放射化分析による人間の爪中の微量元素の定量

第1報 硫黄, リンおよび塩素

新堀 義夫*, 井上 武一郎*

ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN HUMAN NAILS

(1) SULFUR, PHOSPHORUS AND CHLORINE

Yoshio SHINBORI†, Takeichiro INOUE†

Sulfur, phosphorus and chlorine in the nails of Japanese two men and two women were determined by use of (n, γ) and (n, p) reactions.

Sulfur and phosphorus were simultaneously deter-

mined by neutron activation analysis, and chlorine by 1.6 Mev. gamma-ray of ^{37}Cl .

The results of sulfur were compared with those of conventional analysis by Shimura et al.⁶⁾

1. 緒 言

人間中の爪, 毛髪(頭髮), 皮膚などの硬蛋白質にふくまれる微量元素の分析については種々なる報告を見ることができる^{1)~4)}。

これらの硬蛋白質中では毛髪にふくまれる微量元素の分析結果が多く見られる。また微量元素も水銀, ヒ素などごく限られた元素が多く, 全般的に系統ずけて検出されていることはないように思われる。

筆者らは公害問題の一環として, 鉱山, 農業関係など特殊な作業労働に従事する人々が体内にどの程度有害なる元素を吸収しているかを調査するための参考資料として, 爪中の微量元素を検出して, 医学, 薬理学などに役立たせる一助として本研究を行なった。

放射化分析により, 各種微量元素を検出する場合, 元素の含有量, 放射化される元素の断面積などにより, 比較的検出感度の高い元素と検出しにくい元素に大別することができる。われわれは最初に比較的検出感度の高い元素の定量を, 特殊な作業に従事しない一般人の爪より行ない, 参考資料とした。

そのはじめとして, 硫黄, リン, 塩素の検出を行なったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1. 使用した爪

使用した爪は健康な男子2名, 女子2名から採取した。Tab. 1 にその性状を示す。なお, 採取期間は昭和40年12月から昭和41年3月までのもので, すべて手指から取ったものである。

2. 2. 使用した原子炉

使用した原子炉は武蔵工業大学原子力研究所(神奈川県川崎市王禅寺四ツ田)に設置されているTRIGA-II型教育訓練用のもので, 100 KW(最大出力)における熱

Tab. 1 Properties of used nails.

Sex	Age	Occupation	Health Condition
Male	years 70	Physiist Professor	good with high blood press. body weight 75kg
"	30	Chemist Lecturer	good body weight 58kg
Female	23	Chemist Assistant	good body weight 43kg
"	22	Chemist Assistant	good body weight 45kg

中性子束は

中央実験管で $8.9 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec}$.

気送管 で $2.1 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec}$.

おなじく速中性子束は

中央実験管で $6.8 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec}$.

*武蔵工業大学原子力研究所

昭和42年11月15日受付, 普通掲載

†From the Atomic Research Laboratory of Musashi Institute of Thechnology, Ozenji, Yotsuta, Kawasaki-shi, Received for publication, Nov. 15, 1967.

気送管 で $0.9 \times 10^{11} \text{n/cm}^2/\text{sec.}$

であり、両者を使いわけて使用した。

2. 3. 試料の封入と洗浄方法

試料の爪はアセトン・エーテルで3〜4回洗浄脱脂したのち表面のゴミを削り取り、エーテルで洗浄しておいたポリエチレンカプセルあるいはポリエチレンシートに封入しこれをさらに大型の純アルミ製カプセルか大型のポリエチレンカプセル中に入れ照射を行なった。

2. 4. 試料の照射量及び時間

試料の照射量は男女とも10〜300mg. 照射時間は15〜24時間で同一試料につき4〜5回実験した。 ^{32}P は比較的長時間の寿命があるので照射後1〜2日放置したのち処理し、短半減期のものを減衰させてから分離した。 ^{38}Cl は照射後ただちに取出し分析を行なった。

2. 5. 測定器具

測定に使用した器具は、 γ -線測定として日立製400-チャンネル波高分析器に東芝製 $1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$ NaI (TI) シンチレーションカウンタを接続して測定した。

