RI 協会は、1970 年代に始まり当時期待を集めていた「陽電子核医学」（PET）を国内に普及させるため、岩手県滝沢村（現在は滝沢市）に建設を予定していた医療用 RI 廃棄物処理施設（滝沢研究所）に併設する形で PET 施設設立を計画していた。まだ PET 施設を持たない岩手県の方々に PET 診断を供給することにも意義があった。そのためには、地元唯一の医学研究機関である岩手医科大学（以下岩手医大）との協力関係が不可欠であり、両者の協力関係の元に計画が進められた。その途上、医療用小型サイクロトロンを PIXE に応用する提案が岩手医大準備室長であった故角田文男教授から出され、その技術的可能性を検討するため、当時日本アイソトープ協会故鈴木進滝沢研究所所長が角田教授と共に、筆者の一人世良が勤務していた東北大サイクロトロン RI センターに相談に来られた。当時当センターの織原彦之丞教授の案により PIXE への応用が可能であることが示唆され、世良が岩手医大に赴任し全国共同利用のための技術開発に当たることとなった。その後 RI 協会と岩手医大の間で覚書が交わされ、施設・設備に加え維持費、及び管理業務を RI 協会が負担し、PIXE・PET の全国共同利用を遂行するための専門知識・技術を岩手医大が提供すること、医療行為に関しては全て岩手医大の責任のもとに行う旨確認された。

建屋・設備の完成は平成 2 年、世界初の医療用小型サイクロトロンの PIXE への応用は、deuteron

の加速パラメータで H_2^+ イオンを加速する方法^{1,2}で低エネルギー陽子ビームの加速に成功し、可能となった。その年にビーム加速テスト及びビーム輸送テストが完了し、11月にPIXEの初スペクトルが得られた。その後、共同利用提供のための測定系の整備、定量分析法などの開発が行われ^{2,3}技術的基盤が築かれた後、試験的な研究（主に医学研究）に供され、平成4年ころから各学会誌に成果が掲載され始めた。その後平成5年4月より正式に全国共同利用が開始された。当初は医学研究が主体であったが、共同利用が進むに連れ利用分野は急速に広がり、地球科学、分析化学、大気環境学等の研究に応用され始めた。試料が多様化したことから基本的技術のみでは対処が難しくなり、利用者の要望に応える形で多くの技術開発が行われた。その後応用分野はさらに広がり、地圏・水圏における環境学、考古学、木質化学、森林学、農学、海洋生物学、水産学、金属毒性学等に応用されるようになった。

当時、PIXE分析提供可能な施設は全国に複数存在したが、測定から解析まで一貫したサービスが可能な施設は皆無だった。世良は、PIXEの知識を持たない利用者が容易にPIXEを利用できるよう、次の二つのスローガンを掲げた。それらは、1)「朝試料をお持ちになれば、夕刻には結果をお渡しします」、2)「全ての試料の定量分析を行います」であり、これらのスローガンにより応用分野が益々広がって行った。特に「全ての試料の定量分析」を謳う施設は世界に例が無く、そのためその後、種々の国際的環境問題の解決に取り組むことになった。その詳細は本報文集参考文献4を参照されたい。

2 PIXE 共同利用の運営

共同利用課題は年度に半期ずつ2回募集が行われ、全国・多分野にわたる10人の有識者により組織される共同利用委員会（委員長 小川彰岩手医大理事長）により審査され、採択される。採択された課題にはマシンタイムが配分され、半期毎のスケジュールが組まれる。通常火曜日の午前、水曜日の午後、木曜日の午前午後のマシンタイムはPET用に供され、PIXEのマシンタイムはそれ以外の時間、ほぼ毎日組まれている。共同利用の利用者の負担金はPIXEの場合半期で40,000円、これは「協力金」の名目である。現在までの半期ごとの課題数は25~38の間で推移してきた。

利用者の義務としては、年1回5月に行われる「NMCC共同利用研究成果発表会」において1課題につき1題以上の成果報告を行うこと、また年に1回発行される「NMCC報文集」に1課題1編以上の原稿を寄稿することである。

3 共同利用供給のための基本的技術開発

3.1 低エネルギー陽子ビームの加速

PIXEに最適な陽子エネルギーは3 MeV から 6 MeV とされている⁵。平成30年現在、PET専用小型サイクロトロンは我国に150台以上存在し小型加速器の多くを占めるが、PIXEへ応用されているのはNMCCの1台のみである。その理由は、 ^{11}C を効率良く製造するために陽子エネルギーが15 MeV以上必要であり、それはPIXEに最適なエネルギーの4倍高く、その場合、通常エネルギーでは6 keV 辺りまでしか寄与の無いSEB（二次電子制動輻射）⁵がスペクトルの全領域を支配し、さらに γ 線のCompton反跳電子によるバックグラウンド（BG）収量も増大するためS/N比が悪化し感度が著しく悪くなるためである。

我々は東北大織原教授の案に従い、deuteron（重陽子）ビーム加速パラメータで H_2^+ イオンを加速することにより、低エネルギー陽子ビームの取り出しに成功した。主マグネットの磁場が固定されている場合、同じ運動量のビームを加速でき、我々のサイクロトロンでは、陽子エネルギーの半分 = 8.3 MeV の重水素ビームが定常的に取り出せる。 H_2^+ イオンはdeuteron粒子より僅かに重く磁場の調整で分離可能であり、個々の陽子エネルギーとしては約4.15 MeVの陽子ビームが得られる。PIXEコースはPETのRIターゲットを本体から分離するための2枚の20 μm -thick Ti膜で真空系が分離されており、2枚の膜の間は膜冷却用のHeガスが循環している。それらを通過し個々の陽子に分かれPIXEコースに導かれた陽子ビームはenergy lossのため2.9 MeVと、ほぼPIXEに最適のエネルギーとなる。Energy loss

中にビームは分散し、PIXE ターゲットに導かれるのは beam emittance の中央のほんの一部になるが、それでも on target で 100 nA 以上の PIXE 分析には十分なビーム量が確保できた。

PET用小型サイクロトロンをPIXEに応用することには、技術的意味以上の大きな実用的意味がある。PETでもっとも良く使われる¹⁸F、例えば¹⁸F-FDG製造の場合、¹⁸Fの半減期が2時間弱あるため朝40分ほどの照射で1日分のFDG製造が可能であり、6人以上の患者の診断ができる。従って加速器としての運転時間は1日1時間以内、それ以外の時間は貴重な高エネルギー発生装置が遊んでいることになる。その時間をPIXEに応用することができれば、多分野の研究に役立てる。実際我々の場合もマシンタイムとしてはPIXEの方が圧倒的に多い。もう一つの利点は、多分野の専門家が同じ施設に集まることにより学際的な情報交換や分野を超えた共同研究が可能になり、それは医学の発展にも大きく貢献することが期待されるという点である。

