

野草中の元素濃度

——中性子放射化分析法と原子吸光光度法による分析値の相互比較——

檀原 宏* · 建石 繁明** · 馬場 多久男***

* 信州大学農学部 生物生産科学科
** " " "
*** " 森林科学科

Concentration of Elements in Grass

——Intercomparison of Analytical Values between Neutron Activation Analysis and Atomic Absorption Spectrophotometry——

Hiroshi DANBARA, Shigeaki TATEISHI, Takuo BABA
Faculty of Agriculture, Shinshu University

Abstract : Many elements (Na, K, Mg, Ca, …… etc) in biological materials have been determined usually by atomic absorption spectrophotometry (AAS), as it is easier than other methods. However, thermal neutron activation analysis (NAA) is able to obtain the data of these elements concentration simultaneously when other many elements are determined. This striking feature is charming for our purpose. Thus the analytical data of elements (Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, and Zn) concentration determined in grass by these two techniques were compared.

Grass samples were collected from Shinshu highland area and dried then prepared for element analysis. NAA technique was performed at the Research Reactor Institute, Kyoto University and AAS instrument was used in Shinshu University.

As the result, six elements (Mg, K, Ca, Mn, Fe and Zn) concentration showed almost equal values determined with NAA and AAS method, but Na presented $NAA < AAS$.

緒 言

著者らはさきに、信州高原地帯に自生する多種類の野草類について、その微量元素の含量を分析した。元素は約30種類に近く、草はほぼ80点ほどであった。これら微量元素濃度の特徴は、草種間ではその変動が著しく、一見なんらの規則性もないように見えたが、濃度レベルにおける頻度分布は、明瞭な対数正規分布を示した。したがって、信州高原の野草類中の各微量元素の濃度の代表値は、幾何平均値で現わすことができる。また一部の元素濃度の間には、高い相関関係が認められた。がその理由についてはまだ解析が及んでいない。¹⁾²⁾

通常含まれている元素、その多くが植物には必須で、常量元素とよばれ、ふつう高い濃度で見出される。そ

の代表的なものに、Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe および Znがある。

これらは、その生育する土壌によって、含有濃度が変化するが、さらに草の種類や生育ステージによっても、大きな違いを示している。

常量元素の定量には、一般に原子吸光光度法(AAS)が用いられている。とくに近年、AAS法の急速な進歩発展にともない、かなり微量の存在でも、きわめて精度よく定量することが可能となっている。

いっぽう、微量元素(ふつう μg レベル濃度以下の元素をいう)は、中性子放射化分析法(NAA)が重宝されるようになってきた。この方法は、原子炉の中で発生する熱中性子束で照射し、試料中の元素に原子核反応を起こさせ、それによって生成された放射性核種の γ 線を、

半導体検出器で受け、さらに波高分析器でエネルギースペクトルに分解し測定する。したがってかなり特殊な機器を必要とする。だが放射線計測による分析手法は、きわめて高感度であり、かつ γ 線エネルギーの分解能力は、Ge(Li)半導体検出器を用いると、到底他の如何なる手法も及ばぬほど高い³⁾⁶⁾。さらに最近では炉の共同利用の制度が普及してきて、研究者間にひろく、容易に利用できるようになった。著者らも微量元素の研究に、NAAを用いる機会が多い。

NAAとAASとの優劣については、これまで多くの意見があるが、要約すると次の如くである。

NAA……各元素が同時に定量でき、感度がきわめて高い。また非破壊法による定量が可能のため、試料処理の労力が少なく済み、処理に伴う他からの元素の汚染を低下できる。 γ 線スペクトルが広いエネルギー巾で展開されるので、解析のやり方いかんによっては、かなり多種類の元素分析が可能となる。測定(計測)——スペクトル解析は、オンラインシステムでコンピューター操作に委ねることができる。半面、短所としては、元素によって定量感度に大きな差があり、また、感度は優れてはいても、精度に欠ける面がある。これは放射線計測にともなう統計誤差による部分が多い。とくに低レベル(低放射能)の計測ではバックグラウンドによる統計的誤差の増加が著しい。さらにまた、放射化された元素(放射性核種)の半減期の長短に著しい相違があり、測定時間、時期が多様化する³⁾。

AAS……長所としては、装置がNAAに比べて安価で、操作も手軽であり、放射性物質を取り扱わないので、被ばくのおそれもなく、その感度が、鋭敏で精度も高い⁴⁾。ただし一般的には感度はNAAには劣るといわれている。半面、短所としては、測定する元素に対応してそれぞれの光源ランプを必要とするので、多元素を同時に定量することができない。また試料はあらかじめ溶液状態に処理する必要がある。しかし最近、一部ではその必要がなくなったが、大方は水溶あるいは有機溶液に調製せねばならない。また元素毎に定量感度に差異がある。さらにNAAに

比べて、コンピューター操作できる部分が少ない。

以上、両法にはそれぞれの特徴を有しているが、現在では圧倒的にAASの使用が大きな比重を占めている。とくに生体必須元素であるNa, Mg, K, Ca, Mn, FeおよびZnの定量には、AASが感度、精度、操作などについて便利でかつ有利とされている。が、いっぽう、NAAはこれらの点では劣るが、他の微量元素の定量の際に、これら7元素も同時に γ 線スペクトル上にその光電ピークが現れるので、副次的に定量データを得ることができる。

