放射化分析による人間の爪中の微量元素の定量

第2報 亜鉛, 銅およびマンガン

新堀 義夫*

ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE-ELEMENTS IN HUMAN NAILS

(2) ZINC, COPPER AND MANGANESE

Yoshio SHINBORI†

Trace elements of zinc, copper and manganese in human nails were measured by (n, γ) reactions by use of TRIGA-II reactor.

Zinc was determined by Zn-quinaldate precipitation method, the chemical yield being 70—75%.

Copper was determined by Cu-salicylaldehyde pre-

cipitation process, the yield being constant at a value over than 75—77%.

Manganese was determined oxidation method, the yield being constant at a value over 70%, and the 0.85 MeV. gamma-ray and 2.6 MeV. beta-ray were measured.

1. 緒 言

すでに第1報で人間の爪中(指)より, 硫黄, リン, 塩素を検出し, その結果を報告したが¹⁾, 今回は前報に続いて, 銅, 亜鉛, マンガンを放射化分析により検出したのでその結果を報告する。爪中にふくまれる微量元素の検出目的は, 特殊な作業に従事する人々の金属による体内吸収のための公害を調査する基礎資料とするために行なったものである。

爪, 毛髪, 皮膚などいわゆる硬蛋白質の微量元素の分析には, 毛髪(頭髮)についての研究が多く, 爪については見当たらない。また分析している微量元素についても, 水銀, ヒ素など人体に対する中毒的要素の検出が多く, その他の元素についてはほとんど不明といつてよい。

亜鉛については, 熱中性子により, Tab.1 に示す如く, 5種の核種を生ずるがこのうち一般に用いられているのは半減期, 生成量より⁶⁹Znの核種が主である。

またこの亜鉛の放射化分析による検出限界については10⁻⁸g まで可能とされており比較的検出しやすい元素の一つといえる。

Tab. 1 Zinc radioisotopes produced by neutron activation

Isotope	Half-life	Activation process producing method.	Emission
⁶⁵ Zn	245 day.	⁶⁴ Zn (n, γ) ⁶⁵ Zn	β , γ
⁶⁹ Zn	14 hr.	⁶⁸ Zn (n, γ) ⁶⁹ Zn	γ
^{69m} Zn	52 min.	"	β , γ
⁷¹ Zn	3 hr.	⁷⁰ Zn (n, γ) ⁷¹ Zn	γ
^{71m} Zn	2 min.	"	β , γ

Tab. 2 Copper radioisotopes produced by neutron activation

Isotope	Half-life	Activation process producing method.	Emission
⁶⁴ Cu	12.8hr.	⁶³ Cu (n, γ) ⁶⁴ Cu	γ
⁶⁶ Cu	5.1min	⁶⁵ Cu (n, γ) ⁶⁶ Cu	β , γ

銅については, Tab.2 の如く, 熱中性子により2種の核種を生成するが半減期より⁶⁴Cuが用いられている。

⁶⁴Cu の分離法については, チオシアン化銅による分離法の他にネオクプロイン²⁾による方法や非破かい法による γ -線スペクトル法³⁾など多様な方法が知られているが, 筆者はチオシアン化銅およびサルチルアルドオキシム法によった。また⁶³Cu(n, γ)⁶⁴Cuによる反応と同時に⁶⁴Zn(n, p)⁶⁴Cuの妨害反応が考えられるが⁶³Cuと⁶⁴Zn両者の放射化断面積から計算すると, ⁶⁴Zn(n, p)⁶⁴Cuの

*武蔵工業大学原子力研究所

昭和42年12月6日受付, 普通掲載

†From the Atomic research Laboratory of Musashi Institute of Technology, Ozenji Yotsuta, Kawasaki-shi. Received for Publication, Dec. 6, 1967.

生成はほとんど無視してもよい量になる。

しかし、この $^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$ の反応とカドミニウム中での $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$ 反応の両実験も試みた。

マンガンについては、 10^{-12}g まで検出可能である。 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ で生成する ^{56}Mn の分離法については、J. Puck⁴⁾ がすでに生成マンガンの酸化による過マンガン酸法で定量を確立している。ここでもこの方法に基づいて行なった。

2. 実験方法

2.1 使用した試料

使用した爪は第1報で報告したものと同一である、採取期間は昭和41年2月より41年5月のものですべて手の指の爪である。

2.1 照射用原子炉

第1報に報告した武蔵工業大学原子力研究所に設置されていた TRIGA-II 型研究用のもので100kw (最大出力) における

熱中性子束は $8.9 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$.

