

講演発表

第2日 10月3日(火)

(名大理¹・高工研²・阪大理³・京大工⁴・追手門学院大経⁵)
 ○村田千裕¹・篠原 厚¹・室山俊浩¹・新帯淳一郎¹・三浦太一²・
 斎藤 直³・古川路明¹・今西信嗣⁴・藤原一郎⁵

【緒言】 π^- が物質中で原子に捕獲される時、各原子への捕獲率はそれぞれの原子の化学状態に影響されることが知られている。我々はこれまで、ほぼ中性の水素原子を持った炭化水素 (RH)、アルコール (ROH) およびカルボン酸 (RCOOH) と、負電荷を帯びた水素原子を持つと考えられるテトラヒドロホウ酸塩 (MBH_4) についての π^- 捕獲率の測定を行った。有機液体では、アルキル基の水素およびアルコール性水酸基の水素についてパイ中間子水素原子 ($\text{p}\pi^-$) から他の原子への π^- 転移が観測された¹⁾。今回は、正電荷を帯びた水素原子を持つハロゲン化アンモニウム (NH_4X) について測定を行い、同じ測定条件で MBH_4 も再測定した。ここでその結果を報告し、状態の異なる水素起源の $\text{p}\pi^-$ の挙動の違いや、固体中での π^- 転移や水素結合の影響について考察する。

【実験】実験は高エネルギー物理学研究所の12GeV陽子シンクロトロンでの $\pi^- \mu$ チャンネルで行った。測定試料はハロゲン化アンモニウム (NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) と MBH_4 (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4) のほか自己吸収補正とモデル計算のための参照物質としてアルカリ金属のハロゲン化物 (MX : $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を測定した。各サンプルは3グラム程度プレスして板状のサンプル ($40 \times 40 \times 1.5 \text{mm}^3$) としてV字型に2枚配置した。測定は、 π^- 強度 $2 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ 程度で3~20時間行った。水素原子への捕獲率は荷電交換反応 ($\text{p}\pi^- \rightarrow \text{n} + \pi^0$) で生じる70MeVの 2γ 線 ($\pi^0 \rightarrow 2\gamma$) を左右に設置した鉛ガラスチェレンコフカウンターで測定して求めた。水素以外の原子への捕獲率は πX 線 (パイ中間子原子からの特性エックス線) の上下に設置したLEPSによる測定から得た。

【結果と考察】 πX 線の強度から水素原子以外の原子への捕獲率を、 2γ 線のイベント数から水素への捕獲率を求める。ただし、現在は πX 線収率が未知のため、 πX 線強度のまま論じる。Fig. 1, 2それぞれにハロゲン化アンモニウムの窒素と MBH_4 のホウ素の主量子数 $3 \rightarrow 2$ の πX 線の強度 (I_N および I_B) と水素原子への捕獲率 (W_H) の比を示す。 W_H/I_N は、 π^- の捕獲過程においてアンモニウムイオンの外部からの寄与がなければ、相手イオンにかかわらず一定の値を示すはずである。実際には相手ハロゲンの原子番号が増加するにしたがって W_H/I_N は減少傾向を示しており、ハロゲンへの π^- 転移の可能性も含めカウンターイオンからの化学効果が見られる。 MBH_4 では、絶対値は異なるものの LiBH_4 の W_H/I_B が高い値を示すという以前と同じ傾向になった²⁾。また、今回新しく KBH_4 のデータが得られ、ほぼ NaBH_4 と変わらない結果が得られた。

今後は、アルカリ金属のハロゲン化物の解析から、 πX 線収率や自己吸収補正の信頼性を検討し、各原子への捕獲率 (W_2) を決定する。また、 NH_4^+ とイオン半径が近いカリウムやルビジウムの塩や総電子数が同じナトリウムの塩などに対比させたモデル計算により π^- 転移や水素結合の影響の有無について考察したい。

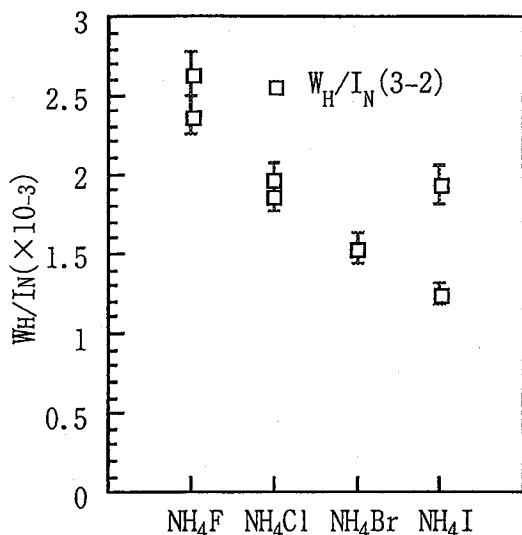


Fig.1 Ratio of charge exchange probabilities (W_H) to π X-ray intensity of nitrogen (3-2) for the NH_4X system

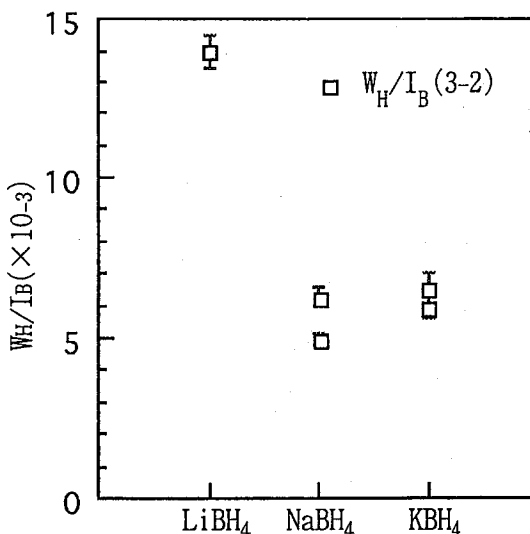


Fig.2 Ratio of charge exchange probabilities (W_H) to π X-ray intensity of boron (3-2) for the MBH_4 system

[Reference]

- 1).村田ら, 第38回放射化学討論会 2P03 (1994).
- 2).N. Imanishi et al., Phy. Rev. A 37, 43 (1988).

CAPTURE PROCESS OF NEGATIVE PIONS IN AMMONIUM HALIDES

Chihiro MURATA, Atsushi SHINOHARA, Toshiharu MUROYAMA,
 Junichiro SINTAI, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University
 Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics (KEK)
 Tadashi SAITO, Faculty of Science, Osaka University
 Nobutsugu IMANISHI, Faculty of Engineering, Kyoto University
 Ichirou FUJIWARA, School of Economics, Otemongakuin University

The 2γ -rays from π^0 decay and pionic X-rays were measured for ammonium halides, alkali metal borohydrides and alkali metal halides. On the ammonium halides system, the ratios of charge exchange probabilities to π X-ray intensities of nitrogen atom decrease with the increase of the atomic number of the counter ions. The result indicates a chemical effect from the counter ions. The existence of π -transfer phenomena and the influence of hydrogen bonding will be discussed from comparisons among the results for ammonium halides, metal borohydrides and alkyl groups measured previously.

【はじめに】 負中間子が水素原子に捕獲された時、原子核へ吸収される過程のほかには他原子の中間子原子軌道に転移する水素特有の過程 (π^- transfer過程) の存在が知られている。我々のグループでは、パイ中間子水素原子の挙動や、 π^- transferが他原子への捕獲機構に与える影響について実験を行っている。これまでに含水素化合物と非含水素化合物を任意の割合で混合した系 ($C_6H_{12}+CCl_4$, $C_6H_6+CCl_4$, $C_6H_{12}+CS_2$, $C_6H_6+CS_2$) について π X線と 2γ 線の測定を行い、化学系の異なる炭素への転移速度 (transfer rate) は違う値を持つという結果を得ている [1, 2]。これまでの解析では分子外への転移過程にのみ注目しており、転移前の段階の化学的な影響についてはあまり考慮していなかった。今回は分子への捕獲機構全体を扱うモデルを新たに提唱し、捕獲機構全体に対する化学的な影響の解明をめざす。今回用いたモデルは、以前に我々のグループが水素を含む物質中の水素原子への捕獲率を求めるために改訂した巨大中間子分子モデル [3] をさらに分子外への転移過程も考慮するように改訂したものである。

【モデル】 我々のグループが以前提唱していた改良巨大中間子分子モデルは以下のように表される。

$$W_H = \frac{\nu (1+\sigma) a_{\gamma}}{(N+\nu) (1-\sigma) Z_{eff}}$$

ここで、 N :核電子の和、 ν :全共有電子数、 σ :イオン性パラメータ ($\sigma=0$ の時完全な共有結合)、 Z_{eff} :Z原子の実効電荷である。 a_{γ} は放射遷移する確率と直接核吸収する確率との和とオージェ遷移する確率の比をあらわすパラメータである。ここで、 a_{γ} が二つの要素 (a_{γ}' , R') に分けられると仮定する。 a_{γ}' が水素原子に捕獲されてから $p\pi^-$ 原子として遊離する確率で、 R' は他の原子へ転移しない確率である。 R' は以下のように表せる。

$$R' = (1+\kappa_z C_z) / (1+\kappa_z C_z + \Lambda_z C_z) \approx 1 / (1+\Lambda_z C_z) \quad (\kappa \ll \Lambda)$$

ここで、 κ_z :Z原子と衝突して荷電交換反応を起こす確率と水素原子同士の衝突で荷電交換反応を起こす確率との比、 Λ_z :Z原子へ転移する確率と水素原子同士の衝突で荷電交換反応を起こす確率との比、 $C_z = n_H/n_z$, n_z : 1cm^3 中のZ原子の数である。今回の解析では2成分系を取り扱うので、最初に水素原子を含む分子へ捕獲される確率も考慮する必要がある。これらをすべて考慮した以下の式を用いて実験結果に適応した。

$$W_H = \frac{C}{C+K(1-C)} \cdot \frac{\nu (1+\sigma) a_{\gamma}'}{(N+\nu) (1-\sigma) Z_{eff}} \cdot \frac{1}{1+\Lambda_c C_c + \Lambda_x C_x}$$

ここで、 K :水素を含む分子への捕獲率に対する水素を含まない分子への捕獲率、 $C = m_1/(m_1+m_2)$, m_2 : 1cm^3 中のZ分子の数である。

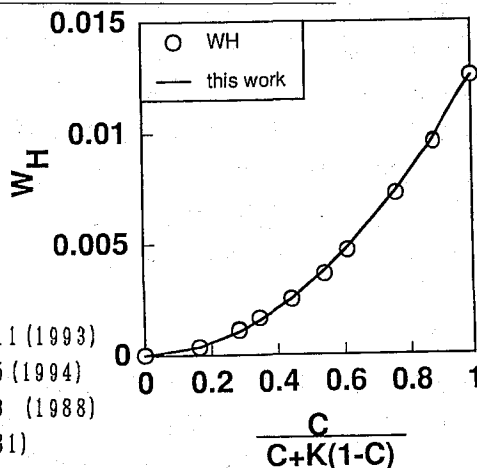
【結果】 今回の解析では、アルカン系の解析で求めた a_{γ}' と Λ_c がシクロヘキサンでも同じ値と考え、シクロヘキサン系の解析にはこれらの値を用いた。Table 1に $C_6H_{12}+CCl_4$ 系の解析結果を載せる。アルカンと希ガスの系から求めた半経験式 [4] からの値よりはやや高い値が求められた。ベンゼン系の解析では、 $p\pi^-$ 原子が生成した後の挙動はシクロヘキサン、

ベンゼン系では違いがないと仮定し、 Λ_{C1} はシクロヘキサン系と同じとした。この条件で Table 1に示すような Λ_c (ベンゼン)、 $a_{r'}$ を得た。ベンゼンの Λ_c は Λ_{C1} 同様に半経験式と比較するとやや高く、シクロヘキサンの Λ_c よりはるかに高い値である。 $a_{r'}$ はアルカン系の解析で求めた値より大きい値が求められた。この原因は、 Λ_c はC-H結合の立体的な影響が、 $a_{r'}$ はC-H結合自体の化学的な状態の違いによるものと考えられる。講演では、CS₂系の解析結果も加え、より詳細に考察を行う。

Table. 1 List of Λ_c , Λ_{C1} , and $a_{r'}$ obtained from the model analysis and the semiempirical estimates. The parameters marked with * were fixed in the fitting process.

	Λ_c	Λ_{C1}	$a_{r'}$
C ₆ H ₁₂ +CCl ₄	1.7 ± 0.2*	5.86 ± 0.65	0.14*
C ₆ H ₆ +CCl ₄	3.82 ± 0.57	5.86 ± 0.65*	0.24 ± 0.05
semiempirical formula (C _m H _n +Z)	2.5 ± 0.3	4.7 ± 0.5	

Fig. 1 Capture rate of hydrogen as a function of the capture fraction of cyclohexane in the C₆H₁₂+CCl₄ mixtures. The results of fitting well reproduced the experimental data.



References

1. 室山ら, 第37回放射化学討論会要旨集 2A11(1993)
2. 室山ら, 日本化学会第67春季年会 4 B8 35(1994)
3. N. Imanishi et al., Phys. Rev. A 37, 43 (1988)
4. D. Horvath, Radiochem. Acta 28, 241(1981)

MODIFIED LARGE MESOMOLECULAR MODEL INCLUDING PION TRANSFER PROCESS

- THE APPLICATION TO BINARY SYSTEMS OF LIQUID ORGANIC COMPOUNDS -

Toshiharu MUROYAMA, Atsushi SHINOHARA, Chihiro MURATA, Michiaki FURUKAWA,
Faculty of Science, Nagoya University

Tadashi SAITO, Akihiko YOKOYAMA, Faculty of Science, Osaka University

Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University

Hisakazu MURAKAMI, Faculty of Education, Shinshu University

Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

Experimental results for pion capture process in the two component system were analyzed by a newly proposed "combined LMM model", where an external transfer process was taken into account. The obtained transfer rate for chlorine atom was a little higher than the semiempirical estimate; The transfer rate for carbon atom in the C₆H₆+CCl₄ system was higher than that in C₆H₁₂+CCl₄ system. The chemical effect in the transfer process was discussed based on the model analysis.

核的手法を用いた放射性フラレーンの生成 (I)

東北大核理研 ○榊本 和義、大槻 勤
 都立大理 末木 啓介、菊地 耕一
 東北大金研 三頭 聰明

【はじめに】

1990年にフラレーンの大量合成法が確立されて以来、その物性的研究や応用の研究が盛んに行なわれるようになった。特に近年、生体内での微量フラレーンの生理的挙動に関心が寄せられており、フラレーンの標識化は重要な研究課題となってきた。特にポジトロン壊変核種の ^{11}C は核医学分野で実際に利用されている核種であり、フラレーンに導入が可能になればその応用の幅が大きく広がることが考えられる。そこで我々は電子線加速器やサイクロトロンを利用して ^{11}C 核種を直接フラレーン骨格へ導入することが可能であるかどうかを調べてきた。電子線加速器では $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ 反応を利用して直接フラレーン骨格の ^{12}C を放射性核種である ^{11}C に変換して放射性フラレーンが生成することを確かめた。また、サイクロトロンではフラレーンとホウ素や窒素化合物を混ぜ合わせて陽子や重陽子で照射することにより、 $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ 、や $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ で生成する ^{11}C を反跳法フラレーン骨格へ導入することを試みた。

【実験】

電子線加速器による照射：約10mgの C_{60} と C_{70} をそのままアルミニウム箔で包んで石英管に真空封入して照射試料とし、東北大学核理研の300MeV電子ライナックを利用して30MeV、100 μA の電子線から制動放射線を生じさせフラレーン試料を照射した。照射後、直ちに二硫化炭素に溶解しミリポアフィルターで不溶物を取り除いた後、トルエン-ヘキサン溶液とし、バッキークラッチャーカラム及びバッキープレップカラムを用いてHPLCによるフラレーンの分離を行なった。UV検出器でフラレーンフラクションのモニターを行ない、その下流で2台のBGO検出器で ^{11}C の511KeVの消滅 γ 線の同時計数を行なった。

サイクロトロンによる照射：約10mgの C_{60} と C_{70} を二硫化炭素で溶解した後、ホウ素や窒化ケイ素を均一に混合し、アルミニウム箔で包んで照射試料とした。照射は東北大学サイクロトロンRIセンターのRI照射コースにおいて、陽子12MeV、重陽子10MeV、ビーム電流1 μA で冷却しながら20分照射を行なった。分離条件は電子ライナックの場合と同様である。

【結果と考察】

$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ によって ^{11}C 標識一量体フラレーンが生成されるばかりでなく、 ^{11}C 標識二量体及び三量体フラレーンが生成されることは前回報告したが、サイクロトロンによる

荷電粒子照射の実験でも全く同様に放射性の二量体及び三量体フラーレンが生成することが分かった。荷電粒子を用いた実験では試料調整の方法でも分かるようにフラーレン骨格の外で $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$, $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応により生成した ^{11}C がフラーレン骨格の ^{12}C と容易に置換し、 ^{11}C 標識フラーレンを生成することが明らかになった。また、 ^{11}C 標識フラーレンの比放射能は (γ,n) 反応を用いた場合より数十倍大きく、フラーレンを標識するのに有効な手段であるといえる。図には核反応 $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ を利用して C_{70} フラーレンを標識した例を示す。また、図中の第二の大きなピークは C_{70} の二量体と考えられるが、このピークにはブロードでかつ構造が認められる。この構造は C_{70} 二量体の幾何学的異性体の存在を示唆している可能性がある。

核反応によって生成された ^{11}C は分子の結合エネルギーとは桁違いに大きい反跳エネルギーを持っている。そこで放射性フラーレンの生成機構として考えられることは、生成された ^{11}C は試料中でフラーレン骨格と置換できるエネルギーまで減速してからフラーレン骨格と置き変わると考える方が妥当である。また、二量体や三量体の生成は放射性フラーレン生成の際に開環した結合端が隣接のフラーレンに橋かけすることによって生成する可能性が大きい。

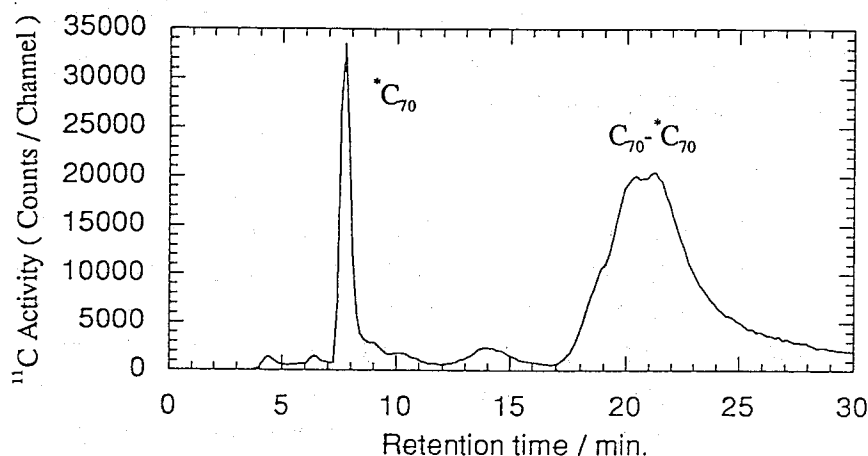


図 C_{70} サンプルとホウ素の混合試料を陽子（エネルギー12MeV）で照射し、ラジオクロマトグラフを行なった結果

PRODUCTION OF RADIOACTIVE FULLERENES USING NUCLEAR REACTIONS(I)

Kazuyoshi MASUMOTO, Tsutomu OHTSUKI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ.

Keisuke SUEKI, Koh-ichi KIKUCHI, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.

Satoaki MITSUGASHIRA, Research of Material Science, Tohoku Univ.

Radioactive C_{60} and C_{70} fullerenes labeled with ^{11}C were produced by $^{12}\text{C}(\gamma,n)^{11}\text{C}$, $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ and $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ reactions. They were separated and detected using a HPLC equipped with UV-spectrometer and two BGO-crystal γ -ray detectors. From several attempts, the production mechanism of radioactive monomer, dimer and trimer fullerenes substituted with ^{11}C as a part of fullerene skeleton will be discussed.