β -線測定としては、東芝製 GM-3 型ラジエーションカウンタを使用した。

2. 6. 標準試料

標準試料としては、

硫黄: $2 \times 10^{-5} \text{ g}$ 硫黄または硫酸アンモニウム

リン: $2 \times 10^{-5} \text{ g}$ リンまたは第二リン酸アンモニウム

塩素: $2 \times 10^{-5} \text{ g}$ 塩化アンモニウム

試薬はすべて特級を使用した。

2. 7. 硫黄とリンが同時にふくまれている場合の放射化分析と両者の分離方法

爪などのように各種元素が同一試料に多種ふくまれている場合、照射を行なうと熱中性子と速中性子により

$^{31}\text{P} (\text{n}, \gamma) ^{32}\text{P} \dots \dots (1)$

$^{32}\text{S} (\text{n}, \text{p}) ^{32}\text{P} \dots \dots (2)$

$^{35}\text{Cl} (\text{n}, \alpha) ^{32}\text{P} \dots \dots (3)$

の反応が同時に起るので速中性子によって起る(2), および(3)の反応を防がなければならない。このためには同一試料を同時に用意し、1個は0.1mmのカドミニウム(純金属)箔でしやへいすることにより(2)および(3)の反応を防ぎ、他の1個はポリエチレンカプセルに封入し、照射を行なった。また爪中には微量ではあるがハロゲンをふくむが、これについては別途に定量した。

(1)および(2)の反応における両者の関係式は

$$a_1x_1 + b_1y_1 = k_1 \text{ (cd. しやへい)}$$

$$a_2x_2 + b_2y_2 = k_2 \text{ (しやへいなし)}$$

ただし

a: 硫黄の1 μg のときのGM計数管の計数値(c.p.m.)

x: 硫黄の μg

b: リンの1 μg のときのGM計数管の計数値(c.p.m.)

y: リンの μg

k: 試料中の ^{32}P の全計数値(c.p.m.)。

2. 8. 照射試料より ^{32}P の分離方法

$^{31}\text{P} (\text{n}, \gamma) ^{32}\text{P}$

半減期 14日, 存在量 100%

放射化断面積 0.19バーン

$^{32}\text{S} (\text{n}, \text{p}) ^{32}\text{P}$

半減期 14日, 存在量 4.2%

放射化断面積 0.011バーン

照射後、試料は表面に附着していると思われる不純物を除去するために表面のみ濃硝酸に溶解させ、これを取り出し脱イオン水で洗浄し再度秤量して硝酸に完全に溶解させた。この溶液に1%第一リン酸アンモニウム2mlを加え水で稀釈したのち、マグネシウム試薬*5mlを加え、アンモニアにて中性にして、10分間放置、さらに過剰のアンモニアを加えて、リン酸マグネシウムアンモニウム $[\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}]$ の沈澱をつくった。

この沈澱に塩酸を加えて再度溶解、塩化ヒ素、塩化アンチモン、塩化第二銅の各1%溶液を加え、硫化水素を通じた。この溶液にアンモニアとマグネシウム試薬3mlを加え、再度リン酸マグネシウムアンモニウムの沈澱をつくる。この沈澱物は塩酸にて溶解、アンモニアで中性にしたのち、過剰のアンモニアとマグネシウム試薬を加えて、純リン酸マグネシウムアンモニウムの沈澱をえた。

沈澱物はエタノール、エーテルで洗浄したのち、 β -線を測定した。

これと同時に、2.6で示した標準試料も爪と同様の操作をして、 β -線の検量線をつくり、爪中のリンを定量した。

この結果より化学収率は70〜78%であった。

*マグネシウム試薬は、塩化マグネシウム100grに、塩化アンモニウム100gr. さらに15規定アンモニア50mlを加え水にて1lに稀釈したもの。

2. 9. 塩素の定量

$^{37}\text{Cl} (\text{n}, \gamma) ^{38}\text{Cl}$

半減期 35分, 存在量 24.5%

放射化断面積 0.56バーン

塩素はカドミニウムでしやへいせずに照射を行なえば $^{35}\text{Cl} (\text{n}, \alpha) ^{32}\text{P}$ 反応が一部におこるが本実験では

反応により別途に定量した。

照射した試料は表面に附着していると思われる不純物を2.8の方法をもって処理し、この硝酸溶液に80%リン酸1 ml、20%塩化アンモン5 mlを加え、Fig. 1の如き蒸溜装置をもって150°Cの溜分を5%カセイソーダ中に蒸溜した。