3.2 真空 PIXE における 2・3 検出器同時計測システム

PIXEの長所の一つは、Na以上の全元素分析を同時に短時間でできる点にある。しかし軽元素と重元素を同時に計測することは非常に効率が悪く、X線吸収体の使用が必要になる。軽元素のX線発生断面積が2桁以上重元素よりも高く通常濃度も高いため、吸収体なしでの測定の場合軽元素からのX線がスペクトルの大半を支配し、重元素からのX線に対する統計精度を高めるためには膨大な計測時間が必要となるからである。一方、吸収体を用いた場合は軽元素からのX線は殆ど吸収されてしまい測定不能となる。従って吸収体 on/off のスペクトルを、ビーム強度を調整しながら二回に分けて測定しなければならなかった。2検出器同時測定システム^{2,3}は2台のSi(Li)検出器を用い、1台には種々の吸収体を装着し中～重元素の測定用とし、もう1台には吸収体を用いず計数率を調整するための graphite collimator を装着し、計数率のバランスを取りながらNaからUまでの全元素同時短時間分析を可能とするものである。

さらに我々は、intrinsic Ge 検出器を PIXE 散乱槽に設置し prompt γ 線を測定することにより、フッ素分析を可能とする3検出器同時計測システムの開発を行った⁶。我々が参加する国際環境協力プロジェクトにおいてフッ素分析が求められることが多いためである。フッ素はヒ素・水銀と並び、東・東南アジアにおける有害元素広域的汚染問題における三大 pollutants の一つであり、中でも最大の1億人の中毒患者を生み出していると言われる。NMCCでは、環境問題に関連して、茶葉、サメの歯、飲料水中等のフッ素分析が同システムを用いて行われている。

3.3 スペクトル解析プログラム SAPIX 及び binary data 変換プログラム TRAN

PIXE 解析において、定量法の選択に依らず常に必要となるのはスペクトル解析である。ピークが殆ど幅を持たない γ 線スペクトルとは異なり特性 X 線ピークの相対分解能は広く、通常複数のピークが重畳するため最小二乗法による fitting によるピーク分離、BG 関数差引が必要になる。世良は、NMCC に赴任する以前から SAPIX (Spectrum Analysis for PIXE) プログラムの開発を NEC-PC98 機に対し N88-Basic の言語を用い、修正 Marquardt 法に基づき行っていたが、赴任後それを完成させ、数年後 Quick Basic に書き換えることにより DOS-V 機、Windows 機による解析が可能となった^{2,7,8}。さらに 1995 年、従来の Gauss 関数だけではなく、低エネルギー側の tail function と step function を含む response function を組み入れた新 version の SAPIX を完成させた^{9,10}。また、binary format の異なる各社多重波高分析機 (MCA) のデータ、またあらゆる format の text file を読み込み編集し、SAPIX が読み込み可能な 4 種の binary 形式のいずれかに変換し、かつ SEIKO-EG&G 社の MCA とスペクトルデータの転送を行うプログラム TRAN の開発も行った⁷。

3.4 多種入射粒子・入射エネルギーに対する電離断面積計算プログラム ICAPER

スペクトル解析で求められた各ピーク収量から元素濃度の定量値を導くためには、2.9 MeV 陽子ビームに対する電離断面積を求めなければならない。だが電離断面積の知識がなくても、試料と同一のマトリクスを持つ「標準試料」を多数用意・測定し検量曲線を作り、濃度の定量値を求める方法もある。しかしそれは限定された種類の試料だけを分析する施設でのみ有効である。NMCC では当初から、あらゆる

る性状・組成の試料分析を目的としていたため、我々には X 線発生断面積など 3 つの物理量を用いて解析を行う「物理的定量法」以外の選択肢はなかった。PIXE は「絶対定量」が可能な数少ない分析法の一つであるが、通常は外部・内部標準法等で既知濃度の元素を利用し、それを指標元素として以下の式で各元素濃度の定量値が得られる。

$$C_a = C_s \times \frac{Y_a \times \sigma_{Xs} \times A_s \times \text{Eff}_s}{Y_s \times \sigma_{Xa} \times A_a \times \text{Eff}_a} \quad \text{—(1)}$$

ここで C_a は分析対象元素の、 C_s は指標元素の濃度、 Y_a 、 Y_s はそれぞれのピーク収量、 σ_{Xa} 、 σ_{Xs} はそれぞれに対する X 線発生断面積、 A_a 、 A_s はそれぞれの特異 X 線に対する吸収体の透過率、 Eff_a 、 Eff_s はそれぞれの検出効率である。(1) 式を基礎に、指標元素とのピーク収量の比を実験的に求めれば、任意の元素の濃度を求めることができる。

X 線発生断面積は、電離断面積から蛍光収量、放射幅など^{11, 12, 13}の物理量から求めることができる。電離断面積を求める理論としてはいくつか有力なものがあるが、PWBA 理論¹⁴を基礎に種々の補正を施した ECPSSR 理論¹⁵が広いエネルギー領域、全元素に対し実験値を良く再現することが我々の測定で確認されていた^{16, 17}。世良は、赴任前に同理論に基づく電離断面積計算プログラムを大型計算機に対して完成させていたが、赴任後それを通常の PC 用書き換えプログラム ICPER を完成させた⁷。同プログラムにより、0.5~10 MeV 以上にわたる入射エネルギー領域に対し、全元素、K・L・M 殻内全 subshell に対する電離断面積を短時間に得ることができる。

3.5 検出効率曲線を正確に取得する方法と専用プログラムの開発

多くの施設では PIXE の入射エネルギーが固定のため、上記 X 線発生断面積は計算を他施設に依頼して得ることもできる。しかし物理的定量法に不可欠な検出効率曲線は個々の半導体検出器固有のものであり、施設・検出器ごとに決定されなければならない。同一の製品番号であっても不感層の厚さなどに個性があり、一般にメーカーが提供する検出効率曲線と実際のは異なる。その測定が困難なことが、物理的定量法を行う施設が少ない理由の一つであった。

我々は、化合物結晶粉末と原子吸光用標準液を用い、相対検出効率を各エネルギー点において求め、それらの実験値に対して最小自乗法 fitting を行うことにより、全エネルギー領域における検出効率曲線を一気に得る方法、及び専用プログラム Eff を開発した^{18, 19}。Fitting 関数としては、検出効率を決定する 5 つの量 (Be 入射窓・Au 電極・不感層・表面に付着する氷層の厚さ、及び空乏層の厚さ) をパラメータとし、吸収・突き抜けの効果を指数関数で表した関数²⁰を用いた。絶対測定を行うためには標準線源が必要になるが、特に、Si 吸収端などの影響で曲線が複雑な変化を見せる低エネルギー領域における RI 標準線源が少なく、精度の良い fitting が難しい。一方、外部・内部標準法、無標準法を用いた場合は、絶対検出効率の知識は必要なく、相対値が求められれば十分である。また本法には、低エネルギー領域で十分な数の実験点を得られる利点がある。我々の保有する 5 台の半導体検出器 (Si(Li)×4, Ge×1) に加え、試験的に使用した SDD^{21, 22} の検出効率は全て同法で得られたものであり、それが定量分析の基礎となっている。

3.6 吸収体の透過曲線を正確に取得する方法と専用プログラムの開発

上述のように 2 検出器同時計測システムは吸収体の使用を前提としているが、千差万別の組成を持つ試料に対し感度・精度・効率の良い測定を行うためには、それぞれに合った吸収体の使用が要求される。通常用いられるプラスチック吸収体の場合、組成が分かれば各 X 線エネルギーに対する透過率曲線を、光子の反応断面積から理論的に求めることもできる。だが我々は特定の重元素を多量に含む地球科学・工学試料の高感度分析のために「特殊吸収体^{23, 24, 25}」を開発し日常的に用いている。それは金属の吸収端、また金属やプラスチック膜上の大小の hole を持つ複雑な構造のものであり、そのような吸収体の透過曲線を理論的に求めることは不感能である。