核的手法を用いた放射性フラレンの生成 (II)

東北大核理研 ○大槻 勤、榎本 和義
都立大理 末木 啓介、菊地 耕一

【はじめに】

近年、物性的研究や応用の研究が盛んに行なわれるようになったフラレンの研究はその構成要素が炭素原子のみにとどまらず、金属内包分子やヘテロ分子、あるいはその誘導体へと発展しつつある。我々は核反応による放射性核種生成とその反跳を利用して直接フラレンへの金属内包やヘテロフラレンの生成が可能かどうかを試みてきた。特に、サイクロトロンを用いた核反応を利用してフラレンと窒素や硫黄、セレン等を混ぜ合わせて陽子や重陽子で照射することにより、 ^{13}N 、 ^{15}O ヘテロ標識、 ^{34}Cl 、 ^{76}Br 、 ^{18}F などの標識フラレンの生成が可能かどうか調べた。また、イオン半径の小さな原子はフラレン骨格を通して内包できるという理論的な報告もあることから、 ^7Be についてその可能性について考察してみた。用いた核反応は $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ 、 $^{14}\text{N}(\text{d},\text{n})^{15}\text{O}$ 、 $^{34}\text{S}(\text{p},\text{n})^{34}\text{Cl}$ 、 $^{76}\text{Se}(\text{p},\text{n})^{76}\text{Br}$ 、 $^{18}\text{O}(\text{p},\text{n})^{18}\text{F}$ 、 $^{30}\text{Si}(\text{p},\text{n})^{30}\text{P}$ 、 $^7\text{Li}(\text{p},\text{n})^7\text{Be}$ 等である。

【実験】

サイクロトロンによる照射：約10mgの C_{60} と C_{70} を二硫化炭素で溶解した後、窒化ケイ素や硫黄、セレン、リシウム等を均一に混合し、アルミニウム箔で包んで照射試料とした。照射は東北大学サイクロトロンRIセンターのRI照射コースにおいて、陽子12MeV、重陽子10MeV、ビーム電流 $1\mu\text{A}$ で冷却しながら20分照射を行なった。照射後、直ちに二硫化炭素に溶解しミリポアフィルターで不溶物を取り除いた後、トルエン-ヘキサン溶液より、バッキーラッチャーカラム及びバッキープレップカラムを用いてHPLCによるフラレンの分離を行なった。UV検出器でフラレンフラクションのモニターを行ない、ポジトロン消滅核種については2台のBGO検出器で511KeVの消滅 γ 線の同時計数を、また、特定の γ 線放出核種については分割したフラクションをGe-検出器を用いて γ 線測定を行った。

【結果と考察】

1) 図に C_{60} とホウ素の混合物を重陽子で照射した結果を示す。第一のピークと第二のピークは半減期20分で減衰することから混合されたホウ素が $^{10}\text{B}(\text{d},\text{n})^{11}\text{C}$ 反応によりフラレン骨格に ^{11}C が導入されたものと考えられることができる。また、第三のピークは半減期10分で減衰することからフラレン骨格の ^{12}C が $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ 反応を起こし、 ^{13}N がフラレン骨格に導入されたものと推定できる。現在のところ窒素原子によるヘテロフラレンのUVスペクトルは得られていないので直接の確認は出来ていないが、窒素ヘテロ

フラーレンについては理論的な考察もされており実験的な証拠として重要なものとなるであろう。¹⁾

2) ${}^4\text{N}(\text{d},\text{n}){}^{15}\text{O}$, ${}^{34}\text{S}(\text{p},\text{n}){}^{34}\text{Cl}$, ${}^{76}\text{Se}(\text{p},\text{n}){}^{76}\text{Br}$, ${}^{18}\text{O}(\text{p},\text{n}){}^{18}\text{F}$, ${}^{30}\text{Si}(\text{p},\text{n}){}^{30}\text{P}$ などの核反応より生成された ${}^{15}\text{O}$, ${}^{18}\text{F}$, ${}^{34}\text{Cl}$, ${}^{76}\text{Br}$, ${}^{30}\text{P}$ など放射性核種は安定フラーレンの分離挙動と一致しなかった。現在のところ核反応を利用してヘテロアトムに直接付加した誘導体を生成できる可能性は少ないと考えられる。

3) ${}^7\text{Li}(\text{p},\text{n}){}^7\text{Be}$ 反応による ${}^7\text{Be}$ の挙動を調べたところ、 ${}^7\text{Be}$ はフラーレンと一致した分離挙動を示していることが分かった。大野らの理論的推測によるとリチウム原子やベリリウム原子はフラーレン骨格を通してフラーレンケージ内に導入できることが示唆されており²⁾、 ${}^7\text{Be}$ 内包フラーレンが生成している可能性がある。

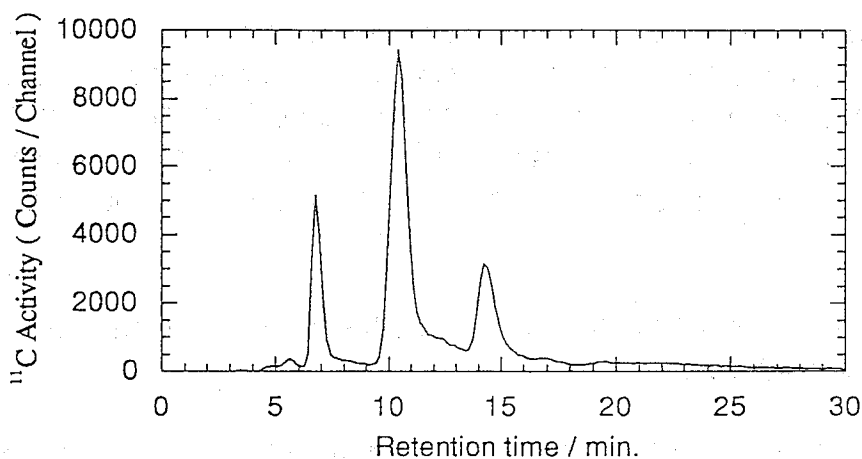


図 C_{60} サンプルとホウ素の混合試料を重陽子（エネルギー10MeV）で照射し、ラジオクロマトグラフを行なった結果

- 1) K. Esfarjani et al., フラーレン総合シンポジウム要旨集、207 (1995) .
- 2) 大野ら、フラーレン総合シンポジウム要旨集、213 (1995) .

PRODUCTION OF RADIOACTIVE FULLERENES USING NUCLEAR REACTIONS(II)

Tsutomu OHTSUKI, Kazuyoshi MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ.
Keisuke SUEKI, Koh-ichi KIKUCHI, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.

Production of heterocyclic compounds, addition compounds with radioactive nuclide and encapsulation of radioactive nuclides was investigated using nuclear reactions. C_{60} and C_{70} fullerenes mixed with Boron, Nitrogen, Sufer etc. were irradiated by proton beam or deuteron beam. They were separated and detected using a HPLC equipped with UV-spectrometer, two BGO-crystal γ -ray detectors. Results of these several attempts will be shown and discussed.

2A05

^{140}La をプローブとしたフラーレン中の ^{140}Ce の γ 摂動角相関(II)

(都立大理、理研^A、立教大原研^B) ○末木啓介、小林香奈子、菊地耕一、
大久保嘉高^A、中原弘道、安部文敏^A、戸村健児^B

はじめに

前回、放射性同位体 ^{140}La を含むフラーレンについてその壊変後に生成した ^{140}Ce の励起状態における γ 線摂動角相関 (PAC) の測定を常温で行った報告をした¹⁾。今回は LaC_{82} と La_2C_{80} の2種類の金属フラーレンについて 11K から 673K の温度変化を調べたのでその結果を報告する。

実験

フラーレン試料作成

酸化ランタンを含む炭素棒から He ガス中でアーク放電法で作成したススからトリクロロベンゼンで抽出したクルードを2段階の HPLC 分離を行って粗精製した。この試料を日本原子力研究所東海研究所の JRR-3M 原子炉において中性子で16時間照射した。放射性同位体 ^{140}La を含む試料から CS_2 で溶解したものだけを再度トルエン溶液でバッキープレップカラムを用いて HPLC 分離した。 LaC_{82} と La_2C_{80} の2種類の金属フラーレンを得た。この試料を CS_2 溶媒下で固化して測定用の試料とした。

他の化合物の調整

硝酸ランタンの試料を立教大学の原子力研究所の TRIGA II 型原子炉で放射化した試料をトレーサーとしていくつかの試料を作成した。

PAC 測定

4本の BGO 検出器を 90° 毎に配置し時間測定用の回路を用いて測定を行った。この4本の検出器で得られた時間スペクトルを次の式で解析して TDPAC の時間スペクトルを得た。

$$A_{22}G_{22}(t) = \{2[N(\pi, t) - N(\pi/2, t)]\} / [N(\pi, t) + 2N(\pi/2, t)]$$

結果

LaC_{82} については、11K から 673K の温度を変化させたときに得られた PAC の時間スペクトルを図1に示した。

LaC_{82} は低温において $A_{22}G_{22}$ が大きく一定の値を示している。これに対して、298 K 以上では $A_{22}G_{22}$ が静的な摂動を受けるときに予想されるスペクトルが得られた。これらの結果から1つの考え方として以下のことを提案する。最初に ^{140}La が β^- 壊変をするときには価数は一つ大きくなると考えられ、その結果 ^{140}Ce の価数は4+になる。低温で得られたスペクトルは観測される原子核の周辺の状態が大きく変化しているときに現れると考えられ、このことから、 β^- 壊変後には、 ^{140}Ce の価数は4+になるが、TDPAC で観測できる時間内にそれよりも低価数への変化が起こっている。この変化は温度の上昇とともに速くなって観測できなくなり室温以上では低価数での静的摂動変化を現している。

La₂C₈₀では、低温ではLaC₈₂と同様な結果を示しているが、室温以上になっても静的摂動を受けている状態になっていないように考えられる。このことは、LaC₈₂と比べてより複雑な状態に置かれていると考えられる。これについてはさらに測定点を増やして変化を観測したい。室温におけるLaC₈₂と他の化合物との比較を行った。LaC₈₂は他の化合物に比べ大きなV_{zz}を与えた。この結果は、Laイオンが炭素ケージのある場所に配位するような形で存在しているのではないかと考えられる。

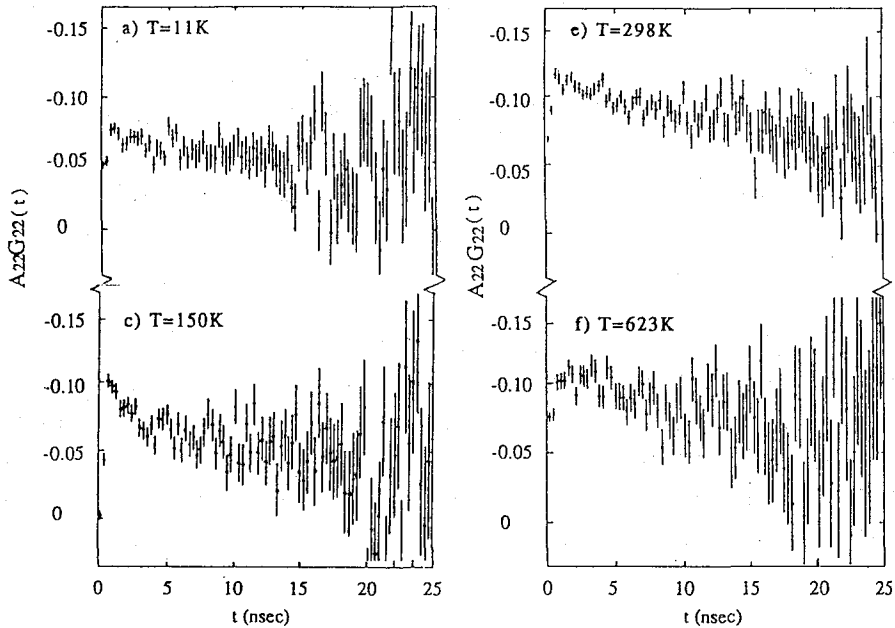


Fig. 1 Asymmetry ratios of the PAC of ¹⁴⁰Ce in LaC₈₂

Reference

1. 小林香奈子ら、第38回放射化学討論会 2C07 (1994)

PAC STUDY ON ¹⁴⁰Ce ARISING FROM ¹⁴⁰La IN METALLOFULLERENE (II)

Keisuke SUEKI, Kanako KOBAYASHI, Kouichi KIKUCHI, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Kenji TOMURA, Institute of Atomic Energy, Rikkyo University

Perturbed angular correlation (PAC) method was applied to the study of La-metallofullerene. We observed spin rotation of ¹⁴⁰Ce with half-life of 3.4 ns after the decay of ¹⁴⁰La in LaC₈₂ and La₂C₈₀. The observed spectra had strong temperature dependence.

2A06 混合溶媒（メタノール／水）系におけるNd³⁺とF⁻の間の安定度定数に関する研究

（静岡大理・東北大金研*）○加藤 敏文・菅沼 英夫・佐藤 伊佐務*・大森 巍

《緒言》

これまでにイオン強度が 0.1 mol dm⁻³ の混合溶媒（メタノール／水）系における Eu³⁺ と F⁻ 及び Tm³⁺ と F⁻ の間の安定度定数（ β_1 ）の値を求めてある。それらの β_1 の値はメタノールモル分率（Xs）の増加とともに増加した。

そこで本研究では、Eu³⁺ 及び Tm³⁺ と同じ外殻電子構造（s²p⁶ 型）をとり、それらよりもより大きいイオン半径を持つ Nd³⁺ の F⁻ との間の β_1 の値を求め、Xs の増加に伴う ln β_1 の変動の様子を調べることを目的に実験を行った。さらに、これまでに得ている Eu(Ⅲ) 及び Tm(Ⅲ) のデータと比較し、それらの β_1 の値の変動の理由についての考察を試みた。

《実験》

¹⁴⁷Nd は日本原子力研究所（JMTR）で製造したものを使用した。ビス（2-エチルヘキシル）リン酸（HDEHP）は銅塩で精製したものを使用した。Nd³⁺-HDEHP を含んだトルエン相を有機相とし、過塩素酸と過塩素酸ナトリウムを用いてイオン強度が 0.1 mol dm⁻³ のメタノール／水を水相として NdF²⁺ の安定度定数を求める逆抽出実験を、298 ± 1 K 恒温槽で行った。また抽出後の水相の pH とフッ化物イオン濃度を測定した。 β_1 は次の (1) 式を用いた最小自乗法により求めた。

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \cdots \quad (1)$$

《結果と考察》

混合溶媒（メタノール／水）系において、Nd(Ⅲ) の β_1 の値は Xs の増加に伴い増えることがわかった。三価のランタノイドイオンとフッ化物イオンは水溶液中で内圏錯体を形成すると考えられるので、次の (2) 式を用いて表される。得られた ln β_1 の結果を図 1 に示した。

$$\ln \beta_1(\text{mix}) = \ln \beta_1(\text{H}_2\text{O}) + \frac{\Delta G_r(\text{F}^-)}{RT} - \frac{\Delta g}{RT} \quad (2)$$

(2) 式の $\Delta G_r(\text{F}^-)$ は水から混合溶媒への F⁻ の移行ギブズ自由エネルギー変化を表す項であり、Heftter 等の文献値¹⁾ を用いた。 Δg は水及び混合溶媒溶液における Nd³⁺ と NdF²⁺ の溶媒和エネルギーに関係した項である。(2) 式により水と混合溶媒（メタノール／水）のそれぞれの ln β_1 の値は図 1 にも示すように $\frac{\Delta G_r(\text{F}^-)}{RT}$ と $-\frac{\Delta g}{RT}$ の二つに分けて考えることができる。図 1 からは、どちらの項も安定度定数の値を上げる効果があることがわかる。さらに $-\Delta g$ の項について、これまでに得ている Tm(Ⅲ) の結果と比較したところ、図 2

のようになった。Nd(Ⅲ)の場合にはおよそ $X_s < 0.3$ で直線関係を示し、Tm(Ⅲ)ではおよそ $X_s < 0.2$ ではほぼ同様の直線関係を示した。混合溶媒中のこれらのイオンのメタノールの選択溶媒和の程度は Tanaka 等によって得られた Eu(Ⅲ)の結果²⁾と同じようになりに小さいと考えられ、得られた結果から Nd(Ⅲ)と Tm(Ⅲ)の選択溶媒和の程度は Eu(Ⅲ)の場合とそれほど異ならないと考えられる。また、 X_s がより大きい領域では直線性からずれる。このことからその領域では Nd(Ⅲ)の化学種の配位数が減少することを示しているものと推察される。

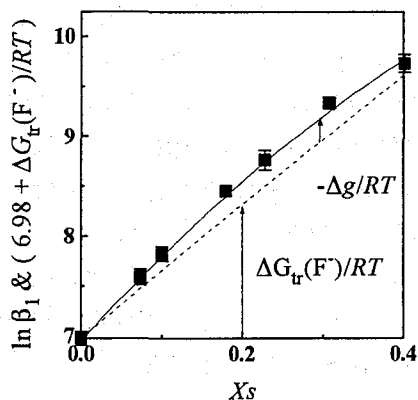


Fig. 1 $\ln \beta_1$ & $(6.98 + \Delta G_{tr}(F^-)/RT)$ vs. X_s

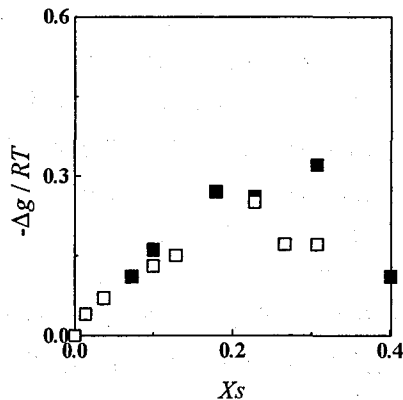
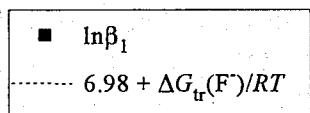
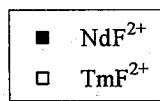


Fig. 2 $-\Delta g/RT$ vs. X_s



References

- 1) G. T. Hefter and P. J. Mclay, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 1971.
- 2) F. Tanaka, Y. Kawasaki and S. Yamashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84(4), 1083.

Study on the Stability Constants between Nd^{3+} and F^- in mixed ($CH_3OH + H_2O$) Solvents.

Toshifumi KATO, Hideo SUGANUMA and Takashi OMORI, Faculty of Science, Sizuoka Univ.
Isamu SATOH, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Determination of stability constants (β_1) between Nd^{3+} and F^- in mixed ($CH_3OH + H_2O$) solvent solutions was carried out at 298 ± 1 K at 0.1 mol dm^{-3} ionic strength, using a solvent extraction technique. The values of $\ln \beta_1$ increase with an increase in the X_s . The variation of the

$\ln \beta_1$ was accounted for by both factors, $\frac{\Delta G_{tr}(F^-)}{RT}$ and $-\frac{\Delta g}{RT}$.