このことは、生体内での元素機能の研究上、多元素の同時定量を必要とする著者らにとっては大きな魅力である。

そこで今回、この両手法の特徴の対比を目的として、多種類の野草を対象とし、同一試料中の上記7元素濃度をそれぞれ定量して、その値を比較したので報告する。

試料および分析

試料……信州高原地帯より、1984～5年の4～5月および8～9月の間に採集した牧野草を供試した。採取した草は、前報の通り乾燥、細切、混合して試料とした。採取後、軽く水洗いして乾燥。2～3mmに細切して均一に混合した。この中から0.1～0.5gほどを秤量して、小型(20×30mm²)ポリ袋に二重に封入し、NAA分析試料とした¹⁾²⁾。また同時に3～5gを磁性皿(ϕ :50mm)に秤取して、550℃で灰化。6NのHClに溶解し、SiO₂を除いたのち、蒸留水で100mlに定溶してAAS分析試料とした。

元素分析……上記の調製した牧野草の試料につき、それぞれ元素分析を行った。

NAA: 京都大学原子炉実験所(KUIRR)の研究用原子炉(KUR)で熱中性子照射を行った。KURの圧気送管(Pn-3)で、0.1gの試料を10sec間照射後直ちに計測。0.5gの試料は60min間照射して7日間冷却後に計測し、さらにこれを30日間冷却して再度測定した。照射直後の計測は、短い半減期(短寿命)の核種の定量が目的であり、7日後の計測は中寿命核種、さらに30日後の計測値から、長寿命核種を定量した。大部分の元素が熱中性子束によってそれぞれ放射化された。熱中性子束密度は、本実験の条件下では、約 2.5×10^{13} n/cm²/secであった。放射化された元素のうち、Mg(²⁷Mg、放射性核種、半減期:10min、以下同)、Ca(⁴⁹Ca:15h)、K(⁴²K:12.5d)は1週間後に計測、Fe(⁵⁹Fe:45d)、Zn(⁶⁵Zn:245d)は30日後の計測であ

る。生成した放射性核種の量は、いくつかの条件の組合せによって定まり、計測時の放射能強度の多少は、半減期のほかに、生成量にも大きく影響される。したがって測定時期（冷却時間）の設定には、これらの諸条件を勘案した。すなわち、最初は放射化されやすく、寿命が短く強く放射化された核種を測定し、そのあと時間をおいてこれらの核種の放射能が衰えたのちに、比較的寿命が長く、生成量の多い核種を測った。最後にこれらの核種が十分減衰するのを待って、残存する長半減期の核種を計測した。

これら各放射性元素は、 γ 線エネルギースペクトル上に光電ピークとして現れる。その光電ピークの計測値（ピーク面積）を求め、標準*のそれと対比して、元素の量を知り、試料中の濃度（ppm）を算出した。これらはすべてKUIRRにおけるコンピューターを利用した。

*本定量には、それぞれ個々の元素についての標準体を用いず、小山らの開発した中性子スペクトルモニターを用いる絶対法によった。⁶⁾

AAS 信州大学農学部生物生産科学科果樹園芸学教室の島津原子吸光（フレーム）光度計AA-640-01を使用した。各試料は前記のプロセスで何れもHCl酸性水溶液に調製して測定を行った。なおNa、Kは、フレーム光度法で分析した。フレーム（炎光）光度法のほうが高感度でより安定した値を得る。

AAS分析のプロセスは、すべて機器AA-640-01の諸元に基づいて行った。燃焼ガスは、空気-アセチレンの混合を使用し、それぞれ10 l/min、2.5 l/minの流量で燃焼、ここへ試料溶液を噴霧流入し、炎光輝度（Na、K）あるいは光源光の吸光度を測定した。バックグラウンド補正は、機器の自動補正システムで行った。

各元素の標準溶液は、和光純薬KK製の1000ppm（溶液すべてCl塩）を用い、使用に先立ち、それぞれ適宜の濃度に希釈した。これら溶液から元素濃度 vs 吸光度の標準曲線を作製し、試料の吸光度を対比により、各試料中の濃度を定量した。

光源のホローカソードランプは、それぞれの元素につき、何れも浜松テレビ製HTV-L233型を用い、燃料ガス流量、バーナ位置を感度、S/Nなどの最適条件に設定した。ただし、Na、Kはホローカソードランプを使用せず、直接元素濃度 vs フレーム輝度の標準曲線により、定量を行った。

各元素の定量に伴う干渉作用は、今回の場合、ほとんど認められなかった。が、Caでは若干PやSiの共存による影響が懸念されたので、Siの干渉抑制剤を添加

した。これにより、各元素ともほとんど支障なく定量できたことが、回収試験によって確かめられた。

結果

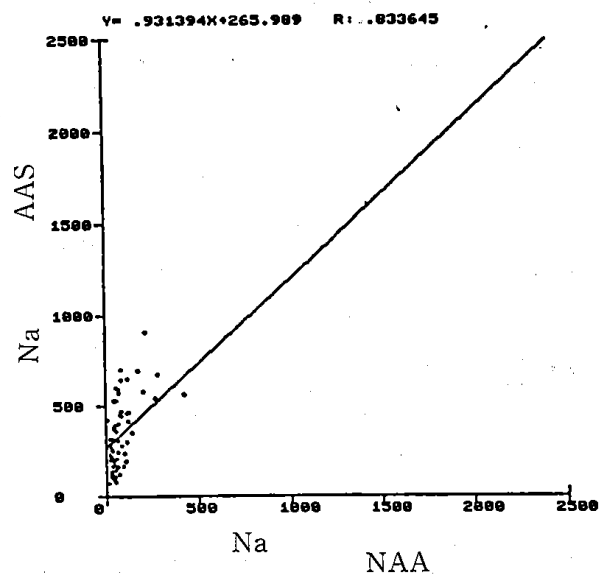
得られた結果を表1に示す。試料とした牧野草は64種類（なかには同種類のもあるが、採取場所あるいは時期が異なる）、定量した元素は、Na、Mg、K、Ca、Mn、FeおよびZnの7種類で、草の風乾物中の濃度ppmで現されている。