速中性子束は $0.9 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$.

である。

照射孔は気送管および回転試料棚である。

2.3 試料の封入方法

第1報と同様なので省略する。

2.4 試料の洗浄方法

試料の爪は水洗後、非イオン界面活性剤で脂肪、ゴミなどを除いた。これは非イオン系の洗浄剤を使用しないと他のアニオン、カチオン系洗剤中にふくまれる微量元素が試料に附着することによる誤差の原因となることがあり、またこの値が試料中の微量元素によっては大きくきいてくるからである。

使用した非イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル系のもので、カオー・アトラス社の“スコアロール”あるいはライオン油脂製のポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル型の“リポノックスN—C”により洗浄した。

2.5 測定器具

測定に使用した器具は、 β —線測定として、日本無線(株)アロカ TDC—I 型ラジエーションカウンターに同社製DZ—24型計数管を接続したものおよび東芝製EAG—31103型ラジエーション・カウンターに理化学研究所製B2N型計数管をとりつけ使用した。 γ —線測定としては、日立製RAH—403型400チャンネル波高分析器に同社製の $1.5'' \times 1.5''$ NaI(Tl)シンチレーション検出器

を接続して使用した。

2.6 試料の照射時間および照射量

使用した試料の照射時間は、気送管で15～30分、回転試料棚で5～20時間であり、試料の照射量は20～180mgである。

2.7 標準試料

標準試料としては、

銅	10^{-6}g	銅箔 (99.99%)
亜鉛	10^{-5}g	酸化亜鉛または亜鉛末
マンガン	10^{-7}g	二酸化マンガン

試薬はすべて特級を使用した。

2.8 分離および測定方法

2.8.1 銅

照射した爪は、63%硝酸 8ml に溶解させ、これに2%硝酸銅 5ml と2%硝酸マンガン 2ml、第1リン酸アンモニウム 2ml を加え水で 30ml 稀釈した。この溶液に14%亜硫酸ソーダ 2ml と15%チオ硫酸カリ 3ml を加え煮沸しながらチオシアン化銅を沈澱させた。(この場合、硝酸濃度が高いと再現性が劣る) これを再度、硝酸を加えて溶解させ、10%硝酸鉄 2ml および10%硝酸マンガン 2ml を加え、アンモニアを加えて煮沸し、水酸化鉄の沈澱を除いた。この時放射された鉄はほとんど含まれていない。これにギ酸を加えて酸性にし、30%硝酸 1ml を加え14%亜硫酸ソーダ 2ml と15%チオシアン化カリ 2ml を加え再びチオシアン化銅の沈澱をつくった。これにまた硝酸を加え溶解し、2%サルチアルドオキシムアルコール溶液を 5ml 加え2～3分間煮沸した。冷却後、銅—サルチアルドオキシムの沈澱を濾過し、アセトン・エーテルで洗浄したのち、 β —線を測定した。0.6 MeV に最大エネルギーをもつ。また γ —線も測定した。 γ —線は 0.51MeV にピークをもつ。

同時に、標準試料も同様の方法で処理し比較した。この結果、化学収率は75～77%であった。

一方、 $^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$ の影響を調べるために試料をカドミニウムでしゃへいし、同一条件で照射した結果、 ^{64}Cu はほとんど生じないことがわかった。

2.8.2 亜鉛

照射した爪を濃硝酸に溶解し、10%硫酸亜鉛 4ml、10%硝酸マンガン、10%硝酸銅各 1ml を加え、水で 30ml に稀釈した。これに14%亜硫酸ソーダ 2ml、15%チオシアン化カリ 3ml を加えて、チオシアン化銅の沈澱を濾過した。これにチオシアン化水銀カリ (KHgSCN) 溶液 (チオシアン化カリ 40g を 100ml の水に溶解し、これに塩化第二水銀 27g を徐々に加えて全体を 1l にした溶