2A07 混合溶媒（メタノール/水）系における Eu^{3+} 及び Nd^{3+} と Cl^- の相互作用

（静岡大理・東北大金研*）○中村光弘・菅沼英夫・佐藤伊佐務*・大森 巍

【緒言】

これまでに、イオン強度が1の混合溶媒（メタノール/水）系における Am^{3+} と Cl^- 、 Tm^{3+} と Cl^- の間のメタノールモル分率の変化に伴う一次生成定数 (β_1) の値、および異なる混合溶媒（DMSO/水）系における Eu^{3+} と Cl^- の間の β_1 の値が求めている。メタノール/水系において Am^{3+} を用いた実験では、生成定数の値はメタノールモル分率 (X_s) が約 0.1 まではわずかに減少し、それを超えると増加していく傾向がみられた。同じ系の Tm^{3+} を用いた実験では X_s の増加と共に β_1 の値も段階的に増加する傾向がみられた。また、混合溶媒が DMSO/水系の場合は、DMSO のモル分率の増加と共に β_1 の値は段階的に減少する傾向がみられた。このように今までに得られたこれらの結果は、陽イオンの種類及び溶媒の性質によって様々な変化を示している。そこで本研究では、中ランタノイド元素イオンとして Eu^{3+} 、軽ランタノイド元素イオンとして Nd^{3+} を用い、イオン強度1の混合溶媒（メタノール/水）系における Cl^- との間の β_1 の値を求め、今までに得られている結果と比較することにより、溶液化学的情報を得ることを目的として研究を行った。さらに溶液内における各イオンの挙動を、熱力学的な視点からの考察を試みる。

【実験】

$^{152,154}\text{Eu}$ 及び ^{147}Nd は、 Eu(III) 及び Nd(III) の放射性核種として使用した。ビス（2-エチルヘキシル）リン酸（HDEHP）は銅塩で精製したものを使用した。実験は HDEHP-トルエン溶液を用いた逆抽出実験により行った。 $^{152,154}\text{Eu}$ -HDEHP 及び ^{147}Nd -HDEHP を含むトルエン相を有機相とし、イオン強度1のメタノールと水の混合溶媒相を水相として、両相を $298 \pm 1 \text{ K}$ の恒温槽中で2時間振とうした。抽出後に水相の水素イオン濃度を測定した。

また、熱力学的パラメータ（ ΔH 及び ΔS ）を求める実験では恒温槽の温度を 278 K から 318 K まで変化させ、それぞれの温度での β_1 の値を求め、Van't Hoff プロットにより ΔH と ΔS の値を求めた。

【結果と考察】

求めた β_1 ($= \text{LnCl}^{2+} / \{[\text{Ln}^{3+}][\text{Cl}^-]\}$) の値と用いた混合溶媒中の X_s の関係が図1に示している。これらのイオンは、同じランタノイド元素イオンである Tm^{3+} と同様な傾向を示した。また、 $X_s = 0$ における各 β_1 の値を比較すると、ランタノイド元素イオンのイオン半径の小さな順に大きくなっていることが分かった。

X_s を変化させると混合溶媒中の比誘電率が変化する。そこで、今回用いた X_s に対する比誘電率の値を求め、次に示す Münze の式を用いて Eu^{3+} 及び Nd^{3+} と Cl^- の間のイオン間距離を計算により求めた。

$$-\Delta G = \frac{N_A \cdot e^2 \cdot Z_{Ln^{3+}} \cdot Z_{Cl^-}}{\epsilon \cdot d_{Ln-Cl}} + RT \nu \ln 55.51 - RT \sum \ln f$$

N_A : アボガドロ定数 e : 電気素量 Z : イオンの電荷 ϵ : 比誘電率
 d : イオン間距離 ν : -1 $\ln f$: 活量係数に関する項

得られた結果が図2に示してある。 X_s の増加と共に値が大きくなっているのは、各イオンの第一溶媒和圏にメタノールが入ってきたためであると考えられる。また $X_s = 0$ における値は、 Eu^{3+} 及び Nd^{3+} と Cl^- の間に水分子が一つはいたものと考えた距離とほぼ一致したので、陽イオン (Eu^{3+} , Nd^{3+}) と陰イオン (Cl^-) が一つの水分子を共有している形の外圏錯体を形成しているものと推定した。この結果について、熱力学的パラメータからさらに考察を試みている。

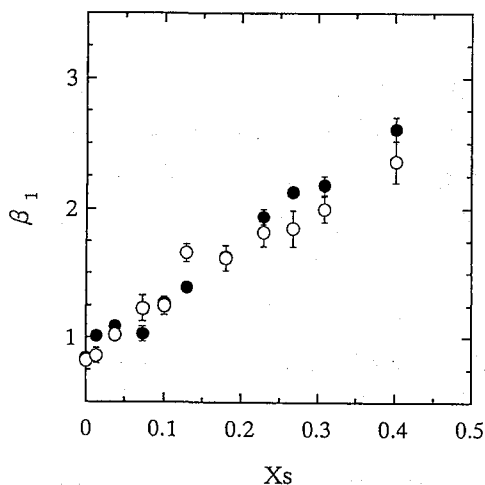


Fig.1 β_1 vs. X_s in mixed ($CH_3OH + H_2O$) solvent
 ○ : Nd^{3+} ● : Eu^{3+}

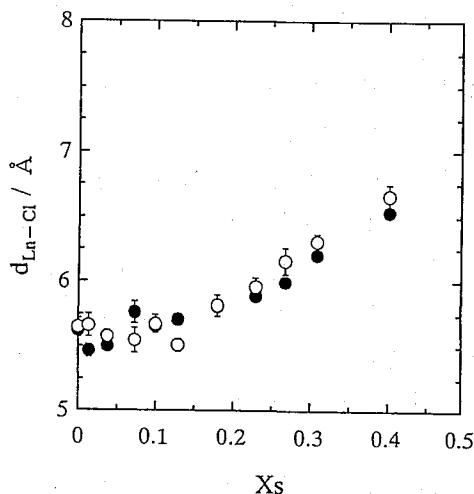


Fig.2 Calculated distance between Ln^{3+} and Cl^- (d_{Ln-Cl}) vs. X_s
 ○ : Nd^{3+} ● : Eu^{3+}

Reference

1. R. Münze, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 661 (1972).

INTERACTION BETWEEN Ln^{3+} ($Ln = Eu$ and Nd) AND Cl^- IN MIXED ($CH_3OH + H_2O$) SOLVENTS.

Mitsuhiro NAKAMURA, Hideo SUGANUMA, Takashi OMORI (Faculty of Science, Shizuoka University) and Isamu SATOH (Institute for Materials Research, Tohoku University)

The stability constants of $EuCl^{2+}$ and $NdCl^{2+}$ were determined in mixed ($CH_3OH + H_2O$) solvent solution using the solvent extraction technique. The value of β_1 increases with an increase in the mole fraction of CH_3OH (X_s) in the mixed solvents. The distance between $Eu^{3+}-Cl^-$ and $Nd^{3+}-Cl^-$ also increases with X_s .

2A08 混合溶媒 (DMSO/水) 溶液中におけるランタノイド金属イオンとフッ化物イオンとの間の生成定数に関する研究
(静岡大理・東北大金研*)

○菅沼英夫・加藤敏文・鈴木朗史・佐藤伊佐務*・大森 巍

【目的】 ランタノイド金属イオンの溶液内反応の特性を明らかにする目的で、第一次フッ化物錯体の生成定数 (β_1) を非プロトン性ドナー溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) と水との混合溶媒中で研究した。硬いLewis酸であるNd³⁺ (軽希土)、Eu³⁺ (中希土) 及びTm³⁺ (重希土) とかなり硬い塩基であるF⁻は水溶液中では内圏錯体を作ることが報告されている。¹⁾ 溶液のイオン強度を一定 (0.1) にし、水から混合溶媒 (DMSO/水) のDMSOのモル分率 (X_s) を高くした場合の $\ln \beta_1$ の変動の様子を調べることを第一の目的にし、そしてその変動を支配する因子を明らかにすることを第二の目的として行なった。

【実験】 生成定数はビス (2-エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP) -トルエンを用いる逆溶媒抽出法により求めた。採用した実験条件では、トルエン相への水及びDMSOの移動は少なく、抽出化学種 $\text{Ln}(\text{HDEHP} \cdot \text{DEHP})_3$ (Ln=Nd, Eu, Tm) に影響を及ぼさないことが確かめられた。使用したHDEHPは銅塩で精製したものをトルエンに溶解して用いた。各元素のトレーサとして ¹⁴⁷Nd、^{152,154}Eu、^{168,169}Tm 及び ¹⁷⁰Tmを用いた。

フッ化物イオン濃度はそのイオン電極を用いて各 X_s の検量線により求めた。予備実験により水素イオン濃度差はpHメーター値の差で表されることが解ったので、各 X_s での β_1 を求める際の、わずかな水素イオン濃度の変動の補正はpHメーターの値の差に基づき行なった。

【結果と考察】 水溶液と混合溶媒溶液における LnF^{2+} の生成定数は熱力学的に (1) 式のように導かれる。

$$RT \ln[\beta_1(\text{mix})/\beta_1(\text{H}_2\text{O})] = \Delta G_{\text{tr}}(\text{F}^-) - \Delta g \quad (1)$$

ここで $\Delta G_{\text{tr}}(\text{F}^-)$ は F⁻ の水から混合溶媒溶液への移行ギブズ自由エネルギー、そして Δg は次式で表される。

$$\Delta g = [\Delta G_{\text{Ln,solv}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{LnF,solv}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_{\text{Ln,solv}}(\text{mix}) - \Delta G_{\text{LnF,solv}}(\text{mix})] \quad (2)$$

ここで右辺の各項は水及び混合溶媒溶液における Ln^{3+} 及び LnF^{2+} 溶媒和エネルギーである。

求めた $\ln \beta_1$ の結果を Fig. 1 に示した。実験を行った X_s の範囲では Nd(III) 及び Eu(III) は X_s の増加とともに $\ln \beta_1$ の値は増加する。他方、Tm(III) では $X_s=0.02$ 付近で極大値をとり、その後 $\ln \beta_1$ の値は減少する。

文献による $\Delta G_u(F^-)/RT$ の値²⁾ を用いて 298.2 K での $\Delta g/RT$ を算出し、それを X_s に対してプロットすると Nd(III) 及び Tm(III) は直線的に増加し、Eu(III) の場合はその変化が屈折点を持つ二本の直線になった。その傾き (ΔA) を各イオンの Shannon の有効イオン半径 (r_{Ln}/m) の逆数に対してプロットしたものを Fig. 2 に示した。Fig. 2 の各点は $\Delta A = -95.7 + 135.7 \times 10^{-10}(1/r_{Ln})$ の一次式で表される。このことはランタノイド金属イオン及びモノフッ化物錯イオンの溶媒和エネルギーは静電的な相互作用のみで表されることを示唆している。

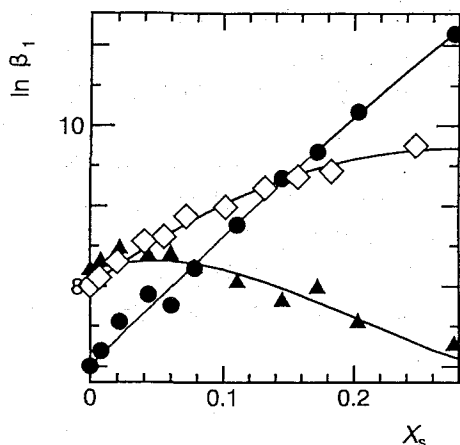


Fig. 1 $\ln \beta_1$ vs. X_s .

●:Nd(III), ◇:Eu(III), ▲:Tm(III)

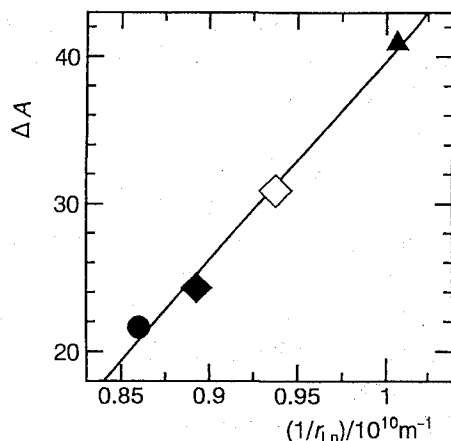


Fig. 2 ΔA vs. a reciprocal of Shannon's ionic radius. ●:Nd(III) of CN=9, ▲:Tm(III) of CN=8, ◇:Eu(III) of CN=8, ◆:Eu(III) of CN=9.

References

- 1) P. M. Grant, P. A. Baisden, W. F. Kinard, and R. A. Torres, *Inorg. Chem.*, **27**, 1156(1988).
- 2) A. Bhattacharya, P. Das, A. K. Das, and K. K. Kundu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2194(1981).

STUDY ON THE STABILITY CONSTANTS BETWEEN Ln^{3+} (Nd, Eu, and Tm) and F^- in MIXED (DMSO + H_2O) SOLVENT SYSTEM

Hideo SUGANUMA, Toshifumi KATOH, Akifumi SUZUKI, Takashi OMORI (*Faculty of Science, Shizuoka University*) and Isamu SATOH (*Institute for Materials Research, Tohoku University*)

The stability constants (β_1) for the formation of NdF^{2+} , EuF^{2+} , and TmF^{2+} were determined in mixed (DMSO + H_2O) solvent solutions using the solvent extraction technique. The variation of the stability constants ($\ln \beta_1$) was accounted by two factors, (1) transfer Gibbs' free energy of F^- between H_2O and the mixed solvents and (2) an effect of the difference (Δg) between solvation energies of Ln^{3+} and LnF^{2+} in H_2O and the mixed solvent solutions. It was shown that the variation of Δg (ΔA) with an increase in the mole fraction of DMSO (X_s) in the bulk solution was dependent on a reciprocal of the Shannon's effective ionic radius (r_{Ln}).

(京大・原子炉) 田中 愛子、隅野 照家、河合 建一、高田 実弥、○赤星 光彦

Rosenberg らによるシスプラチン (CDDP)の発見 (1965) 以来、各種白金化合物の制癌作用に関して多くの研究が行われてきた。また近年、白金族元素類が工業触媒として広汎に応用されることに伴って、これらの化合物は公害物質としてもにわかに多くの関心呼びつつある。排気ガスとともに大気中に移行した白金族元素類が、その後どのような運命をたどるかについては詳しく解っていない。我々は Rosenberg らによる先の発見が、白金電極で電場をかけていたバクテリアの培養液に溶けだした白金が紫外線的作用によって変化する現象に端を発したものであることに鑑み、線量-効果関係をより正確に把握出来る γ 線を利用して白金族元素の放射線化学反応を解析すると共に、平行して、放射線生成物の細胞に対する作用を調べた。

[方法]

$K_2(PtCl_4)$ (和光純薬) を 0.5 M の NH_4Cl , $NaCl$, または glycine 中 2 mg/ml の濃度に調整、プラスチック管 (2 ml, Sarstedt) に封入し、 ^{60}Co - γ 線で照射した (線量率; 1.6×10^4 Gy, 照射時間; 0~3 h)。照射後、HPLCを用いて生成物を分離・同定した (カラム; Shodex OH-pak 溶出液; H_2O)。一方、被照射を 1×10^6 cells/ml の HeLa 細胞を含む MEM 培養液に対し、0~50 μg /ml の濃度となる様に加え、37 $^{\circ}C$ で 1 時間処理した。処理後、細胞を新鮮培地に移しコロニー法を用いて生残率を決定した。

[結果と討論]

NH_4Cl 共存下に γ 線照射された $K_2(PtCl_4)$ 溶液では、線量に応じて Pt(II) が指数関数的に壊れることが Fig. 1 より明らかである。一方、立ち上がりの早い順から、Pt(IV), CDDP, TDDP が生成することも示されている。これらの生成物も最高値に達した後、線量と共に減少する。図より、或る照射線量において如何なる生成物がどれだけの濃度で存在するかを容易に解析する事が可能である。一方、被照射 $K_2(PtCl_4)$ 溶液で処理された HeLa 細胞の生残率曲線を Fig. 2 に示す。横軸に処理に用いた被照射 $K_2(PtCl_4)$ 溶液の添加量を、縦軸には非照射対照細胞を 1 とした時の細胞生残率を対数で示す。傾きが急なほど殺細胞効果が高い。非照射 (0 Gy) の $K_2(PtCl_4)$ 溶液が最も殺細胞効果が低く、0.8 Gy 照射で最も高い。これより高線量の照射ではむしろ殺細胞効果が低くなる事が示されている。 NH_4Cl のみを照射した場合や $K_2(PtCl_4)$ を $NaCl$ や glycine

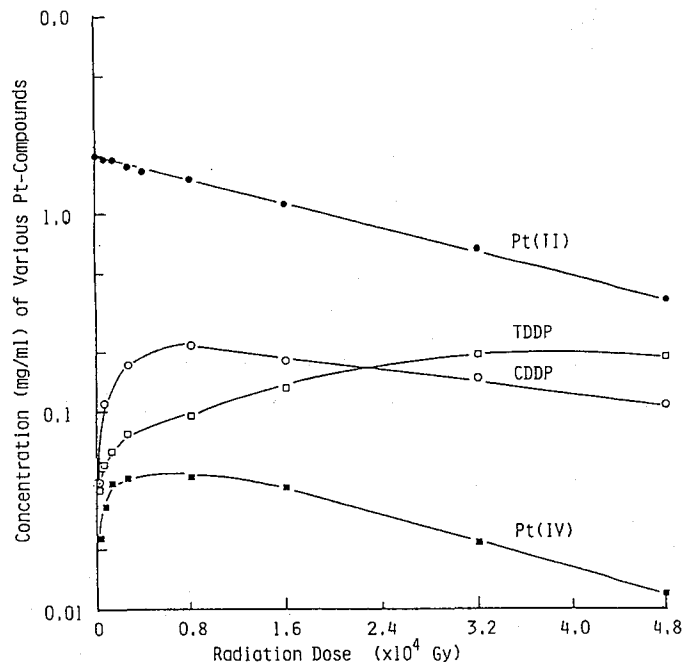


Fig. 1. Radiodecomposition of Pt(II) and production of Pt(IV), CDDP and TDDP v.s. radiation dose.

共存下で照射した場合にはこうした現象は起こらない。この結果から、 NH_4Cl 共存下に γ 線照射された $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ 溶液中では、CDDP を含む殺細胞効果の高い白金化合物が生成し、高線量ではそれが壊されるものと考えられる。HPLC によって同定された Pt(II), Pt(IV), CDDP, TDDP の殺細胞効果については、既に解っているので、既知のデータに基づいて被照射 $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ 溶液中に存在するこれらの化合物による殺細胞効果を予測し、実際に観測された殺細胞効果との比較を試みる。被照射溶液中にはそれら化合物が既知濃度で混在する事になるので、それら化合物の同時併用効果を相乗的であると仮定して、線量効果曲線を合成する。合成曲線から得た D_0 ($D_{0\text{theor.}}$) を実験値から得た D_0 ($D_{0\text{obs.}}$) と比較する事によって Fig. 3 が得られる。縦軸の値が 1 である事は合成曲線の D_0 が実際に観測された D_0 と一致する事を意味する。未照射の $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ の場合がそれである。さて、この値は高線量域で高く、やがて、一定となる。高線量側で値が高くなるのは、この領域において CDDP 以外の殺細胞効果の高い何らかの化合物が生成する事によるものである。

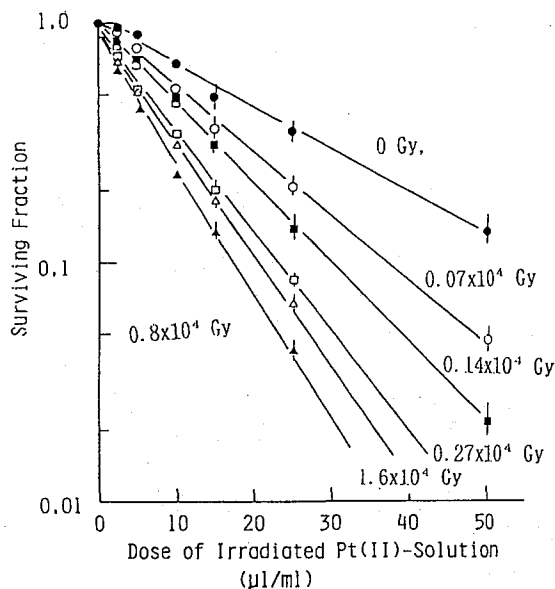


Fig. 2. Dose-survival curves of HeLa cells treated with irradiated K_2PtCl_4 solutions.

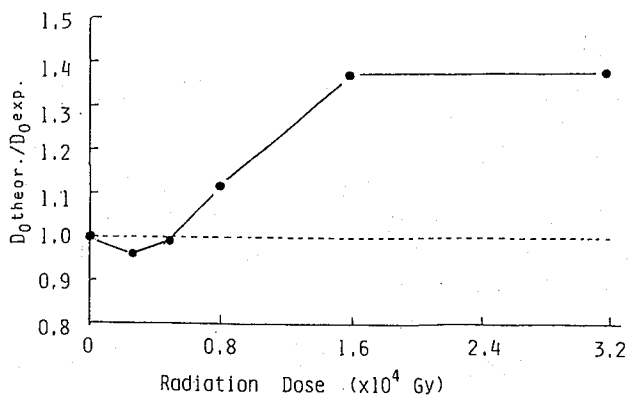


Fig. 3. Variation in the ratio $D_{0\text{theor.}}/D_{0\text{exp.}}$ against radiation dose.