このカセイソーダ溶液は5%沃化アンモニウム5滴を加え、四塩化炭素を加え、不用部分の沃素などを抽出除去し、残りの溶液に7%硝酸を加え酸性にし、5%硝酸銀溶液を加えて塩化銀を沈澱させ、水、アセトンにて洗浄、乾燥した。標準試料も同様に処理した結果、化学収率は70~76%であった。

この試料をチャンネル波高分析器を用いて、1.64 MeVと2.15 MeVの γ -線を測定した。また、4.8 MeVの β -線もあわせて測定して塩素を定量した。

3. 実験結果および考察

反応式(2)による ^{32}S の β -線の検量線をFig. 2に示した。

^{38}Cl の γ -線スペクトルはFig. 3に示した。

試料の爪は洗浄する蒸溜水にふくまれる不純物としての塩素、リンなどにより誤差を生ずる可能性がある。これを防ぐために再蒸溜した水はさらに脱イオンして使用した。

Fig 1 Apparatus for ^{38}Cl distillation in a current of air

Fig 3 Gamma ray spectra of ^{38}Cl

Fig 2 Working curve of sulfur

Tab. 2 に爪中にふくまれる硫黄・リン・塩素の量を示した。

また放射化分析自身による誤差がどの程度かを知るために、通常の方法による結果もあわせて示した。分析方法は、有山、志村⁵⁾の方法によった。

爪、毛髪などの生体試料中には含硫アミノ酸が多いので硫黄についてはその含有量からいっても放射化分析の必要はさほど認められないが、超微量の試料で短時間に結果を知ることができるので誤差の問題が厳密でない場合は有用であろう。また硫黄、リンともに同時に分析す

Tab. 2 Comparison of results of trace-elements in human nails

Sex, Age	Elements		S (mg/g)	P(p.p.m)	Cl(p.p.m)
	A. A	Lit ⁵⁾			
Male (70 yens)	4.9±0.1	4.9	1050± 350	1400± 200	
" (30 ")	5.2	5.3	1200± 150	1200± 150	
Female (23 ")	4.4±0.1	4.4	820± 60	800± 100	
" (22 ")	4.6±0.1	4.5	900± 140	940± 50	

ることが可能なため、両者を同時にふくむ試料については、本法はきわめて有利であると考えられる。

塩素については、非破壊法によっても結果を求めることが可能であるが、ここでは沃素含有のための誤差を防ぐために蒸溜法によった。一方、 γ -線スペクトルよりその含有量を求めたが結果に差は認められなかった。

一方、速中性子による $^{32}\text{S}(\text{n}, \text{p})$ ^{32}P および $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)$ ^{32}P 反応による ^{32}P 生成量との関係は反応断面積を用いて計算しても、Tab. 2 に示すように硫黄と塩素の含有量から生成される ^{32}P が、 ^{35}Cl から生成させる ^{32}P 量より 10^3 倍多い故、問題にならない。これは標準試料を ^{32}S 5.0 mg, ^{37}Cl 14000 p. p. m とり爪と同一条件で照射した結果からとも一致する。

(本研究は昭和41年度文部省各研究助成金により行なつた)

文 献

- 1) Ann. Rept. Radiation Center Osaka Pref 6, 111 ('65)
- 2) 大内・他：第7回アイソトープ会議報文集
- 3) 星野・他：衛生化学 12, 90 ('66)
- 4) 同上 12, 94 ('66)
- 5) 有山 恒, 志村憲助：蛋白質化学 122, 朝倉書店

第 5 回アジア産業保健会議の開催について

本年11月17～20日、印度ボンベイにおいて開催される、会費は懇親会費(25ルピー)を含めて10ドル、参加者は8月31日迄に申込むこと。

会議の予定議題は、航空医学、放射線障害、鉱夫の健康問題、茶・ゴム栽培における衛生問題。石油精製工業の問題、環境衛生、大気汚染、産業の排棄物処理、産業における循環器障害、産業における肺疾患、騒音、光線、皮膚、精神障害、エルゴノミー、栄養、人口調節等。

詳細は産衛本部に問合せられたし。