液) 7ml を加えチオシアン化水銀亜鉛 $[\text{ZnHg}(\text{SCN})_4]$ の沈澱をつくった。この沈澱に15%硝酸 10ml を加えて溶解, アンモニアで pH5 としキナルジン酸ソーダ (2%) 溶液 6ml を加え, キナルジン酸亜鉛の沈澱として分離した。アセトン, エーテルで洗浄, 乾燥した。

定量は, 0.92MeV の β -線および 0.438MeV の γ -線を測定した。

同時に標準試料を同様な方法で処理した。

この結果, 化学収率は70~75%であった。

2.8.3 マンガン

照射試料は63%硝酸に溶解し, これに10%硫酸マンガ 4 ml, 10%硝酸銅, 10%第一リン酸アンモニウム各 1 ml を加え, さらに62%過塩素酸 3ml を1滴ずつ加え煮沸させ, 二酸化マンガンの沈澱をつくった。この沈澱物を10%塩酸 3ml, 15%過酸化水素 2ml を加え中性にして, 10%硝酸鉄 3ml を加え水酸化鉄の沈澱を汙過した。

溶液は塩酸で酸性にし, 10%硝酸銅 2ml, 50%アンモニウムサルファイト $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ 8ml を加え, 硫化銅の沈澱を汉過。

汉液をアンモニアにてアルカリ性にして, 50%アンモニウムサルファイト 6ml を加え硫化マンガンの沈澱をつくった。

この硫化マンガンは60%硝酸に溶解し, 62%過塩素酸ソーダ 3ml を加えて煮沸し, 再度, 二酸化マンガンの沈澱をつくり汉過, 水洗, 乾燥した。

定量は, 0.85MeV の γ -線と 2.8MeV の γ -線を測定した。

標準試料も同様な方法で処理した。

この結果, 化学収率は70~74%であった。

3. 結果および考察

3.1 銅の分離法およびチオシアン化銅と銅サルチルアルドオキシムにした場合の差

一般に銅の分離法として, チオシアン化カリよりチオシアン化銅をつくる方法がよく用いられているが, わずかではあるが水に溶けるので水洗をくり返すことは問題が残る。

標準試料を2.7.1の方法で, サルチルアルドオキシムによる分離とチオシアン化銅による分離を比較した結果を, Tab. 3に示す。この結果から未知試料中の銅量が痕跡の場合には, 銅-サルチルアルドオキシムによる分離にすべきものと考えられる。

Tab. 3 Standard copper losses in the Cu SCN and Cu-salicylaldoxime precipitation.

Precipitation form	% Cu lost
Cu SCN (washed with water)	6.7 ~6.9
Cu-salicylaldoxime (")	0.35~3.7

3.2 $^{64}\text{Zn}(\text{n}, \text{p})^{64}\text{Cu}$ 反応による ^{64}Cu 生成の影響

爪などのように試料中に銅と亜鉛が共存する場合, 速中性子により当然 $^{64}\text{Zn}(\text{n}, \text{p})^{64}\text{Cu}$ の生成が考えられ, 誤差の原因となる。銅の存在量が多ければ当然ひびいてくることが考えられる。

^{64}Zn の放射化断面積から考えれば, 亜鉛 1g 照射しても ^{64}Cu の生成量は 10^{-4}g 以下で無視しても差しつかえない量である。実際に爪をとり, カドミニウムでしゃへいし (n, p) 反応を防いだ結果では, ^{64}Cu の生成量は問題にならなかった。従って, ここではこの結果の補正を加えるにはあたらない。

3.3 亜鉛の分離法について

亜鉛の分離法については, 本法の他にジチゾン抽出法⁵⁾ やイオン交換樹脂法⁶⁾ などがあるが, 操作の簡便さより本法を利用した。

またキナルジン酸亜鉛の沈澱をつくる前にチオシアン化水銀亜鉛の沈澱をつくったが, ナトリウム, 鉄, ニッケルなどの共存物がない場合の試料については, この沈澱物で β -線で測定してもさしつかえないと思われる。