THE EFFECT OF ^{60}Co - γ -IRRADIATION ON POTASSIUM TETRACHLOROPLATINUM(II) IN NH_4Cl SOLUTION: ENHANCED CELL KILLING EFFECT

Yoshiko TANAKA, Teruie SUMINO, Kenichi KAWAI, Jitsuya TAKADA, Mitsuhiro AKABOSHI
Research Reactor Institute, Kyoto University

The effect of ^{60}Co - γ -irradiation on aqueous solution of $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ under various conditions was examined using HPLC. After low dose irradiation, *cis*-diamine-dichloroplatinum(II) (CDDP), after high dose irradiation *trans*-diaminedichloroplatinum(II) (TDDP) was produced. The observed cell killing effect of irradiated $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ solution, compared with the theoretical one increased with increasing radiation dose. Thus, the present results revealed that some very cytotoxic substance, besides CDDP was produced in ^{60}Co - γ -irradiated $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ solution.

【緒言】

日本古来の飲み物である緑茶には、さまざまな効用があるということは古くから言い伝えられてきた。この緑茶の効用が近年化学的に実証されるようになってきた。

緑茶の渋みのもととなっているタンニンの成分である茶カテキン類は、ガンをはじめとするさまざまな病気を予防するということが、最近、個体、組織、及び細胞レベルでの実験で明らかになり話題を呼んでいる。しかし、この茶カテキン類の防御の機構については未だに明らかになっていない。当研究室では、緑茶浸出液中に茶カテキン類の中で最も多く含まれるエピガロカテキンガレート (EGCg) に注目し、分子レベルでの簡単な系を用いて、DNAの放射線損傷に対する防御機構の解明について研究を進めている。

これまでに、DNAの γ 線による損傷に対する茶カテキン類の防御効果などについて調べてきた。そこで本研究では、 γ 線のかわりの β -線を用いて同様な実験を試みている。実験では、 β -線源としてトリチウムをHTOの形で使用した。このHTO、以後トリチウム水とする、は18 keVのごく弱い β -線を放出し、これによってDNAが損傷を受けるといふことはすでに分かっている。

【実験】

トリチウム水によるDNAの一本鎖切断の分析

プラスミド pUC18 DNA及びEGCgはSSC緩衝液 (NaCl : 0.15 M、Na-Citrate : 0.015 M) 溶液とした。また、トリチウム水は、反応時の濃度が1.5 MBq/ μ lとなるように調製した。これらの試料をマイクロチューブ内で均一混合し、25°Cの恒温槽中で放置した後、アガロースゲル電気泳動にかけ、一本鎖切断を受けたOC形DNAと未切断のCC形DNAを分離した。このゲルを写真撮影し、画像解析プログラム・NIH imageによりCC形DNAの残存率を計算した。

スピントラッピング法による茶カテキンのラジカル消去能測定

DNAの主鎖切断を引き起こす主要な化学種は、ヒドロキシルラジカル (\cdot OH) であるといわれている。この \cdot OHの直接的な検出法として非常に優れているESR-スピントラッピング法を用い、EGCgによる \cdot OH消去能を調べた。

【結果及び考察】

予備実験として、25°CにおけるSSC緩衝液中でのDNAの安定性を調べた。その結果、約40日間安定であるということがわかった。またDNA損傷に対するトリチウムの線量率の影響を調べた結果、吸収線量が同じであれば線量率が高いほど損傷の度合いが大きいという、正の線量率効果を示した。

はじめにも述べたように、緑茶はさまざまな病気を予防する効果があるということが科学的に実証されつつある。そこで、DNAの放射線損傷に対する緑茶の影響を調べたところ、緑茶を加えた試料は加えてないものに比べて、約30%損傷を抑制するということがわかった。また、緑茶中に多量に含まれているEGCgのDNA鎖切断に対する影響を調べたのが、Fig. 1である。これによると、EGCgはDNAの β -線による損傷に対して明らかに防御効果を示しており、その防御効果はEGCgの濃度が高いほど大きいという結果が得られた。このときの一本鎖切断のG値 (G(SSB)) は(1)式 (1) より計算し、そのうちの一つとして、Fig. 1の○印の条件では $1 \times 10^{-4} \mu \text{mol} / \text{J}$ という値を得た。

Fig. 1で得られたトリチウム水中でのDNA鎖切断に対するEGCgの防御効果は、EGCgがトリチウム水中で生成された・OHを消去しているためと考えた。そこで次に、EGCgの・OH消去能について調べた。まずはじめにフェントン反応によって生成した・OHを用いてESRスペクトル測定を行った。その結果、DMPOアダクトのシグナルはFig. 2のような経時変化を示した。ここで、EGCgの濃度の増加にともない得られるDMPOアダクトのシグナルの強度が減少した。これは、EGCgとDMPOとの競争反応によりEGCgが・OHを消去しているためであると考えられる。また、フェントン反応の代わりに γ 線あるいは β -線を用いた場合についても、同様な結果が得られた。このようなことから、EGCgは・OHを消去することによって、DNA損傷に対して防御効果を示すのではないかと考えられる。

$$G(SSB) = \frac{[DNA]}{D_0 \times \rho} \quad \dots(1)$$

ただし、[DNA] : DNAの濃度 ($\mu \text{ mol dm}^{-3}$)
 D_0 : Fig. 1における直線の傾きの逆数
 ρ : 溶液の密度

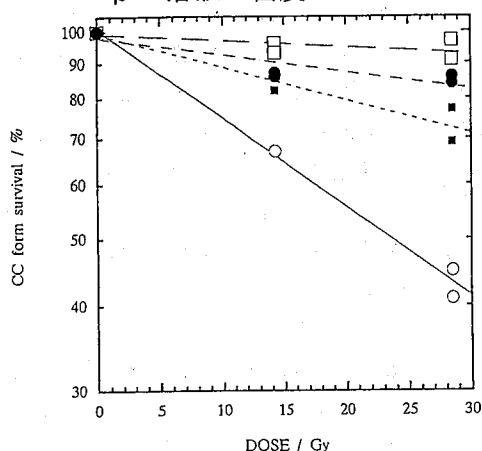


Fig. 1 Effect of EGCg concentration on CC form survival.

EGCg concentration was $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (\square),
 $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (\bullet), $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\blacksquare), and 0 M (\circ).
 Other conditions were $8 \times 10^{-3} \mu \text{ g } \mu \text{ l}^{-1}$ for
 DNA and $1.5 \text{ MBq } \mu \text{ l}^{-1}$ for HTO.

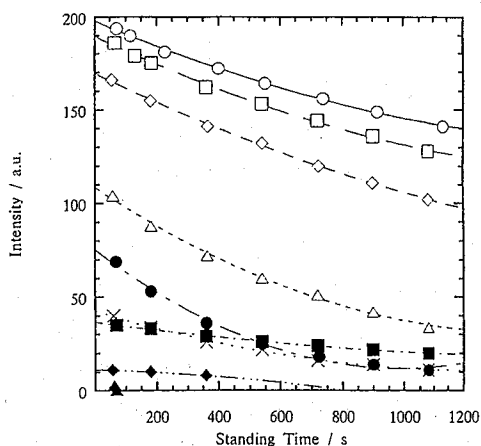


Fig. 2 The scavenging ability of the tea catechins in hydroxyl radical induced by fenton reaction.

EGCg concentrations was $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (\square), $4.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (\diamond),
 $8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ (\triangle), $1.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ (\times), $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (\bullet), $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\blacksquare), $8.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\blacklozenge), $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (\blacktriangle), and 0 M (\circ).
 Other concentrations were $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ for DMPO, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ for Fe^{2+} , and $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ for H_2O_2 . Measuring conditions were mentioned below.
 Center Field 335.5 mT, Frequency 9.428 GHz
 Power 10 mW, Modulation $0.79 \times 0.1 \text{ mT}$
 Gain $2 \times 100 \text{ mT}$, Responce 0.03 s
 Swp. Range $\pm 4 \times 1 \text{ mT}$, Speed 1 min.

Reference

(1) J. R. Milligan, J. A. Aguilera, and J. F. Ward ; Radiat. Res. 133, 151-157 (1993)

PROTECTION MECHANISM OF GREEN TEA CATECHIN ON DNA STRAND BREAKS INDUCED BY TRITIATED WATER

Hiromu KUROSAKI, Hiroe YOSHIOKA, Hisashi YOSHIOKA*, Kunihiro HASEGAWA, Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, Division of Environmental Health Sciences, Graduate School of University of Shizuoka*

It has been reported that tea catechins, the percolate of green tea, shows preventive effect in various diseases. In this work, we examined the effect of dose rate and the concentration of tea catechin on DNA strand breaks induced by tritiated water. ESR spin trapping method was applied to examine the scavenging ability of the catechin in hydroxyl radicals.

2B03 遷移金属によるDNA鎖切断に対する茶カテキンの防御効果とその機構 — ^{59}Fe トレーサーによる鉄クエン酸錯体の酸化還元挙動 —

(静岡大理、静岡県大*) ○吉岡潤江・吉岡寿*・長谷川罔彦

【緒言】

発癌、突然変異、老化などの現象には、分子レベルでのDNA鎖切断という化学的過程が含まれる。その過程において、生体内必須元素である鉄は、DNA鎖切断と深いかわり合いをもっていることは、いままでの蓄積された報告から明らかである。

ところで、鉄が組織に異常沈着している患者は、肝臓癌にかかる危険率が正常人に対し200倍以上であると評価されている。ヘモグロビンの合成に必要とされている鉄は、血清中でトランスフェリンと結合しているが、これら患者の血清中の鉄は、トランスフェリンと結合しておらず、鉄クエン酸錯体として存在していることが実証されている¹⁾。第37回放射化学討論会では、DNAのSSC緩衝液中に鉄(II)を共存させると、DNA鎖の切断が誘発されることを報告した。実験結果から、鉄(II)イオンと溶存酸素との反応により、 O_2^- 、 H_2O_2 を生成し、フェントン反応で生成された $\cdot\text{OH}$ が、DNA鎖切断を誘発するのではないかという考察を行った。ところで、鉄(III)クエン酸錯体はDNA鎖切断を誘発しないと報告されている²⁾。にもかかわらず、我々の今回の実験系では、鉄(III)の共存下でもDNA鎖切断が誘発された。そこで、鉄(III)によるDNA鎖切断の引き起こされる原因を明らかにすることを、今回のおもな目的とした。さらに、茶カテキンが、なぜ、鉄(II)によるDNA鎖切断を抑制出来るのか、またその機構を調べるための $^{59}\text{Fe}(\text{II})$ -citrateトレーサ溶液の調製法について、新たな知見を得たので報告する。

【実験】

DNA試料：プラスミドpUC18DNA、**SSC緩衝液**：(0.015 M Na-citrate+0.15 M NaCl、pH=7.0) **$^{59}\text{Fe}(\text{II})$ -citrate 標準溶液**： $^{59}\text{FeCl}_3$ の化学形で購入したトレーサを含む0.1 M FeCl_3 の4 M HCl、 $10\mu\text{l}$ に0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $10\mu\text{l}$ を加えて還元したものを保存溶液とし、この溶液にSSC緩衝液を加えたものを標準溶液とした。**陰・陽イオン交換樹脂**：BIO RAD 製、0.05g、バッチ法 (Na^+ 形 [R^{Na^+}]、 Cl^- 形 [R^{Cl^-}])の交換容量はそれぞれ2.74、1.66 meq/g) **DNA鎖切断率の測定法**：講演番号2B02参照、**その他の使用機器**：紫外可視分光光度計、ESRスペクトロメータ

【結果及び考察】

リン酸緩衝液中における鉄(III)クエン酸錯体はDNA鎖の切断を誘発しないと報告されている²⁾。ところが、Fig.1 に示すように、SSC緩衝液を用いた我々の実験系では、明らかに、 $[\text{Fe}(\text{III})] = 1 \times 10^{-3}$ Mを越えるあたりから、 $[\text{Fe}(\text{III})]$ の増加と共にDNA鎖切断の割合も増加していった。この原因を調べるために、SSC緩衝液中でのFe(III)の挙動をUV、ESRと、 ^{59}Fe をトレーサーに用いてのイオン交換法により検討した。UV測定により、218 nmにシャープなピークと330 nm近辺にショルダーのあるスペクトルが得られ、Fe(III)はSSC緩衝液中では、鉄(III)クエン酸錯体になっていることを確認した。この試料を分光器の中に入れたまま、鉄(III)クエン酸錯体の経時変化を調べた。4.5 h後には、ショルダーが

消え、218 nmと332 nmに吸収を持つ鉄(II)クエン酸錯体のスペクトルに変化していた。この結果は、鉄(III)クエン酸錯体が、光化学反応を起こして鉄(II)クエン酸錯体に還元されたと考えられる。この考えを確かなものにするために、 ^{59}Fe でラベルした鉄(II)クエン酸錯体標準溶液($[\text{Fe(II)}]=0.03\text{ M}$, $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}]=0.16\text{ M}$)を調製し、これを用いて、陰・陽イオン交換樹脂(バッチ法)により、種々のpHにおける鉄クエン酸錯体の吸着率を調べ未知試料と比較した。その結果をFig.2に示す。SSC緩衝液中の鉄(III)クエン酸錯体の挙動は、鉄(II)クエン酸錯体標準溶液のそれと誤差範囲内で一致し、100%近く、還元されていることが確認できた。鉄クエン酸錯体の生成定数から求めた理論曲線より、SSC緩衝液中では鉄クエン酸錯体は $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{cit})^-$ の化学形をしており、陰イオン交換樹脂への吸着率は99.7%であった。

ところで、茶カテキンが、鉄によるDNA鎖切断を抑制するという事は、前回報告した。今回、その抑制の度合いが、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{cit}^-$ とEGCgとの交換反応量に依存することが、定性的ではあるが分光光度分析法によりわかった。今後、その交換速度、交換反応量を定量的に調べるために $^{59}\text{Fe(II)-citrate}$ トレーサが必要であるが、還元剤を入れずに、光還元だけで調製出来る方法として、今回の実験結果を有効に適用出来ることがわかった。

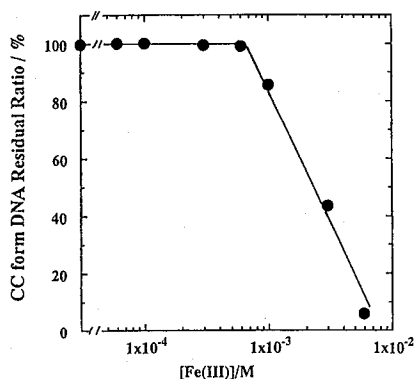


Fig.1 Effect of $[\text{Fe(III)}]$ on CC form DNA Residual Ratio

[DNA]=0.019 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, total vol. 4 μl ,
Incubate time : 2 h, at room temp.
SSC buffer (0.15 M NaCl + 0.015 M Na-citrate)

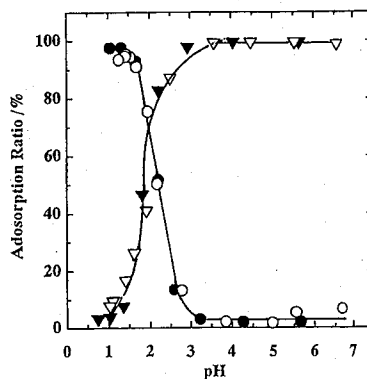


Fig. 2 Adsorption Ratio vs. pH

● : R^{Na} standard sample Fe(II)-cit.
○ : R^{Na} unknown sample Fe-cit.
▼ : R^{Cl} standard sample Fe(II)-cit.
▽ : R^{Cl} unknown sample Fe-cit.

【文献】

- 1) Grootveld M., Bell J.D., Halliwell, B., Aruoma D.I., Bomford A. and Sadler P.J., J. Biol. Chem., 264, 417-4422(1989)
- 2) Toyokuni Shinya and Jose-Luise Sagripanti, Free Radical Biology & Medicine, 15, 117-123(1993).

PROTECTION EFFECT AND THE MECHANISM OF TEA CATECHIN ON DNA STRAND BREAKS INDUCED BY TRANSITION ELEMENT

- REDOX BEHAVIOR OF IRON CITRATE LABELED WITH ^{59}Fe TRACER -

Hiroe YOSHIOKA, Hisasi YOSHIOKA*, Kunihiro HASEGAWA,

Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University, Division of Environmental Health Sciences, Graduate School of University of Shizuoka*

It was shown in the previous report that Fe(II) in SSC buffer solution caused DNA scission and the hydroxyl radical formed by way of O_2^- and H_2O_2 production was responsible to this event. We also showed that Fe(III) in SSC buffer solution induced DNA scission although it had been reported that Fe(III)-citrate did not cause the scission. In this report, We show that Fe(III) is reduced to Fe(II) in the buffer solution with light, by using UV, ESR spectroscopy etc.

1. はじめに

演者らは有機金属化合物として代表的なルテノセン錯体 (RuCp_2 , Cp=シクロペンタジエニル基) を対象に、中心金属の固相における反跳反応を系統的に研究してきた。前回の放射化学討論会において、標識錯体生成の主たる過程である置換反応についてのモデルを提案した。このモデルの特徴は、反跳原子が衝突を繰り返すことにより運動エネルギーを化学結合エネルギーと同程度まで失った段階で、反応相手錯体の特定部位を攻撃する確率として置換反応収率が表現できるという点である。この確率 P は

$$P = \frac{\pi S}{2r^2}$$

で表される。ここで r はルテノセン結晶中での隣接する錯体間の平均距離、 S はルテノセン分子の置換反応に対する有効断面積である。すなわち反跳原子が反応相手錯体を攻撃する確率 P は r^2 に依存する。このモデルの妥当性は置換基の化学的性質を一定にした系で確認したが、置換基の化学的性質を大きく変化させた系では検討していない。そこで今回は、新たに数種類のルテノセン誘導体を取り上げ、置換基の化学的性質が反跳原子の置換反応、及び配位子の組み替えを伴う反応にどのような影響を与えるかを調べた。さらに、マトリックス内部の反応であるホットアトム反応だけでなく、マトリックス外部から反跳原子を打ち込んで反応を行わせる反跳インプランテーション反応についても併せて検討した。

2. 実験

アシル基、メチル基、シアノ基及びプロモ基を置換基にもつメタロセン誘導体を対象とし、ホットアトム反応を調べるための試料としてはこれらのルテノセン誘導体の結晶をそのまま用いた。また反跳インプランテーション反応を調べるための試料としては、フェロセン誘導体にルテニウム金属をメノウ乳鉢でよく混合し、錠剤形成器でペレット状にしたものを用いた。東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを用いて、最大エネルギー 50 MeV の制動放射線を約 -120°C で試料に照射した。照射後の試料の化学分離は次のように行った。ホットアトム反応を調べるための試料の場合は、照射試料をベンゼンに溶解しシリカゲルカラムによる成分分離を行った。反跳インプランテーション反応を調べるための試料の場合は、まず照射試料にベンゼンを加えて遠心分離により金属を取り除いた。ベンゼン相についてはシリカゲルカラムによる成分分離を行った。各成分の放射能は Ge または Ge(Li) 半導体検出器を備えた波高分析器により行った。

3. 結果及び考察

図 1 にはルテノセン誘導体をターゲットとした場合の置換反応収率の r^2 に対する依存性を示す。多少のばらつきはあるものの、置換反応収率は r^2 に対して化合物の種類によらず一定の依存性を示した。すなわちルテノセンにおけるホットアトム反応においては、置換反応収率は反跳原子が反応相手錯体の特定部位を攻撃する確率に支配され、ターゲット錯体の化学的性質は

影響を与えていない。次に配位子の組み替えを伴う反応であるランダム再結合反応について検討した。この反応収率は隣接する錯体間の平均距離 (r) には依存せず、ターゲット錯体の置換基の化学的性質に大きく影響された。その収率の大小関係は シアノ基>プロモ基>無置換体>メチル基 の順番となり、電子吸引性の大きい置換基をもつ錯体ほど高い収率を与えた。すなわち中心金属と配位子の結合力が弱い化合物ほど高いランダム再結合反応収率を与える。これは反跳原子が与えたエネルギーにより中心金属と配位子の結合が切れやすい化合物ほど、すなわち配位子を供給しやすい化合物ほど反応が起こりやすいことを意味する。一方、反跳インプラネーション反応におけるランダム再結合反応では、ホットアトム反応の場合と同様に、隣接する錯体間の平均距離 (r) は収率に影響を与えず、フェロセン錯体の置換基の電子吸引性の順で収率が変化した。また、置換反応については反跳原子が反応相手錯体の特定部位を攻撃する確率が高くなるほど収率が増加する傾向が見られたが、図 1 に示したホットアトム反応の場合ほど明瞭な傾向は見られず、 $r^{-2}=1.5\text{nm}^{-2}$ 付近から急激に増加する。これらの実験事実から、ホットアトム反応と反跳インプラネーション反応の特性、反応機構の相違点及び類似点について考察する。

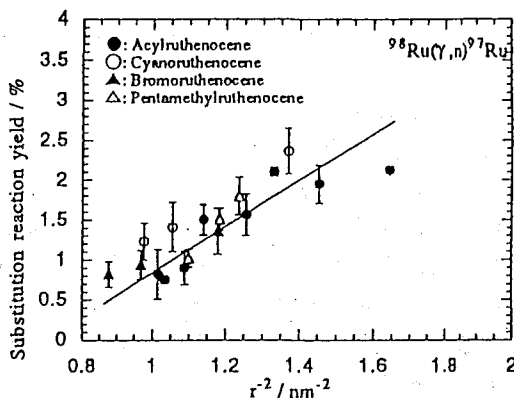


Fig.1. r^{-2} dependence of substitution reaction yields in various ruthenocene derivatives.