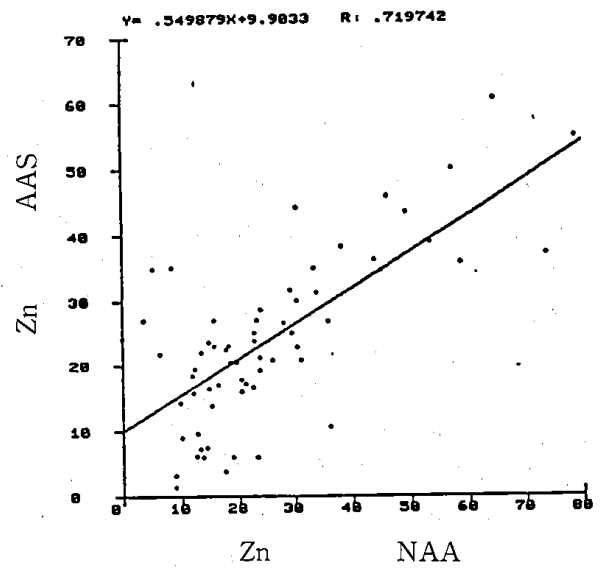
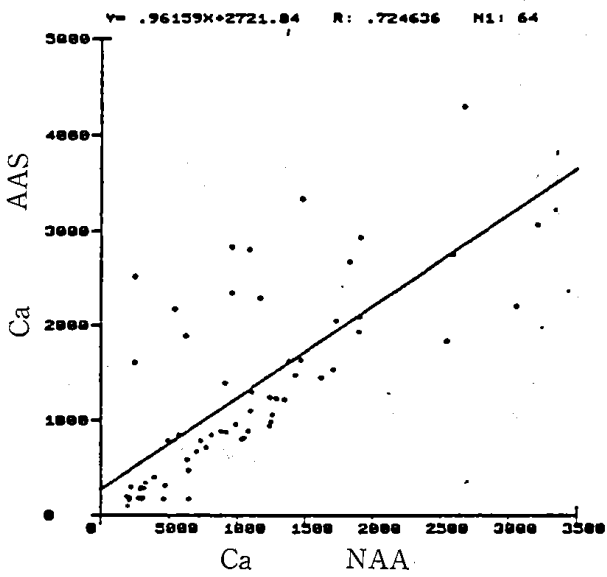
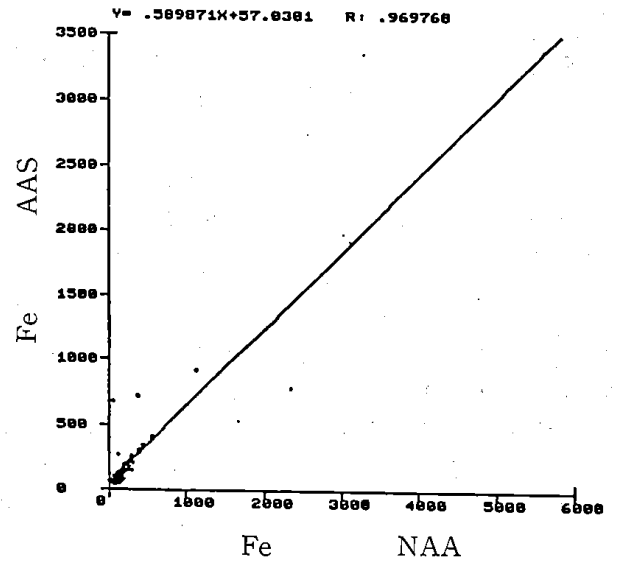
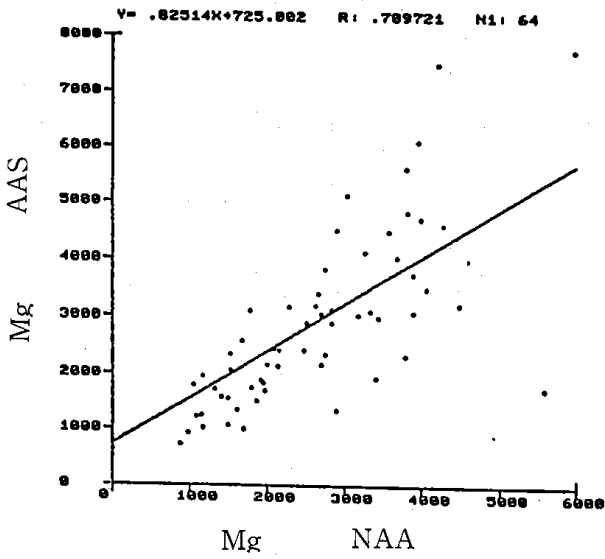
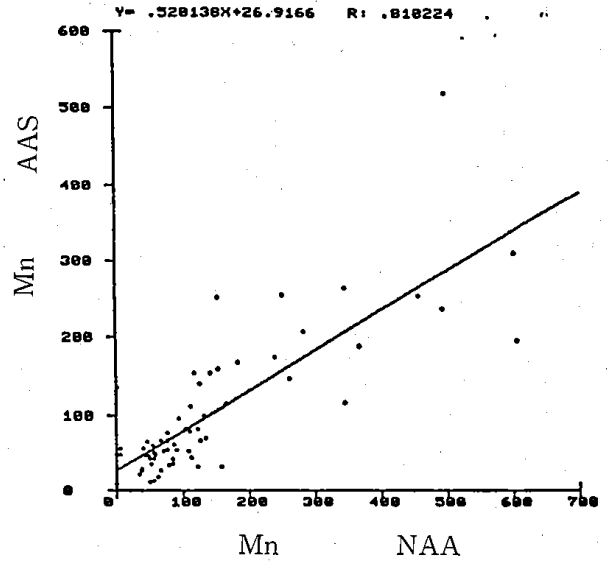
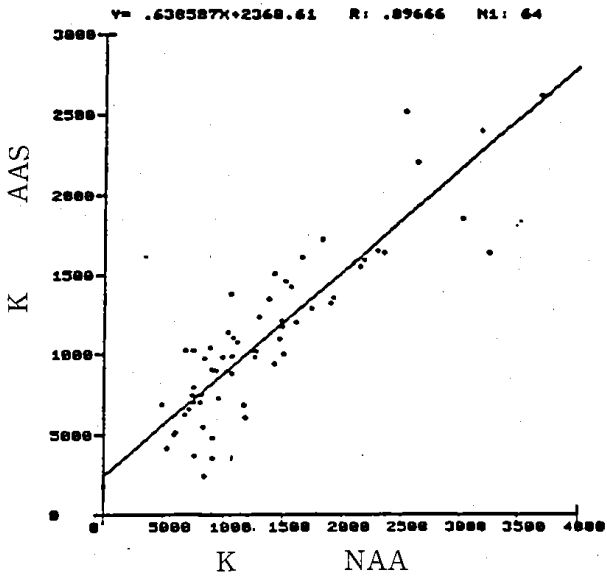
表1で、草種、元素によってはNAAの値が0 ppmのものが見うけられる。これは光電ピーク値（面積）がバックグラウンド値と有意な差を示さないときに、コンピューター処理によって0値で現された結果である。NAA値と、AAS値との間には、個々の試料（草）によっては大幅に相違する値がみられる。たとえば、No.55（チガヤ）におけるKの値で、NAA：0 ppm、AAS：1921ppm、またNo.66（クズ）のMgは、NAA：0 ppmに対しAAS：2558ppmと大きく隔たっている。