我々は、吸収体 on/off 時のスペクトルを採取し、吸収体の効果を受けない γ 線による Compton BG²⁶

を差し引いた後互いに除算し、全エネルギー領域にわたる透過曲線を簡便・正確に測定する方法と専用プログラムを開発した^{27, 8}。本法を用いれば、如何なる複雑な構造を持つ吸収体に対しても、その透過曲線を精度よく測定できる。

3.7 フィルター上に均一/spot 状に採取された試料に対する外部標準法の開発

共同利用開始後まもなく、大気環境試料分析の需要が急増した。当初は多くがニュークレポアフィルター上に均一に吸引されたエアロゾル試料だったが、その後粒径別の情報が求められるようになり、インパクターを用い粒径別にエアロゾルを採取する手法が一般化した。その場合、粒径によっては点状 (spot 状) に採取される試料の定量分析も要求されるようになった。

大気環境学における PIXE の長所は、他の方法のように試料のフィルターからの抽出が不要で、全く手を加えないそのままの試料を簡便に分析でき、抽出による不確定要素が完全に排除される点にある。ビーム・測定条件を変えずにそのままホルダーに張り付けただけの試料を送るだけの操作のため、試料間の相対値が極めて正確に得られ、step sampler で 1 時間ごとに採取された試料中の各元素の濃度変化などが正確に観察できる。その利点を生かすため、上記 2 種の試料に対し、それぞれに外部標準法を開発した^{28, 25}。Fig.1 にその原理を示す。

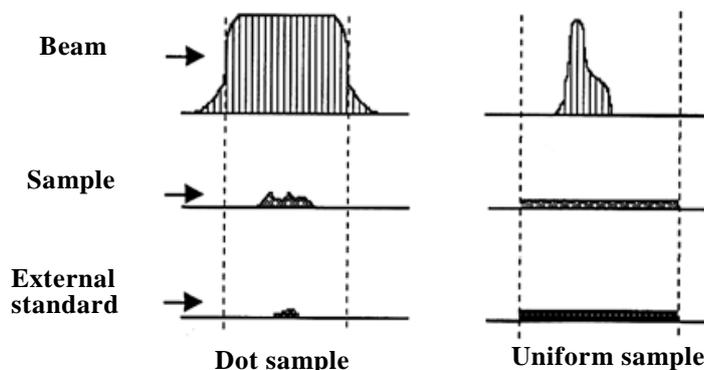


Fig.1. Schematic drawing of the quantification methods for dot-form and uniform samples based on the external standard method. For a uniform sample, a proton beam irradiates uniform portion of a sample and a uniform external standard. Elemental concentration is obtained by comparing the peak yield normalized with the integrated-beam current in the unit of ng/cm^2 . A dot sample and a dot-form external standard are irradiated with a uniform-shape beam and the elemental weight can be obtained in the unit of ng .

本法は、現在まで 2 万を超えるエアロゾル試料に加え、河川水中不溶成分をフィルター抜吸引した試料、岩石の粉末を吸引した試料など多くの試料の定量分析に応用されている。

3.8 硝酸灰化-内部標準法の確立

共同利用開始前に先ず求められたのが基本的な試料調製法の確立である。PIXE 分析開始時は、メノウ乳鉢内で試料に蒸留水を加え、力任せに均一化し内部標準を加える方式であったが、その方法は試料や内部標準元素の均一性に大きな問題があった。そのため筆者の一人である二ツ川は、秋田大学岩田吉弘先生の助言を求め、圧力容器内で濃硝酸・内部標準ともども試料を灰化し均一にする方法²⁹を確立させた。同法は、現在も医学生物学試料調製の基本となっている。

4 世界的環境問題解決のための取り組み

我々は多くの環境問題に問組んできたが、中でも東・東南アジアにおける有害元素による広域的環境汚染問題解決に力を入れてきた³⁰⁻⁴⁶。水銀汚染の問題に関しては、現在ほぼ Artisanal Small-scale Gold Mining (ASGM) の問題に集約されており、我々はフィリピン、インドネシア、インド、モンゴルにおける ASGM 由来の問題を解決するための研究に参加してきた^{30, 32, 34-36, 40, 46}。ヒ素汚染の問題は、主に中国、バングラデッシュ^{31, 38, 43, 44}、インド⁴⁵で深刻化している。それらに加え、中国におけるフッ素

汚染問題も深刻であり、それらを総合するとアジアには2億人近い中毒患者がいると言われている。有害汚染の実態の把握、その拡散ルートの解明、また人体曝露の実態調査と曝露経路の解明、そしてそれらのデータによる実質的な対策の立案を行うためには、あらゆる試料の分析が必要になる⁴。それらの全ての試料の定量分析が可能な施設は世界でもNMCCのみであり、我々は多くの国際環境協力を“**One stop center**”として支えてきた。国内の問題も含め、共同利用の後半は、それらの環境問題に関する研究が主流となってきている。

特に有害元素による人体曝露の実態調査においては、毛髪分析が効果的である^{30-32, 36, 39}。我々は4万を超える毛髪試料分析を曝露評価のために行ってきたが、その基礎となったのが「毛髪試料に対する無標準法⁴⁷⁻⁴⁹」である。同法による試料調製・測定は極めて簡便で効率が良いため、1日に100を超える毛髪試料の定量分析も可能である。曝露評価を行うために基礎的な知識となるのは、人種・国・生活環境等による体内元素濃度の差異の認識である。現在までの我々の分析により、例えば日本人毛髪中の臭素濃度は他のアジア諸国住民と比べ5倍ほど高いことが分かっている。

Fig.2には、アジア諸国の住民から採取された毛髪中元素濃度の平均値を比較して示す。これらの人々の大半は汚染地域住民であるが、有害元素以外の元素にも明確な国別の特徴があることが分かる。例えば、毛髪中の種元素であるS、Znはほぼ国による違いはない。しかしNa、Mg、Al、Si、P、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Br、そしてSrには大きな差異が見受けられる。上述の日本人毛髪中Br濃度に加え、中国の人々のSr濃度は高くCa濃度とは異なる傾向を示す。このように国、地域、人種による特徴があるため、有害元素による曝露評価においても、非汚染地域住民から採取した毛髪によるcontrol値の確率が望まれる。

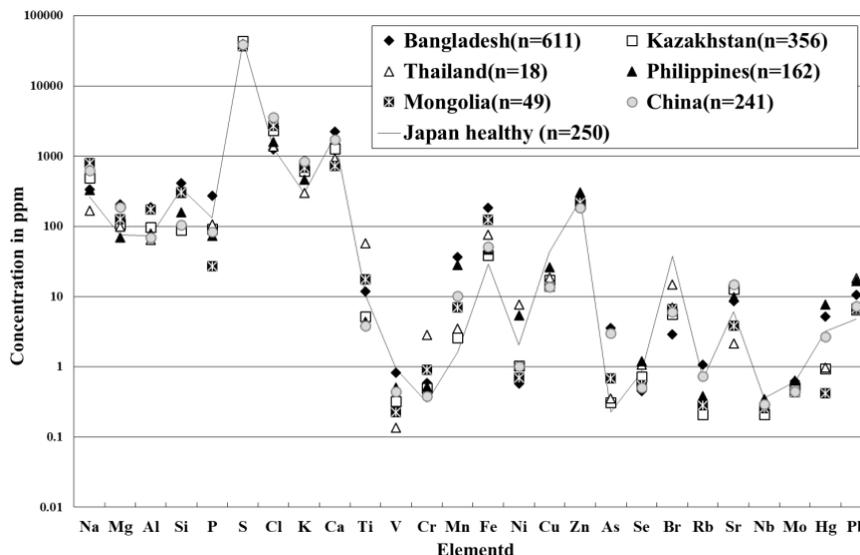


Fig.2 Comparisons of the average elemental concentrations in hairs depending on Asian nations.