Solid state chemical reactions of recoil atoms in metallocene derivatives (3) : A comparison of hot atom reactions with recoil implantation reactions
Iwao YAMAGUCHI, Tsutomu SEKINE and Hiroshi KUDO
Graduate School of Science, Tohoku University

The differences of hot atom and recoil implantation reactions of energetic ruthenium recoil atoms produced by the (γ, n) reactions in metallocenes were discussed. Chemical properties of target complexes play an important role in determining the random recombination reaction yields in both hot atom and recoil implantation reactions. The attacking probability of recoil atoms against target complexes was recognized as an important factor for the substitution reaction of hot atoms, while the attacking probability dependence of the substitution reaction yields was not clearly observed in recoil implantation reactions.

(筑波大化) 荘司 準

【序】 水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系固相における、熱中性子捕獲や光核反応に伴う反跳過程では、生成する放射性核種はある割合で成分錯体の中心金属として得られる。この錯体収率は、錯体イオン会合体における中心金属や配位子の組合せ、核反応の種類、照射温度など多くの因子によりさまざまな影響を受ける。これらの影響の内で中心金属と配位子の組合せに依存するものについて、いくつかの傾向が見られたので、その実例を示し、その因について考えてみようと思う。

【実験】 試料の合成、照射条件、化学分離、放射能測定などについては、これまでの報告通りである。

【結果と考察】 錯体収率にいろいろと傾向の差が顕著に現れるのは、異なる種類の中心金属をもつ会合体の場合なので、ここではその例を見ていくことにする。まずこの系統の実験の発端となった [M(TMPyP)][M'(TCPP)] (H₂TMPyP=tetrakis-(4-N-methylpyridyl) porphine, H₂TCPP=tetra(p-carboxyphenyl) porphine, M, M'=Cu, Zn) 系の結果をTable 1 に示す。この系では、*Cu が、はじめに Zn-錯体であった方のフラクション中で、もともとの

Table 1. Comolex Yields (%)

Sample Fraction	[Zn(TMPyP)] M(TMPyP)	[Cu(TCPP)] M(TCPP)	[Cu(TMPyP)] M(TMPyP)	[Zn(TCPP)] M(TCPP)
⁶⁴ Cu	9 ± 1	2.8 ± 0.6	2.8 ± 0.4	21 ± 2
	9.1 ± 0.2	3.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	19.7 ± 0.5
⁶⁷ Cu	9.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	2.5 ± 0.1	22.1 ± 0.3
	---	---	---	---
⁶² Zn	2.3 ± 0.4	3.8 ± 0.3	3.3 ± 0.4	4.6 ± 0.5
	---	---	---	---
⁶⁵ Zn	2.2 ± 0.4	3.6 ± 0.5	4 ± 1	4.0 ± 0.7
	2.4 ± 0.1	3.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.7 ± 0.3
^{69m} Zn	1.5 ± 0.8	3.9 ± 0.6	4.4 ± 0.8	2 ± 2
	6.8 ± 0.2	3.6 ± 0.2	3.1 ± 0.2	6.9 ± 0.4

Cu-錯体側に比べて非常に高い錯体収率を示すのに対し、*Znは両側のフラクションにほぼ均等に分布し異常はみられなかった。ただし、リテンションに相当する場合には平均反跳エネルギーの差による相違を示した。

次の段階として、配位子の "TCPP" を "TPPS" (H₂TPPS = tetra-(p-sulfo-phenyl) porphine) に変え、中心金属の組合せを、Cu-Zn, Co-Cu, Zn-Cd としてみた。各中心金属の組合せについての結果は、Table 2,3,4 に示す。

Upper value: Bremsstrahlung Irradiation
Lower value: Thermal Neutron Irradiation

なお両方の照射で同様の傾向が見られたので、紙面の都合上、各表には熱中性子照射の結果のみを代表として載せてある。Table 2 の結果から、中心金属の組合せは前述の場合と

Table 2. Complex Yields(%)

Sample Fraction	[Zn(TMPyP)] [Cu(TPPS)]		[Cu(TMPyP)] [Zn(TPPS)]	
	M(TMPyP)	M(TPPS)	M(TMPyP)	M(TPPS)
⁶⁴ Cu	2.5±0.1	2.1±0.1	1.1±0.1	2.5±0.1
⁶⁵ Zn	0.8±0.2	2.2±0.1	1.2±0.1	1.0±0.1
^{69m} Zn	3.6±0.1	2.5±0.1	1.7±0.1	2.8±0.1

Table 3. Complex Yields(%)

Sample Fraction	[Cu(TMPyP)] [Co(TPPS)]		[Co(TMPyP)] [Cu(TPPS)]	
	M(TMPyP)	M(TPPS)	M(TMPyP)	M(TPPS)
⁶⁴ Cu	1.5±0.1	1.2±0.1	0.1±0.1	1.4±0.1
⁶⁰ Co	12.0±0.1	3.6±0.03	12.3±0.1	4.7±0.1

Table 4. Complex Yields(%)

Sample Fraction	[Zn(TMPyP)] [Cd(TPPS)]		[Cd(TMPyP)] [Zn(TPPS)]	
	M(TMPyP)	M(TPPS)	M(TMPyP)	M(TPPS)
⁶⁵ Zn	2±1	30±12	25±6.5	5±3
^{69m} Zn	6±2	31±11	26±7	13±5
¹¹⁵ Cd	0.09±0.05	10.7±0.6	4±1.5	0.6±0.2

同様に、配位子の親水基を COOHから SO₃H に変えただけでも、*Cuの相手方への置換の異常性は消え、比較的小さな収率が全面に見られた。*Znについての同位体効果は同様であった。Table 3 に示すように金属の組合せを Co と Cu にしてみると、*Co と TMPyP 配位子との顕著な親和性が見られ、一方 *Cu に特異性は見出されなかった。次に、同族体で質量の大きく異なる Zn-Cdの組合せでは Table 4 に示すように *M は常に Cd-錯体側で大きな収率を示した。これは Cdイオンの大きなイオン半径による Cd-錯体の不安定性がその因であろう。金属ポルフィリンについては、実験上また理論計算から、一般的に中心金属による安定度についての順位が提唱されており、この場合の水溶性金属錯体を用いた実験結果との対比を論ずる予定である。

Various tendencies in the complex formation in the recoil behaviour of central metal atoms in the solid system of water-soluble metalloporphyrin ion associates
Hitoshi SHOJI

Department of Chemistry, University of Tsukuba

In the recoil process in the solid system of water-soluble metalloporphyrin ion associates, the complex yield of the nuclide was shown to depend on many factors, especially on the combination of central metals and ligands in the complex ion associates.

（原研）○佐伯正克、中田正美、正木信行、（東邦大・理）吉永知弘

（はじめに）可秤量のアクチノイドを用いる研究には、メスバウア分光法が次の諸条件により適している¹⁾。即ち、100mg程度の少量の多結晶試料で、高純度試料を必要とせず、多くの情報を入手可能であり、非破壊分析のため、少量の試料を繰り返し原料として再利用できる。また、金属容器に密封した状態で測定が可能であり、グローブボックス外での測定が容易であるなどの条件である。アクチノイドの中でもNpは非常にメスバウア分光に適した核的特性を有している。しかし、現状では種々の制約があり、自由に線源等を入手し難い。ここでは、Np化合物のメスバウア分光を行うために開発した、線源及び標準吸収体の設計思想と特性について発表する。

（線源と吸収体の設計）Npのメスバウア用線源には ^{241}Am のThとの合金または ^{241}Am 金属が不可欠である。しかし、通常は二酸化物として貯蔵されているため、金属状態へ還元するだけでも容易ではない。Thとの合金化は諦めざるを得なかった。これまでに製作・使用された金属線源には、60から1000mgの ^{241}Am が用いられている。これらを輸送する基準として、現在日本では「IAEA放射性物質安全輸送規則（1985年版）」が適用されている。これに基づくと、密封した ^{241}Am の場合には2TBq（約15.8g）までA型容器で輸送可能である。しかし、意外にもこの特例事項を適用しているのは我国のみであり、諸外国のA型容器で輸送可能な上限は1.6mgであった。B型容器による輸送は輸送費が高価なため、比較的多量のAmを用いた線源を入手することをやめ、A型容器の輸送上限である1.6mgの小型線源5個を輸入し、組み合わせて1線源として使用することにした。Fig.1に小型線源集合体の概略図を示す。一方、標準吸収体には通常、 NpAl_2 が用いられる。しかし、供給源を見いだせなかったため、 NpO_2 を用いることにした。文献に記載された試料の厚みは、20から680mg/cm²の範囲であり、115から140mg/cm²が一般的なので、報告頻度の一番多い120mg/cm²の厚みとした。直径20mmの円盤に成形後、厚さ0.3から0.4mmのアルミニウムで被覆し、外径25mmの密封線源とした。

（試験結果・考察）この線源と吸収体の性能試験は先に報告したクライオスタット²⁾を多少改造したものをを用い、液体窒素温度で行った。まず、 2.2×10^7 Bqの AmO_2 線源を基準にして、60keV γ 線で測定した個々の線源の放射能強度測定結果を、Table 1に示す。強度は9.8から 7.2×10^7 Bqの範囲であり、設計値の約半分であった。線源の密封窓には0.1mmのステンレス鋼を用いたのでこれによる吸収も考えられるが、真空蒸着法による線源作製時の蒸着量がやや不足していたためであろう。ヴィセル社製のメスバウアドライブと標準吸収体によるスペクトル測定の結果をTable 1に示す。機械的なゼロ点に対する異性体シフトの値は、7.9から8.0mm/sであり、Dunlap等の報告値 8.2 ± 0.1 mm/sと良

く一致した。個々の線源によるスペクトルの半値幅は、2.0 から2.2 mm/sであった。これまで報告されているAm金属線源とNpO₂吸収体でのスペクトルの半値幅は、78Kでは2.6 mm/sが最小の値なので、金属線源中の最良の結果である。集合体に組み上げた場合 (Table 1最下段) にも線幅の増加は小さく、2.1mm/sを越えなかった。しかし、スペクトルの吸収強度はやや低下することが分かった。これは線源の広がりが大きくなり、ジオメトリーが悪化したためと考えられるが、集合化による線源強度の増大 (約5倍) に比べ、吸収強度の低下は約20%に過ぎないので、集合化による強度増大の目的は達成されたと結論できる。一方、フランスから購入したNpO₂を用いて自作した吸収体による結果は、半値幅が2.33±0.09 mm/sであった。標準吸収体に用いられたNpO₂の、O/Np比は2.03であり、自作吸収体は長期保存した試料をそのまま使用したため、水分等の吸着による影響があったとも考えられるが、吸収体の厚さが約40mg/cm²と薄いこと及び昨年報告した発光法の結果^{1, 3)} と考え合わせると、O/Np比が2.00から大きくずれている可能性が高い。

Table 1 Activities of Am sources and parameters of NpO₂ Mössbauer spectra

Source No	Activity (x10 ⁷ Bq)	Isomer Shift (mm/s)	Linewidth (mm/s)	Intensity (%)
7	9.8	7.90(1)	2.02(6)	0.919(16)
8	8.1	8.00(3)	2.23(8)	0.759(17)
10	7.3	7.98(2)	2.15(5)	0.819(12)
11	7.2	7.89(3)	1.97(8)	0.772(21)
12	7.5	7.89(3)	2.12(8)	0.797(20)
All	—	7.95(1)	2.07(4)	0.660 (8)

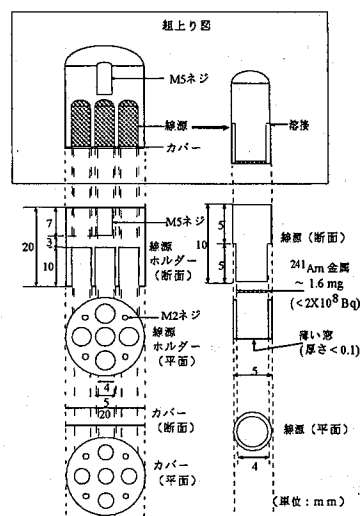


Fig. 1 Am source and source assembly

参考文献

- 1) M. Saeki, M. Nakada and N.M. Masaki, J. Nucl. Sci. Technol., 31 (864) 1994.
- 2) 佐伯正克、中田正美、正木信行、第37回放射化学討論会 1B01 (1993).
- 3) 佐伯正克、中田正美、正木信行、第38回放射化学討論会 2B01 (1994).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF NEPTUNIUM COMPOUNDS (No 3)

-DESIGN OF Am SOURCE AND NpO₂ ABSORBER AND THEIR CAPABILITIES-

Masakatsu SAEKI, Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Advanced Science Research Center, JAERI; Tomohiro YOSHINAGA, Faculty of Science, Toho University

In order to study Np Mössbauer spectroscopy, Mössbauer sources with Am metal and a standard absorber with NpO₂ have been designed. The evaluation of the Mössbauer source assembly and the absorber is described.

(はじめに) ^{237}Np を用いた試料の合成操作などは、グローブボックスの中で行なわなければならない。試料はクライオスタットに密封状態でセットでき、液体ヘリウム温度まで冷却できることが必要である。また、一度測定した試料の ^{237}Np を再利用するために、試料を簡単に取り出せることも必要である。 ^{237}Np のメスバウアー γ 線は約60 keVなので、金属容器に密封して測定する事が可能である。本発表では、新しく製作した試料容器と実際に $\text{U}_{1-x}\text{Np}_x\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.1$) を用いて測定した結果について報告する。

(試料容器) ^{237}Np 用試料容器を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (A) は、測定時の状態を示す。グローブボックス中で、ナイロン製 Fig. 1 (B) の斜線部に試料を入れ、それをアルミニウム製 Fig. 1 (C) の中に入れた。(C) をよく除染後バッグアウトした。その(C) を簡易ボックスに移し、除染後、汚染していないことを確認して取り出し、さらにアルミニウム製 Fig. 1 (D) に入れ、先に報告したクライオスタット¹⁾ を多少改造したものを使用し、メスバウアースペクトルを測定した。一番外側の容器(D) は、インジウムシールをすることにより液体ヘリウム温度まで密封状態が保てるように設計した。

(実験) 購入した ^{237}Np を陽イオン交換法により精製し、シュウ酸を加え得た沈殿を空气中700°Cで加熱し NpO_2 にした。所定量の UO_2 と NpO_2 を硝酸に溶かし、蒸発乾固後、空气中700°Cで加熱し、 UO_2 と NpO_2 の混合物とした。ペレット製作後、真空中(10^{-5} Pa) 1400°Cで5時間加熱した。さらに、水素気流中1000°Cで10時間加熱し、 $\text{U}_{1-x}\text{Np}_x\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.1$) 試料とした。その一部を分取し、X線回折測定により試料の確認を行った。残りの試料を、上述の試料容器に入れメスバウアースペクトルを測定した。

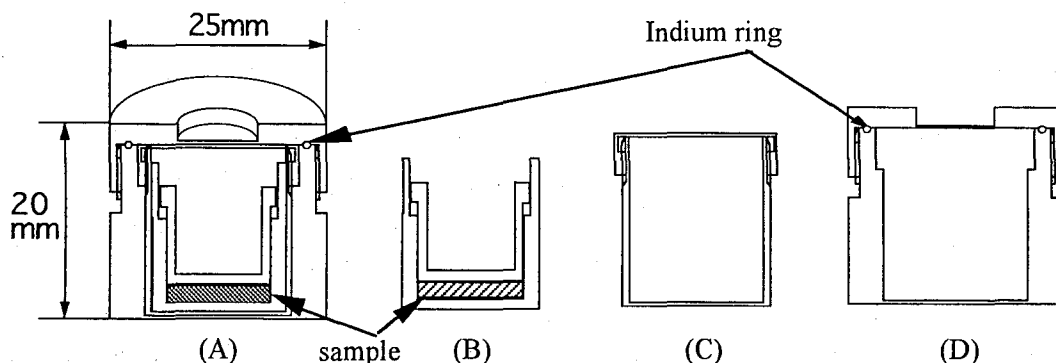


Fig.1 Sample holder for ^{237}Np compound. (A) is combined with (B), (C) and (D).

(結果及び考察) $U_{1-x}Np_xO_2$ ($x = 0.2, 0.1$) と NpO_2 の 80 K でのメスbauerアースペクトルを Fig. 2 に示す。速度校正は、 ^{57}Fe 濃縮 $\alpha-Fe$ 及びレーザーを用いた。また基準は、 NpO_2 の文献値²⁾ を用いることにより $NpAl_2$ に変換した。 $U_{1-x}Np_xO_2$ ($x=0.2, 0.1$) の I.S. は、 -5.7 (1) mm/s であり、A. Tabuteau ら³⁾ が $U_{1-x}Np_xO_2$ ($x = 0.75, 0.5, 0.25, 0.15$) について報告した値 -5.6 (1) mm/s とよく一致している。7 K のメスbauerアースペクトルでは、磁気分裂がみられたが詳しくは現在検討中である。試料容器は、密封状態が保たれていることが確認できた。その内側の容器にも汚染がないことが確認できた。また、グローブボックス内で $U_{1-x}Np_xO_2$ 試料を取り出し再利用できることを確認した。

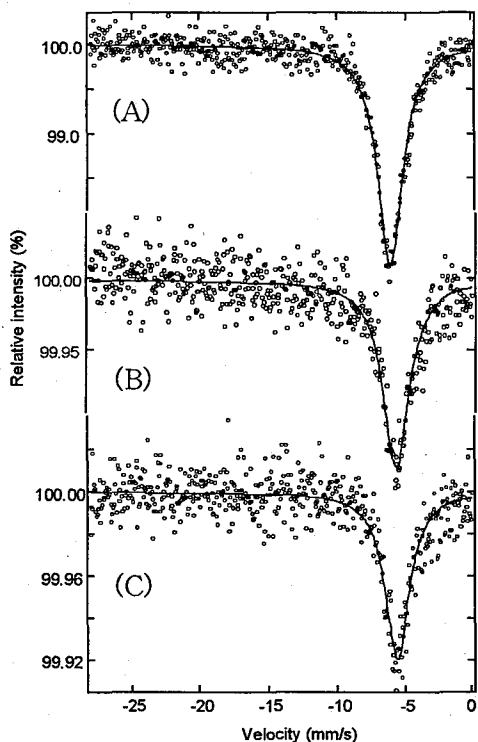


Fig. 2 Mössbauer spectra of NpO_2 (A), $U_{0.8}Np_{0.2}O_2$ (B) and $U_{0.9}Np_{0.1}O_2$ (C) at 80K.

参考文献

- 1) 佐伯正克、中田正美、正木信行、第37回放射化学討論会 IB01(1993).
- 2) J. Jové, A. Cousson, H. Abazli, A. Tabuteau, T. Thévenin and M. Pagés, *Hyperfine interactions*, 39(1988)1.
- 3) A. Tabuteau, J. Jové, M. Pagés, C. H. de Novion, and J. Gal, *Solid State Commun.*, 50(1984)357.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF NEPTUNIUM COMPOUNDS (NO.4)

- Confirmation of Measurement and Application to $U_{0.8}Np_{0.2}O_2$ -

Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Masakatsu SAEKI, Advanced Science Research Center, JAERI; Toshiyuki YAMASHITA, Department of Chemistry and Fuel Research, JAERI; Tomohiro YOSHINAGA, Faculty of Science, Toho University

A sample holder was developed for ^{237}Np Mössbauer spectroscopy. It was confirmed that a ^{237}Np compound was tightly sealed in the holder to liquid helium temperature. Mössbauer spectra of $U_{1-x}Np_xO_2$ ($x=0.2, 0.1$) sealed in the holder were measured at 80K. Isomer shift was -5.7 mm/s. This value agreed with previous report.