またNaの濃度は、何れの草もNAAのほうがAASよりも小さいが、Mgではとくに何れが大ともいえない。Kの値では、NAAとAASとはほぼ類似している。これは、Ca、Mn、Fe、Znについてもほぼ同様の様相である。そこで、これら分析値間の類似性を各元素毎に求めた。

NAA vs AASの相関々係は図1に示す通りである。

Fig.1. Correlation of analytical data between NAA and AAS





野草中の元素濃度

Table 1 Concentration of elements in grass (ppm/dry matter)

No. Anal	Grass Name	Na		Mg		K	
		NAA	AAS	NAA	AAS	NAA	AAS
1	ヨモギ	44.02	170.50	3582.00	4481.60	17400	12876
2	ハクサンフウロ	22.80	283.20	1677.00	2552.40	12980	12308
3	ワレモコウ	22.26	203.10	2640.00	3187.50	8268	7563
4	サワヒヨドリ	40.20	91.10	4225.00	7471.50	15240	14533
5	キヌガサギク	26.48	122.20	2700.00	3038.70	15600	14216
6	シモツケソウ	51.49	108.20	3965.00	6077.50	9023	9064
7	アキカラマツ	23.59	226.60	4496.00	3200.00	8929	10450
8	オオマツヨイグサ	31.44	107.80	2303.00	3143.20	9967	9831
9	ワラビ	16.20	70.60	3883.00	3719.40	6052	5179
10	ススキ	44.44	376.40	1975.00	1682.90	7219	6577
11	ヒメジョオン	53.17	80.10	1085.00	1229.20	10650	13816
12	ハシバミ	32.67	247.40	1054.00	1773.10	7452	7485
13	ノアザミ	38.78	163.20	3057.00	5130.50	7495	10261
14	ヌカボ	16.75	422.40	1705.00	1005.60	9635	7301
15	ヌカボ (var)	27.72	265.00	2478.00	2401.60	8116	7060
16	チモシー	208.10	577.00	3269.00	4107.50	18320	17213
17	チモシー	56.99	317.40	1411.00	1587.30	9386	9003
18	ヒメジョオン	51.56	146.40	2153.00	2409.10	10350	11431
19	チモシー	104.20	192.80	1157.00	1253.60	7495	7956
20	ススキ	55.62	148.70	1607.00	1343.50	8460	9765
21	ミヤコグサ	30.23	137.60	1162.00	1032.40	6854	10275
22	クリ	29.95	201.10	1962.00	1836.40	5333	4088
23	ヤマウルシ	45.89	306.90	3415.00	1918.60	10740	9919
24	ヤマブドウ	38.65	314.30	1534.00	2065.50	5901	4939
25	ツノハシバミ	47.07	391.00	1524.00	2336.60	6840	6295
26	ノリウツギ	31.89	219.50	4055.00	3476.60	10840	11070
27	タラノキ	61.31	306.80	2667.00	3393.70	12840	10228
28	ススキ	23.00	313.80	984.00	945.80	14320	9458
50	カゼクサ	127.30	463.10	0.00	624.70	19220	13543
51	ノコンギク	87.49	473.90	2527.00	2886.60	30260	18483
52	アキノキリンソウ	65.19	401.40	2767.00	2328.30	23500	16339
53	ヒメシバ	83.01	643.50	3986.00	4719.00	22970	16517
54	イタドリ	69.45	589.40	3813.00	5603.90	15120	10046
55	チガヤ	39.14	209.60	1802.00	1746.70	0	1921
56	トグシバ	86.77	275.30	1484.00	1074.10	7637	3693
57	ススキ	42.38	196.20	5595.00	1744.40	0	1679
58	ヤマラツキヨウ	45.00	527.60	2093.00	2428.80	8337	5528
59	ヨモギ	83.39	700.20	1928.00	1878.70	14940	11742
60	ヤクシソウ	55.73	526.80	3454.00	2969.30	11890	6058
61	ヒメジョオン	57.18	601.60	0.00	1604.40	19000	13237
62	オオアブラススキ	61.15	239.60	1867.00	1509.10	8462	2441
63	ミチシバ	39.96	371.70	2894.00	1359.90	9137	3490
64	クサフジ	63.09	166.80	2911.00	4503.70	11250	10780
65	オシダ	96.00	166.50	3686.00	4033.30	16570	16155
66	グズ	143.60	350.50	0.00	2558.00	7584	7035
67	イタチササゲ	72.07	123.20	3829.00	4831.80	14260	15111
68	フキ	124.70	649.20	5977.00	7722.60	36790	26242
69	ゴマナ	110.90	459.50	4289.00	4595.50	26390	21990
70	オオバコ	425.80	566.00	3897.00	3066.00	25360	25165
71	ヤマカモジグサ	176.90	690.60	874.10	736.60	11790	6837
72	セイヨウタンポポ	2085.00	2113.30	2766.00	3821.90	31920	23988
73	ミヤマイボタ	124.90	416.30	1493.00	1548.80	12710	9850
75	レンゲツツジ	72.97	398.50	3784.00	2316.90	9134	4842
76	クサイ	223.10	909.00	0.00	2181.80	14770	11000
78	ツルヨシ	81.76	450.50	2709.00	2158.60	12580	10324
79	アキカラマツ	102.20	235.10	1789.00	3090.90	10720	8859
80	ワレモコウ	73.45	573.00	2840.00	3107.30	16110	11985
81	ナンテンハギ	56.19	203.60	1326.00	1710.10	14840	12093
82	ホワイトクローバー	273.00	540.80	3191.00	3011.60	32530	16395
83	レッドクローバー	55.11	358.90	1168.00	1935.50	21480	15524
84	クサボケ	38.32	117.70	1999.00	2138.80	4949	6820
85	カワラマツバ	84.80	442.20	2151.00	2134.90	13830	13420
86	スイカズラ	111.80	299.70	3343.00	3086.60	21790	15978
87	ヒロハウシノケグサ	282.90	672.70	2854.00	2871.20	20910	15792