5 過去25年間のPIXE分野・試料別利用状況

現在までの年度別分析試料数の推移をFig.3に示す。共同利用の正式な開始は1993年4月であるが、それ以前の試験的分析も表示している。図に見られるように共同利用開始後しばらくの間は年間分析試料数は1000~2000の間で推移していた。それ以降、地球科学・環境科学など利用分野の急速な広がりに伴い分析試料数も増加の一途をたどり、近年は年間6000を超える試料分析が行われている。現在までの累積試料数は14万を超えた。

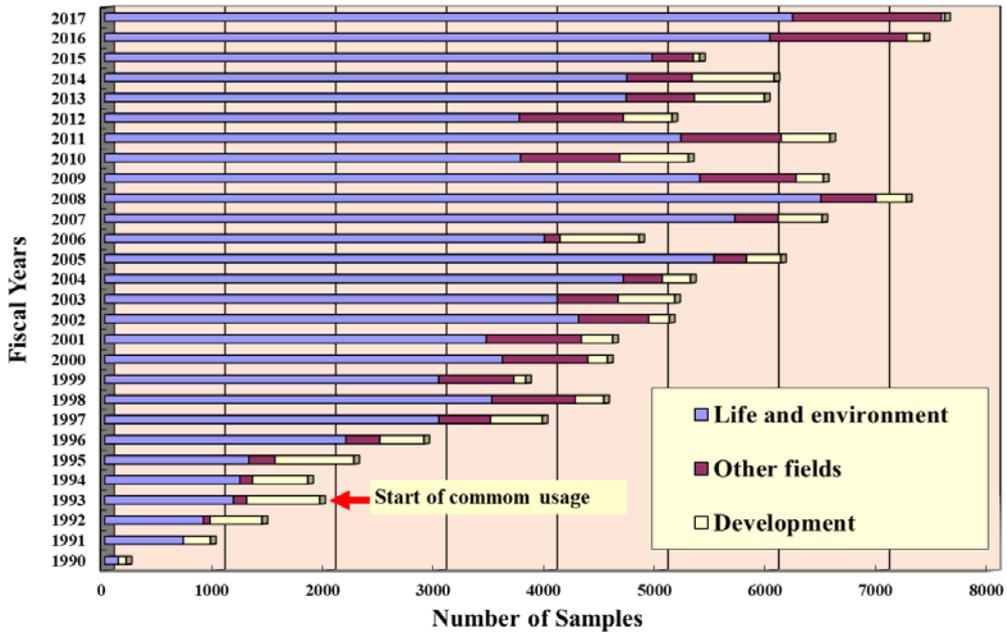


Fig.3. The number of samples analyzed by NMCC's PIXE for each fiscal year.

Fig.4には環境を含む生命科学系試料の試料数推移を、分野細目別に示す。当初は左側の赤・茶系色で表示される分野が主流だったが、これらは生命科学系分野であり、中には臨床・基礎医学、歯学、獣医学、薬理学などが含まれる。2003年ころから生物学、食品学、農学、森林学などの利用が徐々に増え始め、環境科学、公衆衛生学が多くの部分を占めるようになった。公衆衛生学に分類される試料の主体は、有害元素曝露評価のために住民から採取する毛髪、尿、爪、血液などであり、その大半が毛髪である。環境科学試料の中には多種多様な試料が含まれる。大気環境に関しては、エアロゾル、ダスト、大陸から飛来する黄砂、大気からの降下物、雨水、雪、霧、樹氷、花粉など、水圏環境に関しては、地下水、河川水、湖沼水、飲料水、海水、河川や湖沼の不溶成分・堆積物などが分析されている。有害元素汚染問題では、汚染源や汚染拡散経路・人体曝露経路の同定のために鉱石、岩石、尾鉱（精錬後の残渣）、植物、養殖魚類、家畜の乳・肉・被毛、農作物などが、また人体曝露評価のために毛髪、尿、爪、血液などの分析が行われてきた。

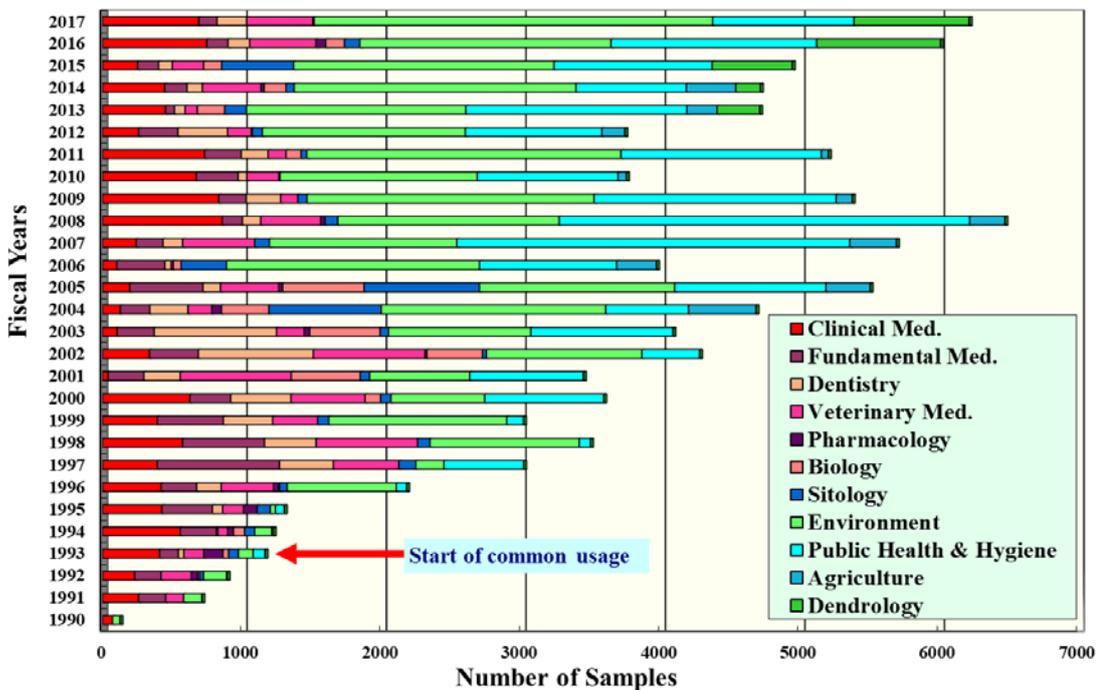


Fig. 4. The number of samples in the field of life sciences including environmental studies.