[序] Eu-Nb-O系では、Eu、Nbの混合比および各々の原子価状態に依存して、A、Bおよび酸素サイトに欠陥を持つ様々のペロブスカイト型構造相が生成する。5価のNbは4d軌道が空であり、酸化物は絶縁体となる。5価Nbの混合酸化物は、オプトエレクトロニクス材料などとして広く調べられているが、低酸化数の化合物の研究は少ない。本研究では、メスバウア分光法により得られたEu原子の存在状態を中心に、X線回折測定、磁性測定等の結果を含めて、低酸化数Eu-Nb複合酸化物の焼成条件と構造について検討を行っている。¹⁾ 今回は主にEu₂Nb₂O₃組成をもつ複合酸化物について報告する。

[実験] 化合物合成は、Eu₂O₃、NbO、Nb金属を所定量混合し、真空中 (10⁻³-10⁻⁴ Pa)、所定温度で焼成して行った。Eu₂Nb₂O₃は、Eu₂O₃とNb金属をモル比1:2で混合焼成し生成した。常温以下のメスバウア測定には、Air-Products社製のHeli-Tranクライオスタットを用いた。メスバウアスペクトルの解析は、文献2に従い行った。その際、Q_e/Q_g=1.312とした。また、線幅からEu(II)には4極子分裂(e²qQ_g)をいれたが、Eu(III)はsingle lineとして解析した。実際には、小さな4極子分裂を持つ試料も存在した。

[結果と考察] 図1に、Eu₂O₃-Nb混合物を1050℃で50時間(AP)、さらに1075℃で36時間(A)、1100℃で36時間(A1)、1100℃で36時間(A11)、1100℃で72時間(A12)、それぞれ焼成した試料のメスバウアスペクトルを示す。焼成とともにEu(III)はEu(II)に還元され、スペクトル上でのEu(II)の面積比は、(AP)43.3、(A)51.2、(A1)58.9、(A11)60.5、(A12)64.5%と増加していく(図2)。X線回折により、すべての系に、ペロブスカイト構造相(Eu_{2-x}Nb_{2-y}O₃)、EuO、Nbが観測されるが、Eu₂O₃は観測されない。焼成に伴い、EuO、Nbが減少し、ペロブスカイト構造相が増加する。この結果から、反応の初期の段階で、Eu₂O₃はペロブスカイト構造相を形成するか、またはEuOに還元されることがわかる。Nb金属が残存することは、帯磁率の温度変化に、9K付近でNb金属の超伝導転移が観測されることから支持される。

NbOを用いた反応系ではEuOの生成は見られないことから、Nb金属は還元力が強いことが、しかし焼成が進んだ段階においてもNb金属が観測されることから、Nb金属との固相反応の速度は遅いことが結論出来る。固相反応の速度が遅いことは、メスバウアスペクトル上のEu(II)の面積比の焼成度による増加が、図2に見られるようにNbOを用いた反応系に比較して遅いことにも現れている。

測定されたEu 3価のI.S.は、際立って大きな値を示しており、焼成が進行すると、1.34mm/s(試料(A))以上の値をとるようになる。これはEu-O間の結合距離と相関があることを既に報告している。³⁾

図3に4極子分裂e²qQ_gと非対称性パラメータηを示した。4極子分裂から、Eu核周

りの電場勾配がわかる。(AP)、(A)、(A1)の焼成条件においては、 e^2qQ_0 は正值であり、電場勾配の非対称性パラメータ η が徐々に増えている。焼成の進んだ(A11)、(A12)では e^2qQ_0 が負値をとり、 η は急激に減少し、最も焼成の進んだ(A12)において0に近づいている。これはEu核周りの電場勾配の対称性が良くなっていることを意味し、この結果は、X線回折において(A12)が立方晶を示す事と一致している。

メスバウアスペクトルの温度変化については討論会において議論する。

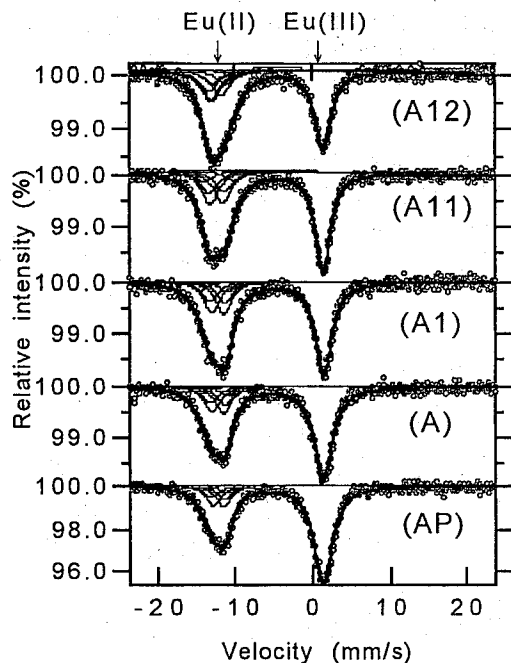


Fig. 1. Mössbauer spectra of $\text{Eu}_2\text{Nb}_2\text{O}_3$ at room temperature

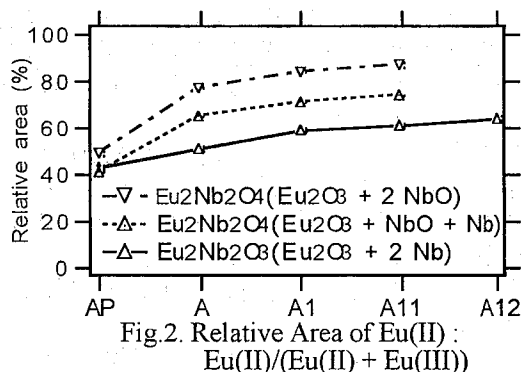


Fig. 2. Relative Area of Eu(II) : $\text{Eu(II)/(Eu(II) + Eu(III))}$

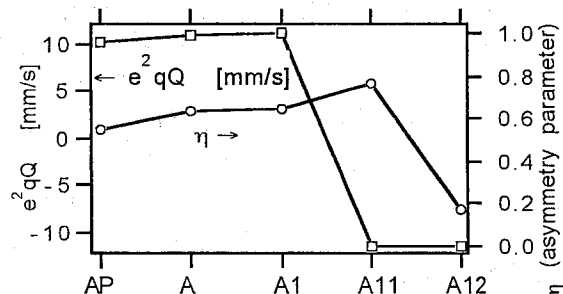


Fig. 3. Quadrupole splitting: e^2qQ and η (asymmetry parameter)

参考文献

- 1) 中田正美、正木信行、佐伯正克、中村彰夫、日本化学会第69春季年会 3B233(1995).
- 2) G. K. SHENOY and B. D. DUNLAP, Nuclear Instruments and Methods, 71 (1969) 285.
- 3) M. SAEKI, M. NAKADA, N. M. MASAKI and A. NAKAMURA, ICAME-95(Italy), 1995.

Mössbauer spectroscopic study of Eu - Nb mixed oxide

- on the compound of $\text{Eu}_2\text{Nb}_2\text{O}_3$ -

Nobuyuki M. MASAKI, Masami NAKADA, Masakatsu SAEKI, Akio NAKAMURA
Japan Atomic Energy Research Institute

Eu-Nb oxides were investigated by means of ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy, powder X-ray diffraction method and magnetic susceptibility measurement. Stoichiometric quantities of Eu_2O_3 and Nb metal were mixed and heated in the temperature range between 1000 and 1100°C for several ten hours in vacuum (10^{-3} - 10^{-4} Pa). As the reaction proceeds, the valence of Eu(III) is reduced to Eu(II) and a cubic-perovskite type compound is formed.

(青学大理工¹・理研²)○新城則子¹・原川裕章¹・斎藤裕子¹・
木村幹¹・矢吹貞代²・岡田昭彦²

【はじめに】

現在、地球規模で問題となっている砂漠化の原因の一つとしてあげられる土壌の塩類化に関する知見を得るために、高温高乾燥地域である中国・吐魯番盆地の環境試料について化学分析を行った。蒸発および毛管現象による塩類の析出とそれに伴う主要・微量元素の分布・挙動について報告する。

【試料と分析法】

中国北西部に位置する吐魯番盆地は、東天山山脈の山間盆地であり、盆地北側には博格達山がそびえ、盆地の北部には火焰山山系が東西にのびている¹⁾。この火焰山の南麓の砂地の断面(0~100cm)、赤色土壌、砂、土壌そして同地域の地下水、河川水および塩湖の水を試料とした。これらの試料は日本と中国との「砂漠化機構の解明に関する国際共同研究」に基づく現地調査で採取したものである。

土壌試料中の主要成分分析には蛍光X線分析法、中性子放射化分析法を、他の微量成分分析には中性子放射化分析法、誘導結合プラズマ質量分析法を用いた。

塩類については、水により可溶性塩類成分を抽出し、イオンクロマトグラフ法により、陽・陰イオンの定量を行い、難溶性塩(CaSO₄・2H₂O(石膏)、CaCO₃(方解石)、CaMg(CO₃)₂(苦灰岩))については、1:1塩酸溶液で加熱し、その溶液中のNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻を同法により定量し、過剰のCa²⁺、Mg²⁺をCaCO₃、MgCO₃として計算し、定量値とした。

水試料についても、これらの方法を用いて主要・微量成分の定量を行った。

【結果と考察】

土壌断面試料に関して、可溶性塩濃度は表面が最も高く、特にNa₂SO₄(芒硝)の著しい濃集がみられる(Fig. 1-1)。NaCl(岩塩)、Na₂Ca(SO₄)₂(石灰芒硝)といった可溶性塩は、表面と、濃度の著しい減少が見られる断面下部(80cm以下)を除いては比較的均一に存在している。一方、難溶性塩については、CaSO₄・2H₂Oは20cm付近からその量を増し、50cm付近に最大値をとりその後は減少している(Fig. 1-2)。CaCO₃は、全体に析出が見られるが、特に60cm以下では、その濃度は7~8%にまで及んでいる。これらのことは、塩類濃度の高い地下水が毛管現象により上昇しながら塩類を析出していていることを反映している。MgCO₃もまた、CaCO₃と同様の傾向が見られることより、これらは主にCaMg(CO₃)₂として存在していると考えられる。また、Fe、Mnの濃度も深部でやや高くなる傾向を示し、炭酸塩鉱物析出の過程においてこれらの元素が取り込まれたものと推測できる。また、微量成分については、希土類元素についてみてみると、40cm付近から軽希土濃度(La、Ce)の増加が見られるが、重希土(Y、Yb、Lu)はほぼ一定値をとっており(Fig. 1-3)、軽-重希土間で相関が見られないことから、塩類析出過程において分別が生じたと推測できる。これら希土類元素に加えてその他の微量元素についての検討結果も報告する。

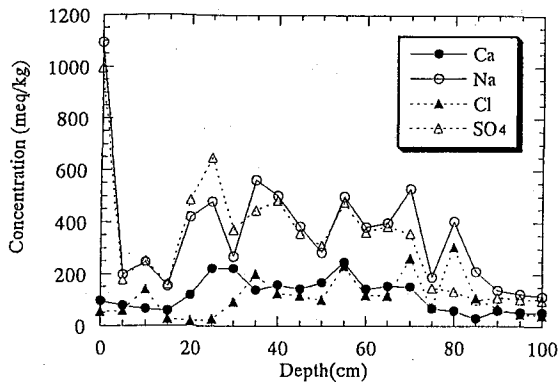


Fig. 1-1

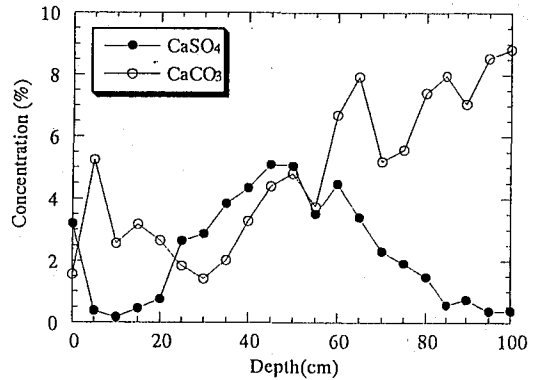


Fig. 1-2

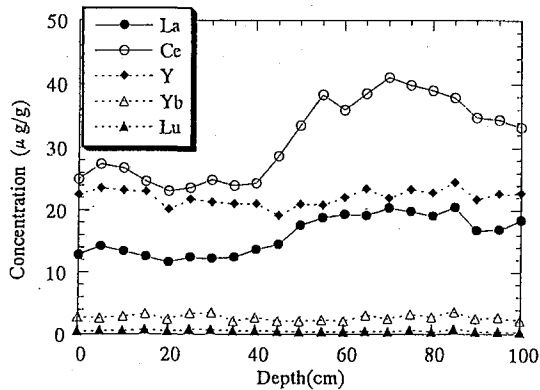


Fig. 1-3

Fig.1

Concentration profiles of soil of
Turpan Basin (Huoyanshan Mountains)

Fig.1-1

Water soluble salt (Na, Ca, SO₄ and Cl)

Fig.1-2

CaSO₄ and CaCO₃

Fig.1-3

Y, La, Ce, Yb and Lu

【参考文献】

1) 砂漠化機構の解明に関する国際共同研究 平成3年度成果報告書

BEHAVIOR OF ELEMENTS IN SALINE SOILS OF TURPAN BASIN, CHINA.

Noriko SHINJO, Hiroaki HARAKAWA, Yuko SAITO, Kan KIMURA

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Sadayo YABUKI, Akihiko OKADA

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

For elucidation of the mechanism of salt accumulation in arid land, the chemical composition of soil and water samples in Turpan Basin was determined, and the distribution and behavior of salt-constituting and trace elements were discussed with the effects of evaporation and capillary action.

琵琶湖底堆積物中の微量元素分布と ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定による堆積年代の推定

(愛知医大・名大年代センター・琵琶湖研・名大理)

○小島貞男・中村俊夫・横田喜一郎・曾我恭子・古川路明

【はじめに】

琵琶湖は近畿地方の水源として利用されており、その環境保全是重要である。湖水および湖底堆積物中に存在する化学元素の分布と挙動に関する知見は、その基礎的な情報として必要である。1970年代においては小山ら¹⁾により精力的に研究が行われていたが近年においては、研究は極めて限られている。本研究においては琵琶湖底表層堆積物中の元素分布を求め、同時に、 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs を測定し、その堆積年代を推定した。

【実験】

琵琶湖においてコア・サンプリングを用いて10~50 cmの柱状湖底堆積物を採取した。採取地点を図1に示した。北湖南部のコアS#1、S#4は1991年10月に、北湖北部のコア#3は1994年12月に採取した。深さ0.5または1 cm毎に分画した堆積物試料を60°Cで乾燥し、1~2 gをプラスチック試験管に詰め、井戸型半導体検出器を用いて ^{210}Pb 、 ^{214}Pb および ^{137}Cs を定量した。また、乾燥重量30~100 mgを標準岩石試料とともに立教大学原子炉または京都大学原子炉で中性子放射化し、非破壊 γ 線スペクトロメトリにより、元素の分析を行った。Na、Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、As、Sbなど20種類の元素の定量を行った。

【結果と考察】

(1) ^{210}Pb 法により得られた堆積速度および ^{137}Cs の堆積量を表1に示した。 ^{210}Pb 法により得られた堆積年代に基づくと、 ^{137}Cs 濃度が最大となるコア中の深度は1970~1975年頃に相当する。しかしながら、Katsuragi²⁾は ^{137}Cs の地表への年間降下量は1963年に最大値を示したと報告している。従って、 ^{137}Cs が大気から地表面へ降下してから湖底へ堆積するまでに、見かけ上約10年の遅延があることを示している。

(2) Sc、Fe、Rb、Cs、Laなど岩石・土壌に起源を持つと考えられる元素は、採取場所、水深が異なるコアにおいても、堆積物中の濃度の垂直分布はほぼ一定している。

(3) Mnの垂直分布の特徴は北湖南部で採取したコアS#1、S#4の表層で濃度が低くなっている。Mnは還元的状態では Mn^{2+} として、堆積物中から溶出しやすいことが知られており、1991年秋に、試料採取地点の湖底では還元的状態になっていたと推定される。一方、1994年12月に採取した北湖北部のコア#3では、表層付近でMnの濃度が上昇していることから、酸化的状態となっていたと判断できる。

(4) 図2にAs濃度の垂直分布を示した。1994年12月に北湖北部で採取したコア#3中のAsの垂直分布は、Mnと同様の傾向を示していた。一方、1990年10月に北湖南部において採取したコアS#1では表層3 cm付近で、S#4では表層付近で最大値を示している。図3に、縦軸に ^{210}Pb 法により求めた堆積年代を目盛ったAs/Mn比を示した。北湖北部のコア#3では、ほぼ一定の値を示しているが、北湖南部のコアS#1、S#4のAs/Mn比は1950年以降上昇しており、人為的な起源に由来するAsの寄与があると考えられる。Sbの垂直分布においても、Asとまったく同じ結果が得られた。

(5) 北湖南部の堆積物には、As、Sbと同様に人為的な起源を持つと考えられるCr、Znが見いだされ、その濃度は1900年頃から上昇しはじめ、1940年以降の増加は急激である。

Table 1 Annual ^{210}Pb flux, sedimentation rate, and ^{137}Cs inventory for the cores of Lake Biwa.

Core	Sampling time	Water depth m	Core length cm	Annual ^{210}Pb flux $\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$	Sedimenta- tion rate $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$	^{137}Cs inventory $\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2}$
S#1	Oct. 25, 1991	37.5	8	0.0172	0.091	0.18
S#4	Oct. 25, 1991	50.7	10	0.0078	0.027	0.071
#3	Dec. 8, 1995	88.7	45	0.0092	0.022	0.093

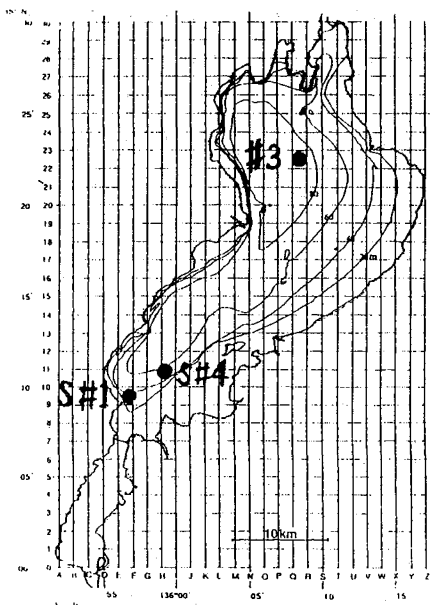


Fig. 1 Sampling sites at Lake Biwa

【参考文献】

- 1) 小山睦夫ら：第22回放射化学討論会講演要旨集 2B14(1978)
- 2) Y. Katsuragi: Pap. Met. Geophys., 33, 277-291(1983)

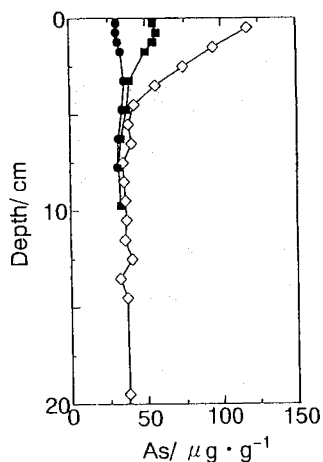


Fig. 2 Depth profile of As.

● : S#1 ■ : S#4 ◇ : #3

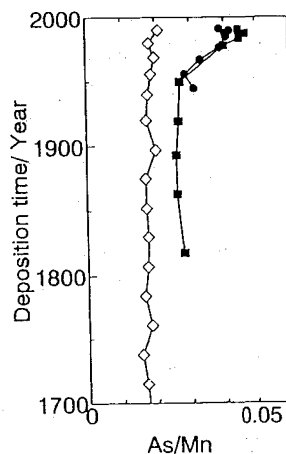


Fig. 3 Variation of As/Mn ratio.