NAA : neutron activation analysis AAS : atomic absorption spectrophotometry

檀 原 宏 他

Ca		Mn		Fe		Zn	
NAA	AAS	NAA	AAS	NAA	AAS	NAA	AAS
5690	8361	75.870	76.90	82.280	110.40	19.660	20.40
18960	19231	45.340	64.70	71.430	69.90	14.840	23.70
11690	22813	112.800	110.90	0.000	71.90	12.050	15.90
14820	33257	66.260	67.40	213.100	195.80	30.400	30.10
19130	29340	53.530	59.30	82.710	80.30	33.440	34.90
6241	18861	142.300	153.60	141.800	94.30	30.470	44.30
18270	26667	107.600	53.30	63.510	66.60	23.960	28.60
9636	23421	126.900	141.40	61.320	70.80	11.900	18.50
5353	21657	345.800	263.60	57.950	61.20	14.430	7.50
2478	15943	75.960	66.40	55.370	44.20	12.890	9.70
9571	28327	61.670	19.20	166.800	69.50	20.540	16.00
10860	28041	497.400	519.60	96.110	94.80	18.320	23.10
26770	42910	154.200	251.80	180.500	125.90	33.750	31.20
2065	1609	110.900	79.20	50.190	52.20	8.941	3.20
6266	5797	58.420	47.60	17.050	70.30	22.650	16.60
4944	7824	154.300	158.90	94.460	83.10	22.760	23.90
3320	3472	37.310	27.30	140.500	114.10	78.810	54.60
6413	4724	38.030	28.30	182.100	188.90	38.210	38.20
1877	1929	50.190	43.40	308.000	207.30	73.640	37.10
3195	2879	240.200	175.10	206.500	143.90	10.150	9.10
2178	2950	261.700	147.40	98.930	83.50	22.890	25.10
9243	8745	131.000	99.60	87.060	74.30	15.420	13.90
8148	8442	605.700	195.70	51.900	103.60	6.472	21.90
32070	30534	118.600	154.00	116.800	121.20	9.887	14.30
9114	13829	284.700	207.40	107.900	109.60	0.000	24.30
30590	21958	166.600	114.40	151.600	105.20	23.690	19.20
17260	20456	251.700	255.60	125.500	130.10	64.650	60.40
3007	1720	122.800	32.20	92.560	43.00	18.950	6.00
2068	1838	83.870	36.00	147.200	99.20	35.830	26.80
12420	9479	122.100	81.80	394.500	314.50	53.390	38.80
10840	8832	346.700	116.40	198.500	148.50	17.920	22.40
3004	3003	42.070	48.00	232.900	214.50	45.000	34.70
25490	18265	367.700	188.80	244.500	153.50	8.413	35.20
3860	3930	56.310	42.70	190.800	144.10	13.800	6.10
1967	1007	112.800	45.30	146.400	67.10	23.340	6.00
4574	1744	158.400	32.70	142.800	74.10	17.600	3.90
7686	7119	51.870	35.60	108.900	125.60	31.190	20.90
10450	8113	133.100	70.40	292.300	256.10	58.650	35.80
12610	10536	126.300	67.00	254.800	177.20	30.350	22.90
10250	8022	83.610	43.30	144.300	132.40	26.090	20.90
6420	1775	56.240	13.30	180.200	75.40	12.460	6.20
4710	3173	49.180	11.30	101.500	45.30	13.260	7.30
13470	12093	55.340	50.00	182.000	137.60	29.230	31.60
7285	7891	104.100	82.40	438.600	337.50	5.311	35.10
26000	27475	58.970	49.70	566.500	412.10	15.780	27.00
13790	16106	40.730	56.80	123.100	270.00	12.310	19.40
14280	14757	184.300	167.20	379.500	718.10	3.771	27.10
10950	11029	66.720	27.50	299.900	151.60	23.420	27.10
12490	9906	76.920	54.20	1131.000	919.80	15.750	23.10
3138	1842	78.370	34.10	120.900	92.10	36.060	10.60
16220	14388	93.910	96.70	5699.000	3372.30	46.270	45.80
6987	6776	494.800	237.10	266.800	227.40	49.350	43.50
8770	8804	601.200	310.50	212.800	139.00	16.420	17.10
2940	2728	458.600	254.50	43.930	681.80	43.930	36.30
2775	1877	0.000	9.40	142.300	46.90	8.815	1.40
19060	20897	48.580	45.70	132.000	117.50	14.770	16.50
17050	15335	86.990	61.70	171.200	133.10	21.150	17.30
14650	16287	56.920	50.90	138.600	134.30	23.690	21.20
12870	12293	89.700	55.30	388.600	285.80	20.680	17.80
12390	12500	34.080	22.10	165.300	161.30	28.190	26.60
11060	13019	70.720	52.60	103.900	102.30	29.420	25.10
2526	25162	6.586	47.60	165.100	141.10	13.410	22.10
9924	9533	1.570	136.10	446.600	349.50	57.370	49.90
3011	2871	5.931	56.60	141.400	135.30	18.540	20.50