Fig.5 には、生命科学・環境科学以外の分野における分析試料数推移を示す。これらの中には地球科学の他に、考古学、分析科学、木質科学、材料工学、宇宙物理学、水産資源調査研究などが含まれる。それらに加え近年、我々は種々の製品の「産地偽装問題」に取り組んでいる。特に宝石・貴石・真珠などは不当な方法で人民を搾取し採取されたものが black market を通じて市場に出回り、それらの判別が難しい状況になっている。そのような行為を禁止するために、traceability の明確でない製品の市場からの排除が求められるが、そのためには微量元素組成から産地同定を行うシステムの整備が求められる。宝石類は壊すことができないため、非破壊分析の可能な PIXE が有力な技法となる。大気 PIXE を用い、He 冷却を行いながら表面をかすめるビームにより照射し、試料のダメージを最小限に抑えた表面分析が可能になる⁵⁰。

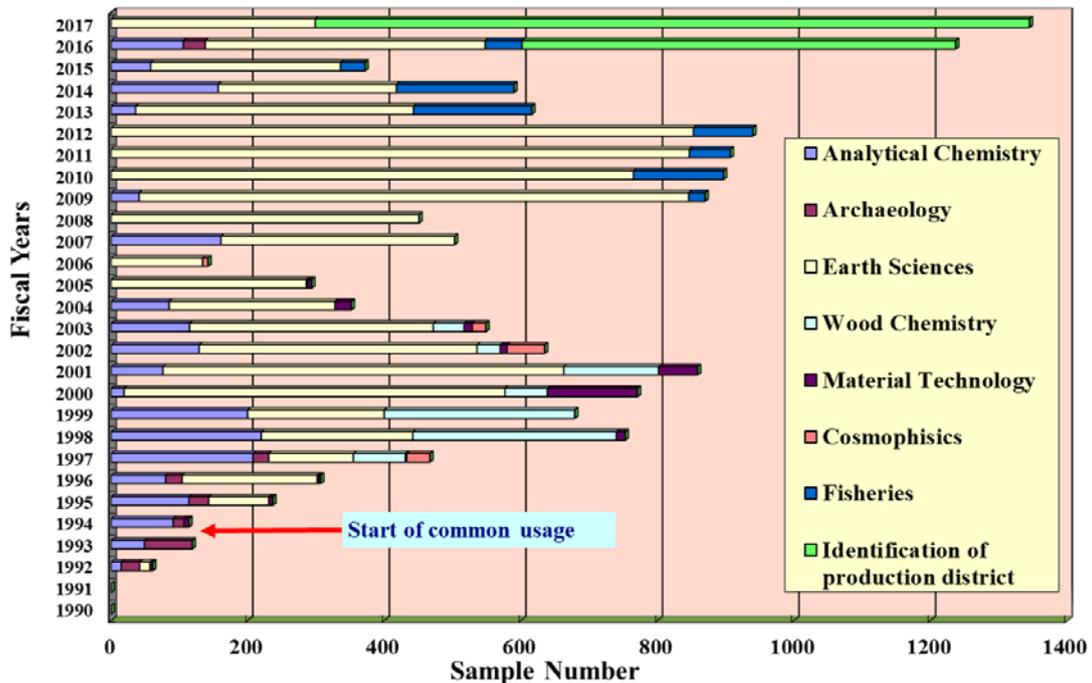


Fig.5. The number of samples in the other fields.

また、羽毛製品 (down) に関しては国内の製品の半分近くが産地偽装とも言われているが、第三国を経由して輸入されることが多いため実態の把握が難しい。一方 1 g ほどの羽毛から 1000 以上のターゲットを作成することが容易なため、統計処理可能な試料数を容易に確保できる利点がある。この 2 年間で数千の羽毛試料が羽毛試料に対する無標準法⁵¹により分析され、中村剛長崎大学名誉教授のグループによる統計解析の結果、90%の確率で産地同定が可能なが示唆された。

Fig.6 には分析需要の多い試料が、分析数の順に表示されている。最も多いのが毛髪であり、4 万以上の試料が分析されている。次に多いのがエアロゾル、そして血液などの体液、水、組織、地球科学試料、植物学・農学、獣医学試料と続く。

毛髪試料の多くが、有害元素曝露評価のためにアジアの住民から採取されたものであるが、食品学の観点から必須元素の体内濃度バランスを調べる目的や、3.11 津波の被災者から採取された長い毛髪分析により、被災前後における体内元素変動を調べる目的でも千以上の試料の分析が行われた。また毛髪分析は臨床医学研究にも応用されている。脊柱側湾症患者の矯正手術のために体内に埋め込まれた Ti インプラントからの Ti の漏出を調べた結果、術後 36 カ月までは毛髪中 Ti 濃度が非常に高く経時変動も激しいが、その後低濃度で安定する振舞が確認され、脊柱湾曲の強制ストレスは 3 年でなくなるが示唆された⁵²。

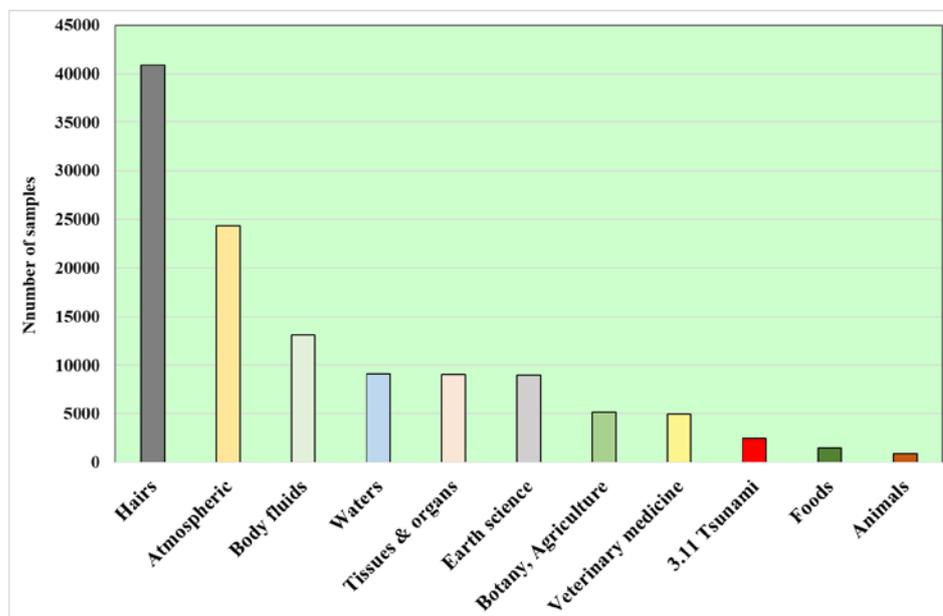


Fig.6. The number of samples with many requests for analysis.