Vertical distribution of chemical elements and deposition age by ^{210}Pb and ^{137}Cs dating in the sediments of Lake Biwa

Sadao KOJIMA, Aichi Medical University

Toshio NAKAMURA, Dating and Materials Research Center, Nagoya University

Kiichiro YOKOTA, Lake Biwa Research Institute

Kyoko SOGA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Radioactivities of ^{210}Pb and ^{137}Cs in sediment cores, collected from Lake Biwa were measured by γ -ray spectrometry to determine deposition rate. Neutron activation analysis was adopted for vertical distribution of chemical composition. We found that the input of Cr, Zn, As and Sb from artificial source appeared since 1900, and increased considerably after 1950.

(動燃人形) ○小野高行、古田定昭、中島裕治

はじめに

動燃事業団人形峠事業所は岡山県と鳥取県の県境に位置する中国山地の山岳地域にある。従来より福井県山岳地域でフォールアウト核種濃度が高いという報告¹⁾があり、岡山・鳥取県の山岳地帯におけるフォールアウト調査を実施した。調査の対象核種としてプルトニウム及びストロンチウムを主体とし、各種の環境試料における核種濃度及び変動の傾向について検討した。

調査対象試料と核種

調査の対象試料は、河川水・河底土・表土・樹葉(杉)・野菜(白菜)及び大気ダストについて $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{90}Sr を主に調査し、一部の試料については ^{237}Np 、 ^{241}Am 濃度も調査した。

調査範囲は、大山、蒜山高原、人形峠、日本原高原とした。試料採取場所をFig1に示す。

分析手法

試料の採取および分析は科学技術庁のマニュアルに従って実施し、実作業は日本分析センターに分析を委託した。

調査結果

(1) プルトニウム濃度と変動

各試料中 $^{239+240}\text{Pu}$ 及び同時に検出された ^{238}Pu 濃度をTable1に示す。表土中の $^{239+240}\text{Pu}$ のレベルは0.17~8.2Bq/kg乾の範囲であり、文献等で報告²⁾されている太平洋側0.8Bq/kg程度や日本海側0.3Bq/kg程度と比較すると高いレベルである。しかし、高蓄積地域として有名な福井県奥越高原の値¹⁾12.3Bq/kg乾と比較するとレベル的にはその範囲内であることが確認された。なお、 ^{238}Pu が検出された試料は表土のみでその他試料では検出されなかった。また、地域別に比較してみると、日本原高原がやや内陸部にあり、他の3地区の結果よりやや低い傾向が見られた。

さらに、表土の深度分布測定を実施した。結果をTable2に示す。深度分布の結果では、表面に近い0~2.5cmと15~20cmの深い部分の濃度を比較すると、15cm以上の深度では表面付近の約1/5となっている。土壌中のプルトニウムは表層10cmの深度範囲までに80~90%が吸着されているとの報告³⁾があるが、この結果でも同様の結果が得られている。濃度変動は、プルトニ

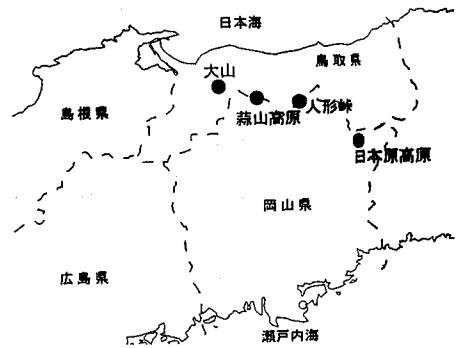


Fig1 Sampling point

Table1 Pultronium concentration

測定試料	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu
河川水 mBq/ℓ	ND~0.028	ND
河底土 Bq/kg乾	ND~0.27	ND
土壌 Bq/kg乾	0.17~8.2	ND~0.27
野菜 Bq/kg生	ND	ND
樹葉 Bq/kg生	ND~0.0036	ND
大気ダスト 期間中1回実施 Bq/cm ³	1.0×10^{-12}	ND

Table2 Depth distribution in soil of pultronium concentration

深度 表層からの距離 cm	$^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg乾	^{238}Pu Bq/kg乾
0 ~ 2.5	3.4	0.11
2.5 ~ 5.0	2.8	0.11
5.0 ~ 10	1.1	0.038
15 ~ 20	0.63	0.014

ウムの大気降下塵中濃度は年々減少していることは各種の文献で報告されているが、土壌中の濃度に関してはその変動傾向は確認されなかった。これは深度分布からも推測されるように土壌中のプルトニウムが表層に留まる期間がかなり長く物理的半減期とともに土壌表層部での実効的半減期が長いためと思われる。

(2)ストロンチウム濃度と変動

^{90}Sr は人形峠周辺の環境試料について分析を実施した。各試料中の ^{90}Sr 濃度をTable3に示す。河川水では比較的安定した1.9~7.5mBq/ℓの濃度が検出されているが科学技術庁が実施している全国フォールアウト調査⁴⁾の昭和54年~平成5年までの源水及び淡水の測定結果ではND~13mBq/ℓの範囲が報告されており人形峠周辺もその範囲にあるといえる。河川水中濃度の経年変動は、測定を開始した昭和56年度より徐々に減少傾向を示している。これは ^{90}Sr も大気中での核実験に由来するものと考えられ、昭和55年より大気圏中での核実験が中止されたことにより半減期の比較的短い ^{90}Sr が減少傾向を示したものと考えられる。なお、土壌、野菜についても全国フォールアウト調査などの測定結果の範囲にあった。

Table3 Strontium concentration

測定試料	^{90}Sr
河川水	1.9 ~7.5 mBq/ℓ
河底土	ND ~4.8 Bq/kg乾
土 壌	2.3 ~31 Bq/kg乾
野 菜	0.07~1.3 Bq/kg生
樹 葉	8.6~120 Bq/kg生

まとめ

岡山・鳥取県の山岳地域のフォールアウト核種について調査してきたが、各環境試料中のそれぞれの濃度は、国内平均よりやや高いものの、これまで国内で観測された濃度範囲にあることが確認された。

フォールアウト核種は、降雨により多く沈着すると言われていたとともに、これらの核種が腐葉土に蓄積しやすいことを考慮すると、一般的に中国大陸からの偏西風を受ける日本海側の山岳地域は濃度が高くなることが示唆された。

引用文献

- 1)福井県環境放射能測定会議、原子力施設周辺のレベル調査, 原子力発電所周辺の環境放射能調査報告書, 昭和59年度年報~平成3年度年報
- 2)Y. YAMAMOTO et al, ^{241}Am and ^{239}Pu in Japanese Rice-field Surface Soil, J. Radiat. Res., 24, 237-249 (1983)
- 3)金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設研究概要年次報告1976.4~1986.3, 1986 他
- 4)環境放射能調査研究成果論文抄録集: 科学技術庁 他

Study on fall-out radioactiviteis in mountainous area

Takayuki ONO, Sadaaki FURUTA, Yuji NAKAJIMA

Ningyo-toge works, Power reactor and nuclear fuel development corporation

The level of radioactivity concentration from Fall-out in mountainous area measured from 1981 to 1994 is discussed. The detected fall-out pulutonium is high compare with the average in Japan due to the much precipitation in mountainous area, is the same level as that in similar area found in other reports.

(九大理、九大工) ○柿内秀樹・百島則幸・前田米藏・岡井富雄*

【はじめに】

松葉中のFWT(Free Water Tritium)とOBT(Organically Bound Tritium)濃度は、土壌表面に蓄積しているリター(枯れ葉)や、その下に位置するヒューマス(腐葉)では異なっていることが知られており、リターとヒューマスは生きている松葉と比べるとトリチウム濃度が高い。ここでは松葉の含有水に含まれるトリチウムをFWT、そして松葉の燃焼で得られた水に含まれるトリチウムをOBTと呼ぶことにする。植物は生育している周辺の水を利用することから環境中のトリチウムレベルを反映した有機物を作り出している。光合成過程では水素の同位体分別は起こらないことから、リターやヒューマスの高いトリチウム濃度は土壌表面に松葉が蓄積してから起こったものと考えられ、その原因として土壌微生物による大気中の水素とメタン(比放射能が環境水より3桁から4桁高い)の酸化が示唆されている。トリチウム濃度の増加に微生物の活動が寄与しているならば、微生物の活動を何らかの方法で抑制し比放射能の高い水の生成を押さえるとリターやヒューマスのトリチウム濃度は増加しないと考えられる。そのことを確かめるため、 γ 線照射あるいは薫蒸により微生物の繁殖を意図的に押さえた松葉と未処理の松葉のFWTとOBT濃度を測定した。今回はその途中経過を報告する。

【実験】

生きている松葉を1995年6月に福岡市近郊の新宮の海岸の松林で採取した。採取した松葉は網目の袋に400gずつ入れ1つの松葉サンプルとした。総数63個の松葉サンプルは、 γ 線照射で処理する群、薫蒸処理をする群、および未処理の3群に分け、九州大学構内の松林の林床に放置した。同時に林床に雨量計と温度計を設置し、日に1度モニターした。週に1度すべての松葉サンプルは回収し重量を測定した。そして γ 線照射処理群には457kGyの ^{60}Co γ 線照射を施した。薫蒸処理群はピレスロイド系薫蒸剤により3時間殺菌した。その後、これらのサンプルは未処理群の松葉サンプルとともに再び林床に放置した。そして2週間毎に、 γ 線照射処理群、薫蒸処理群、および未処理群の各群からそれぞれ3個の試料をFWTとOBT測定用として抜き取った。抜き取ったサンプルは、まず真空凍結乾燥法を用いて含有水を回収した。そして、乾燥したサンプルを燃焼して有機物に固定されたトリチウム(水素)を水として回収した。含有水と燃焼水は蒸留して精製をおこなった後、精製水50mlと乳化シンチレータ50mlをテフロンバイアル中で混合した後、そのトリチウム濃度を低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで測定した。トリチウム濃度は含有水及び燃焼水とも水1リッター中の濃度として求めた。

【結果と考察】

サンプルを林床に設置してからの経過時間に伴う各処理群の平均重量の変化と観測された雨量をFig.1に示す。時間が経過するにつれてどの処理群もほぼ似たような重量の増減を示している。重量の減少は松葉中の揮発しやすい成分の損失によるものと考え

られる。また、重量の増加はサンプル回収前2日以内に降雨があったときに起こっていることがFig.1より分かる。現時点ではγ線照射処理、薫蒸処理、および未処理の各群のOBT濃度は生きている松葉と比べて目立った変化は認められていないが、FWT濃度は減少している。林床に放置後のFWT濃度には若干の変動が見られた。多量の降雨の後には回収されたサンプルのFWT濃度は低い傾向を示した。これは降雨のトリチウム濃度の変動が松葉のFWT濃度に影響しているためと考えられる。しかしγ線照射処理、薫蒸処理、および未処理の各群のFWT濃度間に有意な差は今のところ見いだされていない。

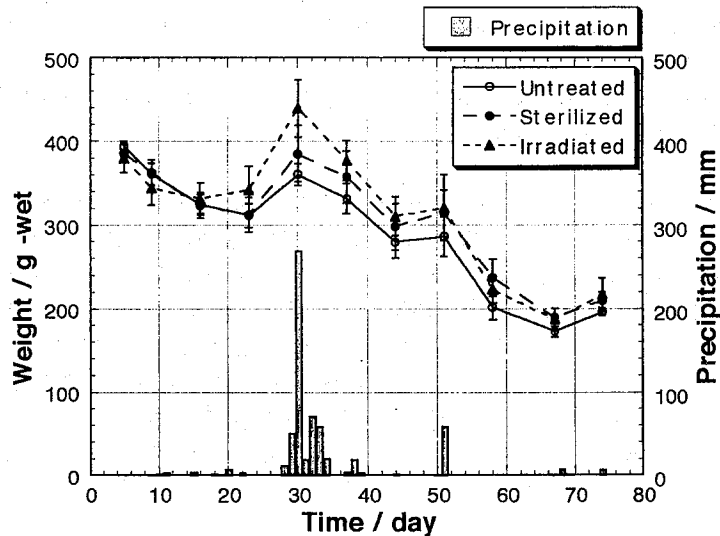


Fig. 1 Precipitation and mean weights of samples treated with different ways

TRITIUM CYCLE IN FOREST SOIL

Hideki KAKIUCHI, Noriyuki MOMOSHIMA, Yonezo MAEDA and Tomio OKAI*
 Faculty of Science, Kyusyu University, * Faculty of Engineering, Kyushu University

Microbial activity is supposed to be contributing to the elevation of tritium concentration in litter and underlying humus layers on forest floor. To examine the effect of microbial activity on tritium concentration, green pine needles irradiated with ^{60}Co gamma-ray, sterilized chemically, and untreated were placed on the floor of pine stand and the change of the tritium concentrations, free water tritium (FWT) and organically bound tritium (OBT), were measured by an LSC. Low FWT concentrations were observed on the samples collected for a few days after much precipitation, suggesting that the variation of tritium concentration in the rain was imposed on that of the pine needles.

【はじめに】

^{99}Tc はウランの核分裂により生成する長寿命放射性核種 (2.14×10^5 年) で、酸化的雰囲気では7価、還元的气氛では4価で存在するとされている。7価の ^{99}Tc はオキシ酸として挙動するため、吸着性に乏しく移動性に富み、また生物に取り込まれやすい。一方、4価の ^{99}Tc は土壌などと強く結合し移動しにくい。そのため ^{99}Tc の環境中での動態は、化学的な酸化還元雰囲気のみならず、生物が関与した複雑なものと考えられる。わが国でも本格的に再処理事業が開始されると、 ^{99}Tc は環境モニタリングが必要な放射性核種の一つになると考えられている。本研究はフォールアウト起源の ^{99}Tc の現在の環境レベルを把握することを目的として行った。

ここでは太平洋表面海水と森林腐葉中の ^{99}Tc の分析をICP-MSで行ったので報告する。また、従来の β 線測定法とICP-MSによる測定値の比較についても報告する。

【実験】

太平洋表面海水中の ^{99}Tc は東大白鳳丸のKH92-4 (1992年) の航海で採取した。船上にセットした大型バケツ (500リッター) に入れた海水を塩酸でpH3とし、塩化鉄を加え ($\text{Fe}^{3+} 100\text{mg/l}$)、ピロ亜硫酸カリウム (1g/l) を加え30分還元した。その後、水酸化ナトリウムでpH9とし ^{99}Tc を水酸化鉄に共沈させた。上澄みの海水を捨て、水酸化鉄の沈殿を塩酸で溶解し、再び新しい海水を入れ、ピロ亜硫酸カリウムを加えて還元を行ってから、上と同様に水酸化鉄を生成させ ^{99}Tc を共沈させた。この操作を繰り返し、多量の海水から ^{99}Tc を濃縮した。森林腐葉は福岡市郊外の松林と杉林で採取した。乾燥 (110°C)、灰化 (450°C) 後、 ^{99}Tc は次亜塩素酸ナトリウムで抽出した。海水試料及び腐葉試料の ^{99}Tc の分離は前回の討論会で報告した手法に従った。 ^{99}Tc の測定は横河製のICP-MS (PMS-2000) で検量線法で行った。また、分離精製した腐葉試料の ^{99}Tc フラクションの一部をガスフロー低バックグラウンドGMカウンター (ALOKA LBC-451) で測定した。

【結果と考察】

太平洋表面海水の ^{99}Tc 濃度を Fig. 1 に示す。Fig. 1 には福岡市の沿岸海水中の ^{99}Tc 濃度も一緒に示している。福岡市沿岸海水中の ^{99}Tc 濃度は $1.0 \sim 7.4 \mu\text{Bq/l}$ の範囲で、本邦沿岸海水の平均的な値は $1 \mu\text{Bq/l}$ だと考えられる。同じ海水について測定した ^{137}Cs 濃度から得られる $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の放射能比は、フォールアウトに予想される値に極めて近かった。太平洋表面海水の ^{99}Tc 濃度は日本から遠ざかるに従って減少している。最低は南緯40度付近でわが国の沿岸海水より一桁低い値であったが、オーストラリア近海はわが国の沿岸海水レベルであった。核実験のフォールアウトの緯度別蓄積量については ^{90}Sr について UNSCEAR に報告がなされているが、それによると放射能は北緯50度付近から赤道に向かって減少し、南半球では中緯度付近でわずかに山を示すことが知られている。今回の分析から ^{99}T 分布はフォールアウトの緯度別蓄積パターンに基本的に従っていることが確認された。

Table 1 に松林と杉林の分析結果を示す。ICP-MS と β 線測定の結果は良く一致している。同時に分析した ^{137}Cs の濃度から求められた放射能比は 1.2×10^{-3} と 1.3×10^{-3} であり、フォールアウトに期待される放射能比 2.8×10^{-4} より一桁高かった。このことは、海水中では ^{99}Tc と ^{137}Cs は同じように挙動しているが、陸圏の森林生態系では異なった挙動を取っていることを示唆している。

Table 1. Concentration of Tc-99 in litter/humus samples collected in the pine and the cedar forests

Method	Tc-99 ($\mu\text{Bq/g dry}$)	
	Pine forest	Cedar forest
ICP-MS	42.9 \pm 0.1	19.1 \pm 0.1
Beta-ray	40.2 \pm 1.5	13.0 \pm 1.2

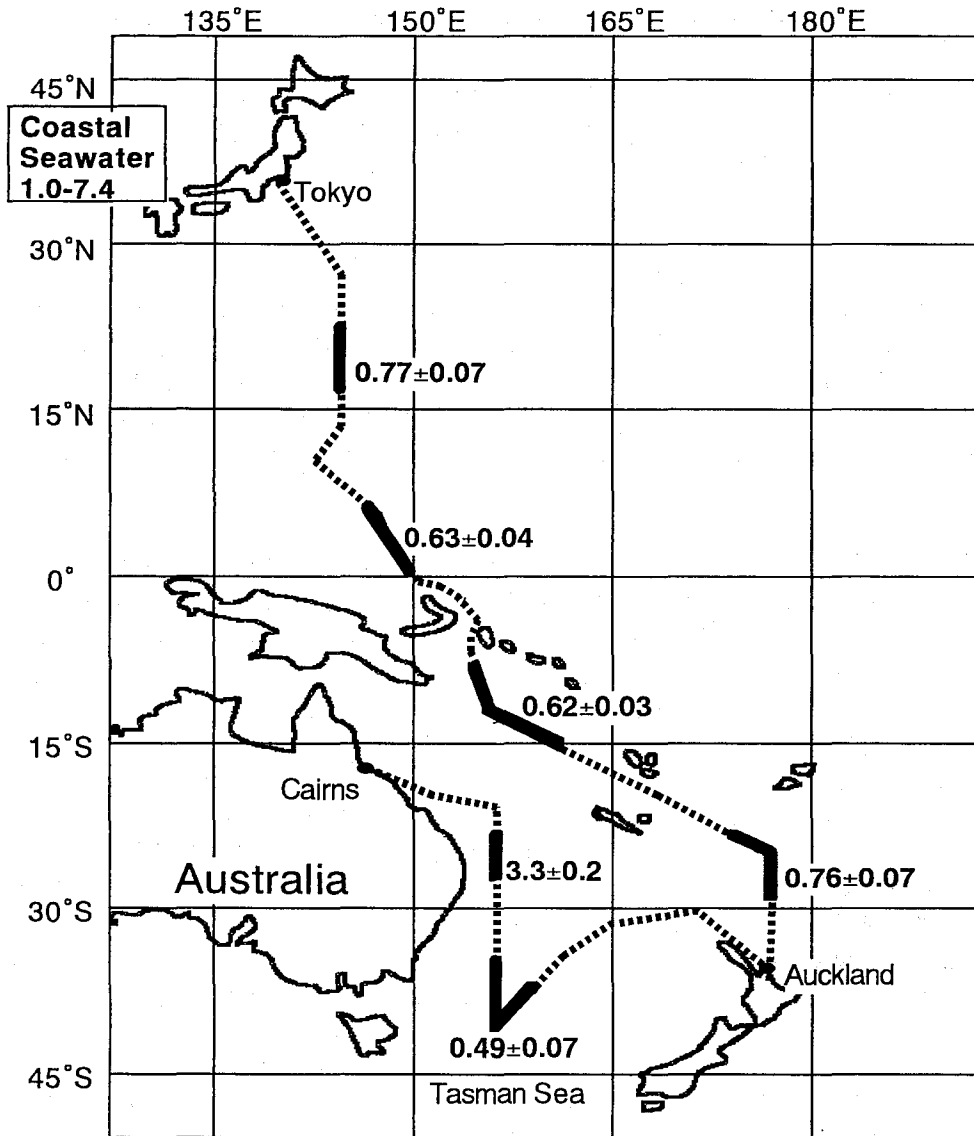


Fig. 1 Tc-99 concentrations in surface seawater. Counting error (1σ), μBq/l

Tc-99 CONCENTRATIONS IN SURFACE SEAWATER AND LITTER/HUMUS IN FOREST SOIL

Muhamad SAYAD, Noriyuki MOMOSHIMA, Hideki KAKIUCHI, Yonezo MAEDA, Faculty of Science, Kyushu University

Concentrations of Tc-99 were determined by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in surface seawater of the Pacific Ocean and the litter/humus samples collected in the pine and cedar forests. The concentrations of Tc-99 in seawater decrease from the coastal seawater in Japan to the surface seawater near equator, following the world-wide fallout-pattern. The Tc-99 in the forest soil were determined by ICP-MS and a conventional beta-ray counting gave consistent results. The activity ratio Tc-99/Cs-137 indicates that the behavior of these radionuclides is different between marine and terrestrial environments.