各元素毎の相関係数をまとめて表2に示した。

Table 2. Correlation coefficients (r) NAA vs AAS elements

elements	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Zn
r	0.83	0.71	0.90	0.72	0.81	0.97	0.72

表2から、NAA、AAS値間には、各元素ともいずれもかなり高い相関が見られる。なかでもFe、Kは抜群で、NAA、AASではほとんど一致した値であるかに見える。次いでNa、Mnでは、0.8の値を示し、またよい一致性をあらわしているが、Naについては前述の通り、すべての値がNAA < AASである。これについては後ほど考察する。が、Mnでは逆にNAA > AASの値が多く見られる。次いでCa、Mgは、0.7のレベルで、これまでの元素に比べてだいぶ相関が低い。

相関係数が大であることは、傾向として両分析手法のデータ値の類似性が高いことを示す如くにみえるが、必ずしも数値的に一致しているとはいえない。

NAAとAASによる値の差の大小を、ならびにその差の現れる頻度をプロットし、その分布の傾向を求めた。その結果を図2に示す。

Fig.2. Frequency distribution of $\Delta\%$ values

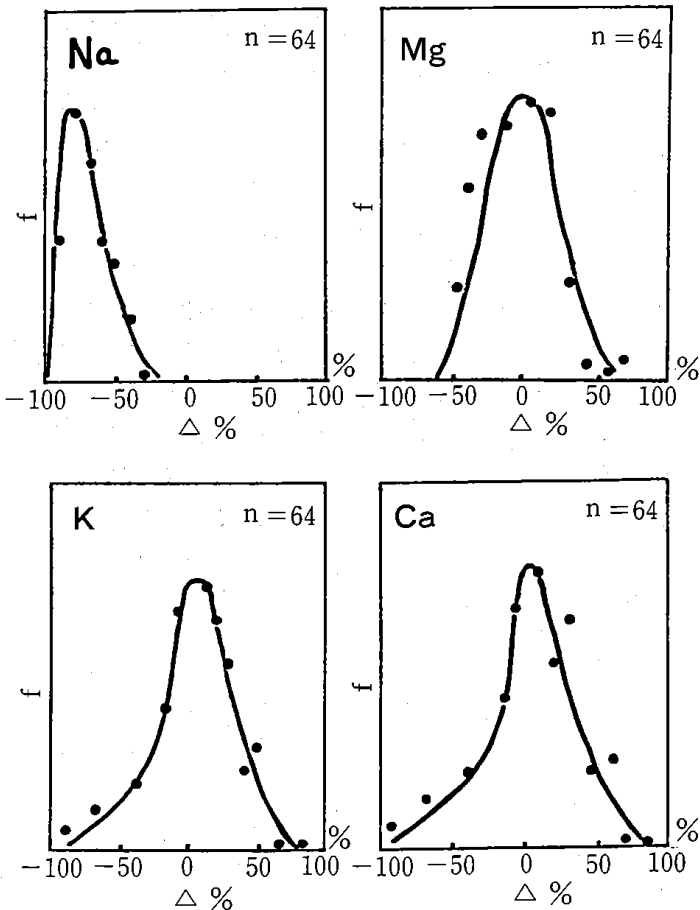
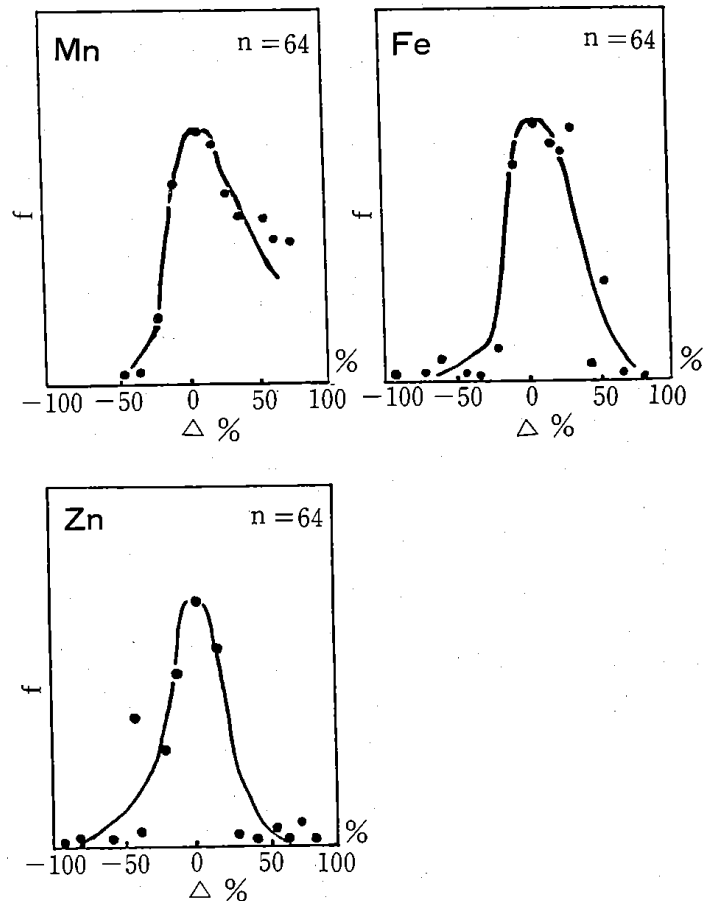