今までに 20000 以上のエアロゾル試料が分析され、その中には均一試料、spot 状試料が含まれる。体液試料の中には患者から採取された血液・髄液などの臨床検体、実験動物の血液・尿などの基礎医学試料、唾液などの歯学試料、家畜の血液・尿などの獣医学試料などに加え、環境調査研究のために住民から採取された尿なども含まれる。体液試料に対する無標準法を用いれば、backing 膜上に 1 滴滴下し乾燥させるだけの試料の定量分析が可能であり、1 μL 以下の微量試料でも定量可能なため、マウスなどの小実験動物から連続採血された試料などに有利である。我々は、血液試料^{53,54}、髄液試料^{55,56}、そして唾液・汗・鼻汁・涙^{57,58}に対する無標準法を開発し分析に供されている。

三番目に多いのが水試料である。一部食品学のために飲料水の分析を行ったが、多くの水試料は環境調査研究のために分析されている。それらは地下水、河川・湖沼水、海水等であるが、鉱山・鉱山廃坑からの浸出水、産業廃棄物処理施設からの浸出水なども含まれる。生物学試料に関しても 8000 もの試料が分析されている。無標準法を用いれば、数 μg ほどの無調製動植物試料の定量分析が可能であり、それは微小昆虫、微小海洋生物、小動物の小臓器等の分析に極めて有利である。植物・農作物試料は植物学、農学研究のために分析されているが、有害元素による環境汚染の実態調査のためにも多くの試料が分析されている。獣医学試料も 4000 ほどの試料数に上るが、それらも多種多様であり、それらは家畜や愛玩動物から採取された血液⁵⁹⁻⁶¹、組織・臓器⁶²、被毛^{59,60,63-65}、羽毛⁵¹、蹄⁶⁶、肺洗浄液⁶⁷ などである。

その他、分析試料数数百以下の試料の種類は無数であり、NMCC の PIXE がありとあらゆる試料分析に応用され、まさに「全ての試料の定量分析を行います」というスローガンを実践する形になっている。

6 PIXE 共同利用の展望

NMCC は平成 30 年度で閉鎖されるが、共同利用の最後の年度 H29 年度にも 25 の課題で研究が行われ、Fig.3 に示されるように過去最多の 7000 試料の分析が行われた。そのため NMCC の閉鎖が各分野の研究に与える影響は大きいものと懸念される。PET に関しては 31 年度より青森量子科学センターを用いて岩手医科大学の PET を継続していく予定であるが、問題は PIXE 共同利用の継続である。函館のイオン加速器の施設を用いて継続させるべく検討中であるが、まだまだ障害も多い。しかし NMCC で花開いた PIXE の多分野への応用の灯をこのまま消すことのないよう、尽力していく所存である。

謝辞

NMCC の共同利用を支えてきた公益社団法人日本アイソトープ協会、及び学校法人岩手医科大学の歴代スタッフを含めた全てのスタッフに敬意を表します。また PIXE に関しては、有益な助言を頂いた東北大学名誉教授石井慶造先生をはじめとする多くの先生方に感謝いたします。最後に NMCC の PIXE を有効に利用され、NMCC の PIXE の名を世界に轟かせしめる成果を上げてこられた各分野の利用者の皆様方に、心からの敬意と謝意を表したいと思えます。NMCC が one stop center を名乗り世界的な貢献ができたのも、利用者の方々の要望に沿うために行った技術開発のためであり、我々の PIXE は皆さまに育てられてここまで来ました。25 年間、本当にありがとうございました。

参考文献

1. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tshunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, S. Suzuki and H. Orihara, "The Takizawa PIXE Facility Combined with a Baby Cyclotron for Positron Nuclear Medicine.", *Int. J. PIXE*, Vol.2 (1), 47-55, (1992)
2. 世良耕一郎、ニッ川章二, "PIXE の多目的利用のための測定法・解析法の開発", NMCC 共同利用研究成果報文集, 第 1 巻, 55-65, (1993)
3. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara., "Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron).", *Int. J. PIXE*, Vol. 2 (3), 325-330, (1992).
4. 世良耕一郎、後藤祥子、細川貴子、齊藤義弘、ニッ川章二、寺崎一典、佐々木敏秋, "NMCC の PIXE を用いた問題解決型研究とそのための独自の技術開発", 本報文集掲載予定
5. Ishii, K., and Morita, S., 1990, "Continuous background in PIXE.", *Int. J. PIXE*, Vol.1 (1), 1-29, (1991)
6. K. Sera, K. Terasaki, Y. Saitoh, J. Itoh, and S. Futatsugawa, S. Murao, and S. Sakurai, "Method of Quantitative Analysis of Fluorine in Environmental Samples Using a Pure-Ge Detector.", *Int. J. PIXE*, Vol. 14 (1&2), 9-18, (2004)
7. K. Sera, and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE.", *Nucl. Instr. Meth.*, B 109/110, 99-104, (1996)
8. 世良耕一郎、ニッ川章二、松田和弘、畠山智、齊藤義弘, "PIXE の定量解析のための物理量の決定方法 (データハンドリング及び解析のためのコンピュータープログラム)", NMCC 共同利用研究成果報文集, 第 2 巻, 97-119, (1994)
9. K. Sera and S. Futatsugawa, "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail, Escape Functions and Sub-lines. (SAPIX version 4)", *Int. J. PIXE*, Vol.10 (3&4), 155-160, (2000)
10. 世良耕一郎、ニッ川章二、齋藤義弘, "ピーク応答関数を考慮したスペクトル解析プログラム (SAPIX version 4)", NMCC 共同利用研究成果報文集 第 8 巻, 201-216, (2001)
11. W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Fleund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. Venugopala Rao, "X-ray fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities.", *Rev. Mod. Phys.* Vol.44 (4), 716-813, (1972)
12. J. H. Scofield, "Exchange Correlations of K X-ray Emission Rates.", *Phys. Rev.* A9 (3), 1507-1049 (1974)
13. J. H. Scofield, "Hartree-Fock Values of L X-ray Emission Rates.", *Phys. Rev.* A10 (5), 1507-1510, (1974)
14. E. Merzbacher and H. W. Lewis, "X-ray Production by Heavy Charged Particles.", *Handbuch der Physik*, Vol. 34, 166-, (1958)
15. W. Brandt and G. Lapicki, "Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles.", *Phys. Rev.* A23, 1717-1729, (1981)
16. K. Sera, K. Ishii and H. Orihara, "M-Shell X-ray Transition Rates for Heavy Rare Earth Elements.", *Int. J. PIXE*, Vol.8 (4), 235-252, (1998)
17. K. Sera, K. Ishii and H. Orihara, "L and M X-ray Production Cross Sections of Heavy Rare Earth Elements in the 3-40 MeV/amu Projectile-energy Range.", *Int. J. PIXE*, Vol.8 (4), 253-266, (1998)
18. K. Sera, S. Futatsugawa, and K. Matsuda, "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 2 -Efficiency Curve-.", *Int. J. PIXE*, Vol.4 (2&3), 181-191, (1994)
19. 世良耕一郎、ニッ川章二、松田和弘、畠山智、齊藤義弘, "PIXE の定量解析のための物理量の決定方法(データハンドリング及び解析のためのコンピュータープログラム)", NMCC 共同利用研究成果報文集, 第 2 巻, 97-119, (1994)
20. C. A. Baker, C. J. Batty and S. Sakamoto, "Efficiency of Si(Li) X-ray Detectors at Low Energies.", *Nucl.*