亜鉛の標準試料で行った分離で, チオシアン化水銀亜鉛の沈澱物を測定するととめた場合とさらにキナルジン酸ソーダによる処理を行った場合とを比較した結果は, Tab 4 にみられるように化学収率についてはほとんど差が認められなかった。

Tab. 4 Standard zinc losse in the count(c.p.m)

Pecipitation form	Count
ZnHg (SCN) 4	43990
Zn-quinaldiate	44009

3.4 マンガンの分離法について

マンガンの分離法については, イオン交換樹脂法⁷⁾ についても報告されているが, 分離の容易な点と再現性の確さから本法の方が有利な点が多いように思われる。

また ^{56}Mn の生成時に妨害すべき反応として $^{56}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{56}\text{Mn}$ および $^{59}\text{Co}(\text{n}, \alpha)^{56}\text{Mn}$ が考えられるが, マンガン自身の検出限界が 10^{-8}g と非常に高いので, 短時間の照射で検出可能なのに反し, 鉄の放射化断面積は非常に小さく, $^{56}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{56}\text{Mn}$ の反応は長時間の照射を

要するので、この反応はほとんど問題にならないと考えられる。

3.5 爪中に含まれる銅、亜鉛、マンガン量について

爪中にふまれる銅、亜鉛、マンガン量については、

Tab. 5 Comparison of results of trace-elements analysis of human nails (p.p.m)

Sex (age in years)	Trace-element		
	Cu	Mn	Zn
Male (70)	10~15	0.3~3.7	140~170
" (30)	9~27	0.3~2.7	160~180
Female (23)	3~6	0.1~0.9	100~140
" (22)	3~9	0.1~1.0	140~160

Tab 5 に示した。これからわかる通り、各元素とも男子に比べ女子は含有量が少ない。また、亜鉛の含有量が以外に多いことは生体の代謝機構の解明に何か起因することがあるとも考えられる。

文 献

- 1) 新堀義夫：産業医学10（5） 1968
- 2) Leleaert G. and Decet P., Int. J. appl. Rad. Isotopes. 12, 63 (1961)
- 3) Herbert P. Yule, Anal. Chem, 37, 129 (1965)
- 4) Puck J. Hoste. J. Anal Chim Acta 26, 501 (1962)
- 5) E.B. Slanndell Colorimetric metal analysis Interscience, New York 3rd ed. 941 (1965)
- 6) R.M. Parr, D.M. Taylor, Biochem. J. 91, 424 (1964)
- 7) Puck J. Hoste. J. Anal Chim. Acta. 26, 501 (1962)

桐 原 賞 の 設 定 に つ い て

元労働科学研究所理事、故桐原葆見氏はかねて、労働科学に関心のある若い新進の研究者の育成を念願していられたが、その逝去に際し、氏の抛金と桐原博士喜寿記念論文集刊行費募金の剰余金をもって、桐原賞を設定し、桐原賞の趣旨に副った業績をあげたもの、又は業績をあげることを期待されるものに、学術奨励金を提供されるよう提案され、その運営のための委員として、斎藤 一、橋本邦衛、狩野広之の3名を委嘱されました。同運営委員会は桐原氏の遺志を体して、桐原賞設定の趣旨が充分実現せられるよう努力するとともに、広く学会一般の方々の御支援を仰ぐ次第でもあります。

つきましては、桐原賞候補者の推せんについて、下記の要領により日本産業衛生協会を始め、その他関係方面に依頼することとなりました。

ただし43年度受賞者の詮衡については、諸般の事情により、運営委員会が執行致します。

記

1. 桐原賞受賞候補者につき、推薦書を毎年12月末日までに運営委員会に御提出下さい。なお、候補者は規約の要件をみたす40才未満の労働科学及び関連分野の研究者と致します。
2. 必要と認められるならば、受賞候補者の研究歴、主なる研究論文別刷、今後の研究テーマ等につき資料を添付して下さい。
3. 桐原賞のうち、学術奨励金の額は当分のうち、1名につき、金10万円以内であります。なお受賞後の義務はありません。

昭和43年5月31日

桐原賞運営委員会

世田谷区祖師谷2-1226 労研内

電話 (03) 482-3141