図2は、NAAとAASとの差を、これを両者のうち何れか大きいほうの値で除し、その% ($\Delta\%$) の分布を示している。 $\Delta\%$ は、NAA > AASのときは、正で、逆は負の値となる。したがって、NAA、AASの値が相互に接近すれば $\Delta\%$ は0に近づき、逆に離れば、100%以下で+か-のほうに離れる。したがって $\Delta\%$ は、両者間差異の大きさと方向を示す指標とすることができる。

以上のことから、Naでは、 $\Delta\%$ 値はすべて-の領域に集まり、その頻度はほぼ対数正規型に近い分布を示した。しかし他の6種類の元素は、いずれも $\Delta\% = 0$ を中心とするほぼ左右対称の分布であった。分析例数がさほど大でないので、分布の形には歪もあり、頻出度数も平滑を欠くところもあるが、傾向としてはほぼ正規型を指向しているとみられる。このことは、NAA、AASによる値の間にはNaを除き、各元素ともバラツキは大きいが本質的には差がないことを示唆している。



Comparison of NAA and AAS values by $\Delta\%$

where : $\Delta\% =$

$$\left\{ \frac{(\text{NAA}^{\text{ppm}} - \text{AAS}^{\text{ppm}})}{\text{NAA}^{\text{ppm}} \text{ or } * \text{AAS}^{\text{ppm}}} \right\} \%$$

*use of larger value

考 察

Na、Mg、K、Ca、Mn、FeおよびZnの7元素は生体必須元素である。これらはふつうAAS法によって定量されている。感度、精度それに安易さからいって、AASが適切といわれている。いっぽうNAAは多元素が一度に同時に定量できること、しかも放射能測定によってきわめて高感度な分析が可能で、かつ非破壊分析が行えるなど、他にはみられない利点がある。そのうえ他の微量元素定量の際に、副次的にこれらも定量できることは、きわめて好都合である。したがって、NAAの値と、同試料をAASで得た値との比較は、両分析手法を用いる場合、重要な事柄である。

同一試料を分析した結果、NAA、AAS間にかなり高い相関性が認められた。これはむしろ当然のことで、同一の試料からの元素の含量値は、双方の示す結果には一致して然るべきである。だが、詳細にみればそれらの間の相関係数値は、Fe、Kがもっとも高く(0.9)、次いでNa、Mn(0.8)、そしてCa、Zn、Mnがもっとも低かった(0.7)。これはNAA、AASともそれぞれ元素によって感度、精度が異なるので、たとえ何れか片方が真の値により近い値を出しても、他法が誤差、変動の大きな値を示せば、両者間の相関度合は低下するであろう。

このような観点から、相関の高いFe、Kの両分析手法の値は、精粗の変動が相対的に類似していることが考えられる。これとは逆にもっとも相関度合の低いCa、Zn、Mnでは、その変動が一致しないといえる。すなわち、何れかがより正確な(真の値に近い)値を得ているのに対し、他の手法の定量値は不規則に変動しているのか、あるいは双法とも真の値をめぐる、互いに不規則にバラツいているのか何れかであろう。

この定量値間の変動を詳細にみるために、 $\Delta\%$ の指標を計算し、その頻度分布を求めた。 $\Delta\%$ 値は、NAA>AASの場合は+の値を示し、逆になれば-となる。そしてその絶対値の大きさは、両法間の値の開きを相対的に現わす測度となる。その結果、 $\Delta\%$ 値の頻度分布は、Naにおいてはすべての値が-の領域に偏り、+の域に現れたものは全く見られなかった。しかも前述のごとく、この両者間には $\gamma=0.83$ というかなり高い相関を示している。このことから、Naの分析値は両者間に大きな差異をとないNAAでは常にAASよりも低いことを現わしている。これは使用したNaの標準試料に問題があったのか、或いは分析操作に原因があるのかと思われるが、確認できなかった。