Instr. Meth., A 259, 501-505, (1987)

21. K. Sera, S. Goto, T. Hosokawa, and Y. Saitoh, "Use of a Silicon Drift Detector (SDD) in the Quantitative Analysis of In-Air PIXE.", *Int. J. PIXE*, Vol.26 (3,4), 113-128, (2016)
22. 世良耕一郎、後藤祥子、細川貴子、齊藤義弘, "Silicon Drift Detector (SDD) の PIXE への応用 —基本的性能評価と定量分析への応用—", NMCC 共同利用研究成果報文集, 第 23 巻, 115-131, (2016)
23. K. Sera and S. Futatsugawa, "Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses.", *Int. J. PIXE*, Vol.5 (2&3), 181-193, (1995)
24. K. Sera and S. Futatsugawa, "Design of Absorbers for Metal-rich Samples in PIXE Analysis. (Application of PIXE to Various Research Fields at NMCC)", *Int. J. PIXE*, Vol.6 (1&2), 71-88, (1996)
25. 世良耕一郎、ニッ川章二、畠山智、齊藤義弘, "PIXE 法の他分野への応用とその測定法・定量法の開発", NMCC 共同利用研究成果報文集, 第 3 巻, 149-166, (1995)
26. K. Ishii, H. Orihara, S. Iwasaki, K. Sera, S. Futatsugawa, and Y. Iwata, "Compton Tail Background Due to Sodium Element in Biological Samples.", *Int. J. PIXE*, Vol.4 (3&3), 137-145, (1994)
27. K. Sera, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, and Y. Saitoh, "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 1-Absorption Curve-", *Int. J. PIXE*, Vol.4 (2&3), 165-179, (1994)
28. K. Sera, S. Futatsugawa, and K. Saitoh, "Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nuclepore Filter.", *Int. J. PIXE*, Vol.7 (1&2), 71-85, (1997)
29. S. Futatsugawa, Y. Saitoh, and K. Sera, "Present Status of NMCC and Sample Preparation Method of Bio-Samples.", *Int. J. PIXE*, Vol.3 (4), 319-323, (1993)
30. E. Clemente, K. Sera, S. Futatsugawa, and S. Murao, "PIXE Analysis of Hair Samples from Artisanal Mining Communities in the Acupan Region, Benguet, Philippines.", *Nucl. Instr. Meth.*, B 219-220, 161-165, (2004)
31. M. A. Habib, S. Miono, K. Sera, and S. Futatsugawa, "PIXE Analysis of Hair in Arsenic Pollution, Bangladesh.", *Int. J. PIXE*, Vol.12 (1&2), 19-34, (2002)
32. K. Sera, S. Futatsugawa, S. Murao, K. Tanno, E. B. Daisa, V. B. Maglambayan, and H. Cabria, "Preliminary PIXE measurement of human hairs from small-scale mining sites of the Philippines.", Proceedings on the 12th Annual Geological Convention "Geology Challenges in the 21st Century", Manila, December, (1999)
33. S. Murao, K. Sera, S. Futatsugawa, B. Chen, and X. Sun, "Trace Element Concentration of Leaf and Ash from a Waste Pond at Fankou Mine, China.", *Int. J. PIXE*, Vol.12 (1&2), 53-60, (2002)
34. S. Murao, S. Futatsugawa, K. Sera and V. B. Maglambayan, "Trace Element Analysis of Tailings from an Indigenous Mining Community Benguet, Philippines.", *Int. J. PIXE*, Vol.12 (1&2), 61-69, (2002)
35. S. Murao, K. Sera, V. B. Maglambayan, E. Daisa, S. Futatsugawa, M. Yukawa, S. Takeda, and H. Imaseki, "The Role of PIXE in Environmental Monitoring and Education of Small-scale Mining of Gold.", *Int. J. PIXE*, Vol.12 (3&4), 175-180, (2002)
36. S. Murao, B. Tumenbayar, K. Sera, S. Futatsugawa, and T. Waza, "Finding of High Level Arsenic for Mongolian Villagers' Hair.", *Int. J. PIXE*, Vol.14 (3&4), 125-131, (2004)
37. S. Murao, C. Kirdmanee, K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, and R. Limsuwan, "Application of PIXE to Monitor the Quality of Salt from Salt Farming Areas in Thailand.", *Int. J. PIXE*, Vol.22 (1&2), 195-200, (2012)
38. J. Khandakar, Md. Shafiqul Islam, T. Nakamura, K. Sera, T. Takatsuji, and Y. Kitamura, "Health Risk Assessment of Arsenic and Other Heavy Metals from Vegetables Grown in Banglish Village, Bangladesh.", *Int. J. PIXE*, Vol.22 (3&4), 287-298, (2012)
39. S. Murao, C. Kirdmanee, K. Sera, S. Goto, and C. Takahashi, "Detection of lead in human hair: a contribution of PIXE to the lead-elimination issue.", *Int. J. PIXE*, Vol.23 (1&2), 31-37, (2013)
40. T. Tumenbayar, S. Murao, T. Maider, J. Uramгаа, and K. Sera, "Anthropogenic Mercury Contamination and Geology of Mongolia.", Proceedings of the 23rd Symposium on Geo-Environments and Geo-Technics, 109-112, (2013)
41. S. Murao, R. Limsuwan, Y. Ishikawa, K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, Y. Kawabe, and Y. Imoto, "Development and Environmental Management of Mineralized Area of Lead in Kanchanaburi Province, Kingdom of Thailand.", Proceedings of the 23rd Symposium on Geo-Environments and Geo-Technics, 99-104, (2013)
42. S. Murao, K. Sera, Y. Ishikawa, S. Goto, C. Takahashi, S. Wongsomsak, R. Limsuwan, Y. Kawabe, and Y. Imoto, "PIXE Analysis of Water and Tailings from Lead-Mining Area in Kanchanaburi, Thailand.", *Int. J. PIXE*, Vol.23 (3&4), 111-117, (2013)

43. Md. Shafiqul Islam, K. Sera, T. Takatsuji, Md. Anwar Hossain, T. Nakamura, “Estimation of Hair Arsenic and Statistical Nature of Arsenicosis in Highly Arsenic Exposed Bangladeshi Village in Comilla District of Bangladesh.”, *Int. J. PIXE*, Vol.21 (3&4), 101-118, (2011)
44. Md. Shafiqul Islam, J. Khandakar, T. Takatsuji, T. Nakamura, and, K. Sera, “Influence of Demographic Factors on Arsenic Accumulation in Human Population Cases of Two Arsenic Affected Villages in Bangladesh.”, *Int. J. PIXE*, Vol.22 (1&2), 131-137, (2012)
45. J. Noda, R. Hakamada, K. Suzuki, T. Miura, and K. Sera, “Environmental Contamination by Arsenic and Lead in Some Rural Villages in India.”, *Int. J. PIXE*, Vol.25 (1&2), 29-37, (2015)
46. Y. I. Arifin, M. Sakakibara, and K. Sera, “Impacts of Artisanal and Small-Scale Gold Mining (ASGM) on Environment and Human Health of Gorontalo Utara Regency, Gorontalo Province, Indonesia.”, *Metal*, Vol.5 (2), 160-176, (2015)
47. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, “Quantitative Analysis of Untreated Bio-samples.”, *Nucl. Instr. Meth.*, B 150, 226-233, (1999)
48. K. Sera, S. Futatsugawa and S. Muraio, “Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.”, *Nucl. Instr. Meth.*, B 189, 174-179, (2002)
49. 世良耕一郎、ニッ川章二、畠山智、齊藤義弘、松田和弘、三浦吉範, “無標準定量法の開発 ー第2報ー”, NMCC共同利用研究成果報文集, 第5巻, 223-249, (1997)
50. Particle-Induced X-Ray Emission, Sera, K., “Compendium of Surface and Interface Analysis.”, ©Springer, DOI 10.1007/978-981-10-6156-1_70, (2017)
51. K. Sera, K. Suzuki, K. Taguchi, K. Chiba, J. Itoh, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, “Quantitative Analysis of Feather Samples Taken from Wild Birds such as Swan, Waxwing, Osprey, Heron and Crow.”, *Int. J. PIXE*, Vol.19 (3&4), 123-132, (2009)
52. 内村瑠里子、山崎 健、村上秀樹、吉田知史、嶋村 正、世良耕一郎, “脊柱側弯症術後の血液・毛髪内チタン濃度に関する検討”, NMCC共同利用研究成果報文集, 第17巻, 252-259, (2011)
53. 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. J. PIXE*, Vol.7 (3&4), 157-169, (1997)
54. 世良耕一郎、ニッ川章二、畠山智、齊藤義弘、松田和弘、三浦吉範、斎藤勝美, “無標準定量法の開発(PIXEの多目的利用のための測定・解析・定量法の開発)”, NMCC共同利用研究成果報文集, 第4巻, 149-166, (1996)
55. K. Sera, Y. Miura, and S. Futatsugawa, “Application of a Standard-Free Method to Quantitative Analysis of Cerebrospinal Fluid (CSF) Samples.”, Proceedings on 10th International Conference on Particle-induced X-ray Emission and its Analytical Applications, June 2004, Portoroz, Slovenia, 704.1-704.3, (2004)
56. 世良耕一郎、三浦吉範、伊藤じゅん、ニッ川章二, “無標準法の髄液試料への応用”, NMCC共同利用研究成果報文集 第12巻, 141-145, (2005)
57. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh, S. Futatsugawa, and Y. Miura, “Standard-free Method for Body Fluid Samples such as Saliva, Sweat, Snivel and Tear.”, *Int. J. PIXE*, Vol.15 (1&2), 47-57, (2005)
58. 世良耕一郎、寺崎一典、伊藤じゅん、齋藤義弘、ニッ川章二、藤村朗, “無標準法の体液(汗、唾液、鼻汁、涙)及び歯科試料(歯、顎骨、歯石)への応用とフッ素を含む多元素同時分析 ー有害元素人体暴露評価の観点からー”, NMCC共同利用研究成果報文集, 第12巻, 123-139, (2005)
59. 梶山巖、伊藤伸彦、加藤澄枝、古川義宣、三谷のり子、ニッ川章二、世良耕一郎, “愛玩動物の血清と被毛中微量元素濃度の測定”, NMCC共同利用研究成果報文集, 第1巻, 113-119, (1994)
60. 梶山巖、伊藤伸彦、加藤澄枝、古川義宣、三谷のり子、ニッ川章二、世良耕一郎, “PIXE法による愛玩動物の被毛と血清中セレンおよび亜鉛濃度の測定”, *Radioisotopes*, Vol.43 (11), 665-672, (1994)
61. K. Suzuki J. Noda M. Yanagisawa I. Kawazu K. Sera D. Fukui M. Asakawa, and H. Yokota, “Relationships between curved carapace sizes and plasma major and trace element status in captive hawksbill sea turtle (*Eretmochelys imbricata*).”, *J. Vet. Med. Sci.*, Vol.74 (12), 1677-1680, (2012)
62. I. Sato, K. Sera, T. Suzuki, H. Kobayashi, and S. Tsuda, “Effect of Formalin-Preservation on Element Concentration in Animal Tissues.”, *The Journal of Toxicological Sciences*, Vol. 31-3, 191-195, (2006)
63. K., Asano, K. Suzuki, M. Chiba, K. Sera, T. Matsumoto, R. Asano, and T. Sakai, “Influence of the Coat Color on the Trace Elemental Status Measured by Particle Induced X-ray Emission (PIXE) in Horse Hair.”, *Biol. Trace. Element. Res.*, Vol. 103, 169-176, (2005)
64. K., Asano, K. Suzuki, M. Chiba, K. Sera, R. Asano, and T. Sakai, “Twenty-Eight Element Concentrations in Mane Hair Samples of Adult Riding Horses Determined by Particle-Induced X-ray Emission.”, *Biological Trace Element Research*, Vol.107 (2), 135-140, (2005)
65. K., Asano, K. Suzuki, M. Chiba, K. Sera, T. Matsumoto, R. Asano, and T. Sakai, “Correlation Between 25

- Element Contents in Mane Hair in Riding Horses and Atrioventricular Block.”, *Biological Trace Element Research*, Vol.108, 127-136, (2005)
66. K. Sera, K. Suzuki, K. Taguchi, J. Itoh, S., Goto, and Y. Saitoh, “Standard-Free Method for Hoof Samples Taken from Domestic Animals such as Cow, Calf, Pony and Sheep.”, *Int. J. PIXE*, Vo.19 (3, 4), 111-122, (2009)
67. K. Suzuki, H. Higuchi, H. Iwano, J. Lakrits, K. Sera, M. Koiwa, and K. Taguchi, “Analysis of Trace and Major Elements in Bronchoalveolar Lavage Fluid of Mycoplasma Bronchopneumonia in Calves.”, *Biol. Trace Element Res.*, Vol.145, 166–171, (2012)

Common usage of PIXE at Nishina Memorial Cyclotron Center (NMCC) during the past 25 years

K. Sera¹, S. Goto², T. Hosokawa², Y. Saitoh², C. Takahashi², J. Itoh³,
S. Hatakeyama³, S. Futatsugawa³, K. Terasaki¹ and T. Sasaki¹

¹Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

²Takizawa Laboratory, Japan Radioisotope Association
348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

³Japan Radioisotope Association
28-45 Honkomagome 2 chome, Tokyo 113-0021, Japan

Abstract

At Nishina Memorial Cyclotron Center (NMCC), a large number of studies in various research fields have been pursued under nation-wide common usage since 1993. One of the features of NMCC's PIXE is the performance of many problem-based studies in order to determine effective measures against a range of issues. Various samples must be quantitatively analyzed quickly and accurately to cope with environmental issues. We have developed several original methods for analyzing a variety of samples with good sensitivity. Specially designed absorbers were developed for sensitive analyses of samples composed of heavy elements. In addition, a powdered-internal-standard method was established for the accurate quantitative analyses of powdered samples whose matrixes are heavy elements. The standard-free method for bio-samples allowed us to quantitatively analyze untreated samples, micro samples of nearly 1 μg , and live bio-samples. We have been tackling a number of environmental problems in many countries in Southeast and East Asia using these original methods. We also wrestled with environmental problems caused by the massive tsunami that struck the Sanriku district of Japan in March 2011.