Na以外の6元素については、 $\Delta\%$ 値は何れも0を中心として+、-の両域にほぼ正規型に分布している。このことは個々の分析値では両者間の差異は大きく変動するものの、最終的には一致する傾向を示すものとみてよからう。したがってデータ間にはバラツキは大きいが本質的な差異はないといえる。

すべての元素について、両者間の分析値に大きな変動がみられた。これは分析に用いた試料の量による原因が大であると思われる。すなわち、試料1点につきNAAは0.1~0.5g、AASでは約5gを用いた。前者は後者の約1/10以下の量であった。乾燥した草の試料は注意して細切してもほぼ2~3mmの塊状で、そのなかには茎、葉の微少な部分が混在し、しかもその均一性は、このていどのサンプルサイズでは十分とはいえない。したがってここから0.1~0.5gを試料として秤取しても、かなり偏異があると思われる。さらに微粉末の状態にして秤取すれば、より均一性が保たれるが、その処理操作中に外部からの元素汚染のおそれがあるので、微粉化はさけた。いっぽう、AASの試料はその5gを灰化して100mlの水溶液としたので、試料中の不均一性はNAAの場合に比べてはるかに低いはずであり、またNAAでは、0.1~0.5gからのそれに比べて、誤差の増巾度が約10倍ほど拡大される。

NAAでの分析は、元素の放射化断面積(cross section: σ)がその感度や精度に大きく影響を及ぼす。これら7元素の σ は他元素に比べると概して小さく、Mnの13barnは例外として、他は何れも1.0かそれ以下にすぎない。すなわち総じてこれらは放射化され難い元素である。にもかかわらずNAA分析が可能なのは、草中存在量(濃度)が他元素に比べて圧倒的に大きいからである。これに加えてさらに外部からの汚染の起こる可能性が大(とくにNaは)で、相乗的に元素濃度を過剰に評価する原因ともなる。一方AASではこれら7元素は何れも高温下で基底状態を生成しやすく、それゆえ光源から照射された光子との衝突の確率が大となり、照射光の吸収を大きくしている。そのため原子吸光の感度が他に比べてきわめて高くなっている。これら7元素の定量分析にAASが重宝されているゆえんである。⁴⁾

寺井らは、動植物および土壌などの環境試料中の微量元素の分析を行ない、NAA、AASのデータ比較をした結果、きわめてよく一致したことを報告している。⁵⁾

(Cr、ZnおよびSr)、供試々料は事前に灰化して均一化して用いたという。

以上の理由からNa、Mg、K、Ca、Mn、FeおよびZnの値については、AASの値に信頼性が高いといえる。こ

れに対してNAAは、定量値のばらつきや誤差も大で、AASに比べると信頼性は劣ると思われる。したがって、今回の実験による両手法の値で、AASのほうを重視して、NAAの値をみるならば、NAAは値のバラツキがかなり大きく、これら7元素の定量値は参考データとして取扱うほうがよく、分析値はAASによって求める必要がある。もしこの処理方法で調製した試料からNAA法で7元素含量を定量する場合には、同じ試料から少なくとも、5～10回ほどくり返し分析した値を平均する必要がある。

結 言

NAAおよびAASのそれぞれ異なった分析手法で、野草中のNa, Mg, K, Ca, Mn, Fe および Znを、おののおの同一試料について分析し、その結果を比較した。Naの濃度は (ppm/風乾物)、NAAのほうが何れもAASより低い値を示した。だがその両者の相関係数(試料数 $n:64$)は0.83で、強い関連性を現している。こ

れは標準試料、あるいは分析の過程に問題があると考えられる。他の元素濃度は、両者間の差異はほぼ0を中心とした左右対称の分布を示した。このことから両分析手法による根本的な相違は存在せず、各測定間に大きなバラツキのあることを示唆した。定量値のバラツキを消去するには、NAAの分析試料を5～10倍に増加するか、或いは5～10回のくり返し分析が必要である。

本実験で、NAAの実験は京都大学原子炉実験所(KUIRR)に設置されている原子炉(KUR)で行われた。また同所の共同利用システムによって遂行されたことを付記して深謝申し上げる。また、実験に関し同所の教授小山陸夫理学博士、教務職員高田実弥氏および技官中野幸広氏に深く感謝の意を表す次第である。また本実験の大部分は、信州大学農学部旧畜産学科昭和60年度卒業生の曾根徹および山口昌紀氏が専攻研究として行ったものである。両氏に厚く謝意を表す。

文 献

- 1) 檀原 宏、建石繁明、馬場多久男：信州高原に自生する牧野草中の微量元素濃度に関する研究、—— I 浅間、八ツ岳高原および伊那溪谷地帯の野草中の濃度分布 ——、信大環境科学論集 10、86～103 (1988)
- 2) 同、同、同：同上 —— II 凶形表現による信州高原野草中の微量元素濃度の多変量解析 ——、同 10、104～109 (1988)
- 3) 小山陸夫、高田実弥、白川正広、片山幸士：中性子放射化分析法による植物葉中の微量元素の分布と特異集積の研究、KURRI-TR-235, 1, (1982)
- 4) 武者宗一郎、下村 滋：原子吸光分析、共立出版株式会社、(1975)
- 5) 寺井邦雄、高井敏文、山本春海、後藤宗彦：環境試料中の安定元素の定量 (1)、島根衛公研所報 第19号、168～175 (1977)
- 6) M. Koyama and R. Matsushita : Bull. Chem Inst Chem Research, Kyoto Univ., 58, 235, (1980)