(九大理、九大RI*¹、九大院比較社文*²、九環協*³、台湾中原大*⁴)
 ○仁田純一、百島則幸、杉原真司*¹、前田米藏、進野 勇*²
 松岡信明*³、黄金旺*⁴

【はじめに】

放射性鉱物の北投石は1906年に岡本要八郎により台湾台北市の北投温泉で発見され、その後わが国の秋田県玉川温泉でも見つかリ、1952年には国の特別天然記念物に指定され今日に至っている。その組成はBaSO₄を成分とする重晶石と、PbSO₄を成分とする硫酸鉛鉱を両端成分とする固溶体の中間体で高濃度のラジウムとその娘核種が含まれているのが特徴的である。

本研究では、イメージングアナライザー及びGe半導体検出器による放射能の測定並びに、主要安定元素である鉛とバリウムの組成比の測定を行い、北投石の成長環境の様子について調べた。

【実験】

本研究に用いた北投石は台湾北投温泉で採取したものである。湧出した強酸性の温泉水(100°C)は小川を形成し流れているが、北投石は流れ出した温泉水が冷却された地点の川岸や川底の母岩(安山岩)に張り付くように生長していた。泉源から約300m下流の川幅約4mの地点に生長した北投石を母岩を含めて採取した。採取した北投石は、流れの中にあつたもの(以下北投石inと省略)と流れの外にあつたもの(以下北投石outと省略)の2つである。また、温泉水の組成を調べるため泉源で温泉水を採取した。

採取した試料のうち北投石out(母岩を含めた大きさ:15×8×3cm)は表面に対して垂直に、約2~3cmの幅で6つの部分に切断し、母岩を含めた北投石の生長面を切り出した。切断面の放射能強度をイメージングアナライザー(BAS-2000)で測定した。放射能強度が高い北投石の部分に分取し、粉末X線回折の測定を行った。そして試料はヨウ化水素酸で分解し、主成分であるバリウムと鉛及び他の微量元素をICP発光分析で定量した。

北投石inと北投石outについてGe半導体検出器でγ線測定を行った。温泉水はバリウムと鉛キャリアを加え、硫酸塩の沈殿を生成させ、その沈殿の放射能をGe半導体検出器で測定した。

【結果と考察】

イメージングアナライザーにより求めた表面から各深さの放射能の強度分布はFig.1に示す。ここで縦軸は1mm²当たりの放射能強度、横軸は表面からの距離を表している。放射能が高い部分は表面から4~5mmの間であることから、北投石は4~5mm生長しているがわかる。表面からの距離がマイナスの部分で放射能が北投石部分の半分ほどあるように見えるのは、北投石から斜めに出てイメージングプレートにあつた放射能(主にβ線)のかぶりによるものと考えられる。

Vegard則によるとBaSO₄とPbSO₄の固溶体の北投石は、それぞれ純粋な重晶石の格子定数と硫酸鉛鉱の格子定数の中間の値を取り、その値はモル比に依存する。粉末X線回折より得られた格子定数からBa/Pbのモル比を求めたところ1.9であつた。一方、ICP発光分析で得られたBa/Pbの組成比は1.6であつた。この北投石はバリウムをより多く含んだ固溶体であることが明らかになった。

Ge半導体検出器の測定結果は、ウラン系列の²²⁶Raとトリウム系列の²²⁸Raが含まれていることを示している。²²⁶Raとその娘核種の²¹⁴Biおよび²²⁸Raとその娘核種の²²⁸Acから求めた²²⁶Raと²²⁸Raの

放射能比をTable.1に示す。北投石in、北投石out及び温泉水の放射能比は大きく違っていた。温泉水ではトリウム系列の方がウラン系列より多いが、北投石inと北投石outでは逆にウラン系列の方が多くなっている。ラジウムが北投石に取り込まれるとき同位体分別は起こらないので、ラジウムは北投石に温泉水の比で取り込まれると考えられる。北投石に温泉水の比で取り込まれた後は ^{226}Ra と ^{228}Ra の半減期の違いにより放射能比は変化してくる。例えば、6.7年前に取り込まれた部分では ^{228}Ra が半減しているのので比は2倍になっている。得られた放射能比は全成長期間の平均値である。よって北投石inと北投石outは温泉水より相対的にウラン系列が多くなる。北投石が流れの外にでると成長はとまり ^{228}Ra の半減期が短いのため放射能比は大きくなっていく。したがって ^{226}Ra と ^{228}Ra の放射能比は外に出ている時間に依存するようになる。すなわち水の外に出ている時間が長いほど放射能比は高くなっている。これから北投石inと北投石outの放射能比の違いは説明できるであろう。

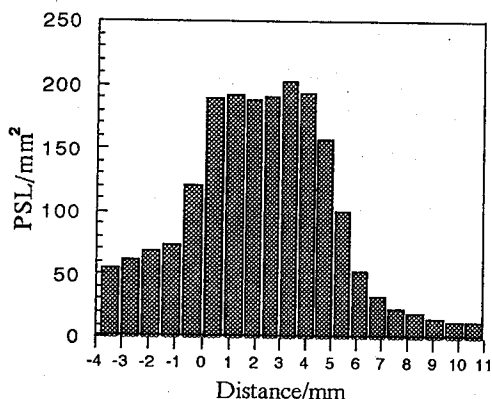


Fig. 1. The distribution of radioactivity along the growing direction of Hokutolite.

Table.1 activity ratio of $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$

sample	$^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$
温泉水	0.038
北投石 in	5.8
北投石 out	36

RADIOACTIVITY AND CHEMICAL COMPOSITION IN HOKUTOLITE FROM HOKUTO HOT SPRING, TAIWAN.

Junichi NITA, Noriyuki MOMOSHIMA, Sirji SUGIHARA^{1*}, Yonezo MAEDA, Isamu SHINNO^{2*}, Nobuaki MATSUOKA^{3*}, Chin Wang HUANG^{4*}, Faculty of Science, Kyushu University, ^{1*}Radioisotope Center, Kyushu University, ^{2*}Graduate School of social and cultural studies, Kyushu University, ^{3*}Kyushu Evaluation Association, ^{4*}Chung Yuan Christian University

Distribution of radioactivity in Hokutolite from Hokuto hot spring, Taiwan was measured with an imaging analyzer. The high intensity part of Hokutolite in radioactivity was subjected to X-ray diffraction analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry in order to estimate the ratio of Ba/Pb. The activity ratio of $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ in Hokutolite and hot spring water were determined with a Ge detector.

(九大理・九大農*¹・九大RIセ*²) ○馬場智子・井倉洋二*¹・
杉原真司・大崎進*²・前田米藏

【緒言】

大気中に放出された放射性核種は降水やエアロゾルを主な媒体として移動し、雨や重力の作用により地表へ到達する。草地や森林などの植生地帯においては、降下した核種が一旦葉面に捕捉された後、雨や風、落葉などの作用により除去されて地表に達する。また、地表に到達した核種は、時間の経過とともに土壌深部へと浸透していくが、その移動はイオン交換反応を考慮した移流-拡散方程式によって記述でき、核種の移動速度は、土壌の物理的性質（空隙率、含水比、有機物含量、比表面積など）に左右されると考えられる。本研究では、森林内での放射性核種の挙動に着目し、森林土壌、リター（落葉枝）、全降下物（降水+自然降下物）を試料として用いて、核実験によって生成し、主に1960年代前半に地表に降下した人工放射性核種¹³⁷Cs（半減期30.17年）および宇宙線生成核種であり、恒常的に大気から供給される⁷Be（53.3日）の森林内での蓄積と移動の様子を明らかにした。また、連続抽出法を用いて、土壌中における¹³⁷Csの物理化学的形態を明らかにし、¹³⁷Csの土壌への吸着（結合）状態について考察を行った。

【実験】

試料は九州大学農学部附属福岡演習林内で採集した。森林土壌は直径5cm、長さ約25cmの円柱状コアとして採取した。また、連続抽出分析用として、コア以外の土壌を35cm四方の面積で深さ2cmごとに地表面から6cmまでを採集した。この土壌表層のリターも採集した。全降下物は月間の降下物を面積約0.5m²の水盤を用いて採集した。

土壌試料は110°Cで乾燥させた後、2.0mm以上の小石や植物を取り除いた。リターは110°Cで乾燥させた後、電気炉中450°Cで灰化した。全降下物は蒸発乾固させた。それぞれの試料についてGe半導体検出器を用いて約24時間γ線測定を行い、放射能濃度を求めた。また、γ線測定後の土壌試料について、図1のスキームに従い、連続抽出分析を行った。

【結果と考察】

各試料のγ線測定結果は次のとおりである。森林土壌中の¹³⁷Cs濃度の深度分布は、

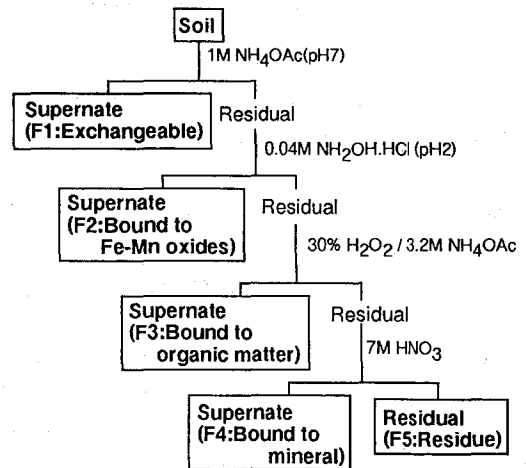


Fig. 1. Experimental scheme for sequential extraction

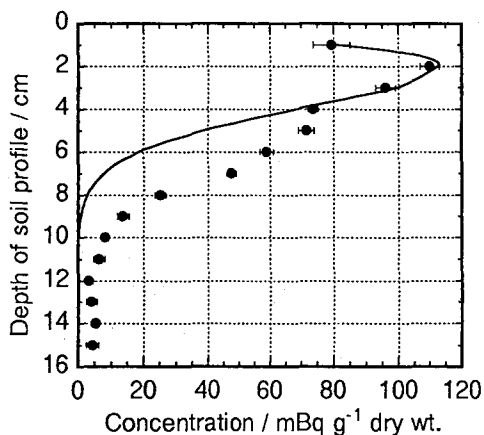


Fig. 2. Vertical distribution of ^{137}Cs in the forest soil

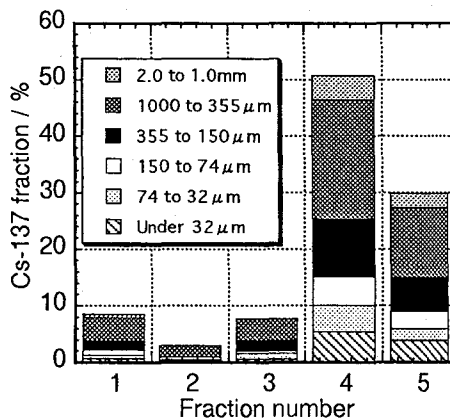


Fig. 3. Distribution of ^{137}Cs activity in sequential extractions of the forest soil

表層付近で一旦ピークを示した後、深さ方向にほぼ連続的に減少し、一時期に地表に降下した ^{137}Cs が壊変を伴いながら時間の経過とともに土壌深部へと浸透していることを表す典型的な深度分布となった(図2)。土壌表層には地表に降下した ^{137}Cs の大部分が蓄積されており、 ^{137}Cs 濃度の深度分布と土壌中の有機物含量の分布とに相関があることが示唆された。また、得られた ^{137}Cs 濃度の深度分布を壊変を考慮した移流-分散方程式により見積ると、土壌層上部の高濃度領域では一致したが、それより深い低濃度領域では一致せず、高濃度領域と低濃度領域では異なる機構により土壌物質との相互作用が行われていることが推測された。そこで、深度別および粒径別に連続抽出法を行い、 ^{137}Cs を物理化学的形態別に抽出、定量した結果を図3に示した。図3より土壌中の ^{137}Cs の物理化学的形態は地表面からの深さや土壌粒子の粒径によらず同じ分布をしていることがわかる。すなわち、 ^{137}Cs は粘土のような細かい粒子に付着しており、これらの ^{137}Cs を含んだ無機物が有機物によって結び付けられてより大きな粒子を構成して土壌表層にとどまっているために、土壌表層に大部分の ^{137}Cs が蓄積していると考えられる。このほか、 ^7Be の森林内での挙動についてもあわせて議論する。

ACCUMULATION AND MIGRATION OF RADIOACTIVE DEPOSITION IN A FOREST

Tomoko BABA, Youji INOKURA^{*1}, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI^{*2}, Yonezo MAEDA

Faculty of Science, Kyushu University, ^{*1}Faculty of Agriculture, Kyushu University,

^{*2}Radioisotope Center, Kyushu University

Migration behaviour of radionuclides ^{137}Cs and ^7Be in a forest transferred from atmosphere with aerosol was surveyed. These radionuclides were measured in litter (Japanese cypress), forest soil and dry and wet depositions by gamma-ray spectrometry and the migration rates of these radionuclides in a forest were estimated from the distribution of the activity concentration. In particular, the migration rate of ^{137}Cs in soil and the speciation obtained by sequential extraction method were discussed.

(宮城県原子力セ・東北大院理*・東北文化学園**) ○石川陽一・小川武・嵯峨京時・森 泰明・関根 勉*・吉原賢二**

はじめに 近年、成層圏からの ^{137}Cs や ^{90}Sr または ^{239}Pu などの長半減期フォールアウト核種の降下量は極めて少なくなっている。そのため、降下物として観測される放射性核種のうちのかなりの割合が、いったん地表付近に落下・蓄積していたものが風等の作用により再浮遊を起こしたものであらうと考えられる。再浮遊の程度は降下物採取容器の設置位置及びその周辺の局地的環境の違いによりかなり異なるものと推定される¹⁾。本研究では、宮城県内の環境の異なる幾つかの地点の地表及びビル屋上で降下物を採取して、 ^{137}Cs の局地的再浮遊について検討した。

方法 月間降下物では多数地点での試料採取が困難であるので、本研究では8ヶ月間の積算降下物を女川町内と仙台市内の計10ヶ所で採取した。Fig. 1に試料の採取場所を示す。地点1-3はそれぞれ女川町内の宮城県原子力センター構内の地表、1階屋上及び2階屋上である。地点4は女川町内の浄水場構内の地表である。一方、地点5-8は仙台市内の5階建てビルのそれぞれ地表、1階屋上、2階屋上及び5階屋上である。また、地点9は仙台市中心部にある18階建てビル屋上である。地点10は仙台市内の浄水場構内の地表で、北側には学校のグラウンドがある。試料の採取には1カ所につき市販の内径38 cmのポリエチレン製円筒形容器を2個ずつ用いた。片方の容器は上方を開放したまま設置して降水と塵の両方を採取した。もう片方の容器には、10 cmの隙間を空けて降水を遮断するカバーを上部に取り付け、主に風によって運ばれてくる塵を効果的に採取した。なお、地点2と地点8では月間降下物(降水と塵)も採取した。試料水は1 mm目のフルイでゴミ等を除去後電熱器と乾燥機で蒸発乾固し、Ge半導体検出器で放射能を測定した。核種については、 ^{137}Cs のほかに天然の ^{210}Pb と ^{40}K についても着目し、参考とした。

結果及び考察 Fig. 2は1994年11月初めから翌年の7月初めまでの8ヶ月間の積算降下物試料のうち、降水遮断カバーを取り付けた場合の測定結果を示す。 ^{137}Cs のほか、 ^{210}Pb 、 ^{40}K 及び試料の乾燥重量の値も示してある。値は便宜上単位面積当たり規格化してある。これらの値は、降水起源以外の、主に風によって周

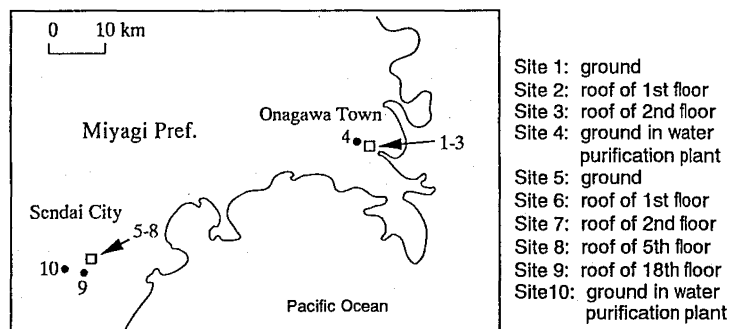


Fig.1 Sampling location of cumulative fallout.

圃から巻き上げられて容器に採取された量を示している。乾燥重量は地点10で著しく多く、恐らく北側のグラウンドからの土壌粒子の舞い上がりが多かったためと考えられる。地点8(ビル5階屋上の南端)の ^{137}Cs と ^{210}Pb の値は乾燥重量がそれほど多くない割には顕著に高く、このことはこれらの核種の濃度の高い塵の舞い上がりが多いことを示している。

Fig. 3は地点8で採取された月間降下物中の ^{137}Cs の値を、降水がなくかつ強い北西季節風(最大風速 $>15\text{m/s}$)が吹いた月間日数と比較したものである。両者はよく似たパターンで変動している。このこと及びFig. 2の結果から、地点8における高い ^{137}Cs の値の原因は、冬期から春期にかけての乾燥期に、強い北西季節風によってビル屋上の放射能濃度の高い塵が再浮遊を起こしたためと推定される。

以上のことから、降下物の観測においては、場所によってはかなり局所的な再浮遊の影響を強く受ける場合のあることが明らかとなった。

1) 石川陽一ほか, 第37回放射化学討論会講演予稿集, p. 284 (1993).

Local Resuspension of Fallout-Derived ^{137}Cs

Yoichi ISHIKAWA, Takeshi OGAWA, Kyoji SAGA, Yasuaki MORI, Tsutomu SEKINE* and Kenji YOSHIHARA**

Environ. Radioactivity Res. Inst. Miyagi
Graduate School of Science, Tohoku University*
Tohoku Culture School**

Local resuspension of fallout-derived ^{137}Cs was studied at 10 sites in Miyagi Prefecture, Japan, under different environmental conditions. Remarkable resuspension of ^{137}Cs from the building roof was observed at Site 8 in Sendai City. This is probably caused by northwest monsoon under dry weather conditions in winter-spring season at the Pacific coast of Honshu Island of Japan.

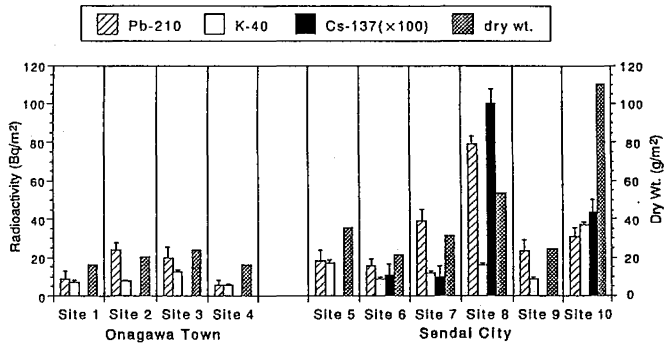


Fig.2 Radioactivity and dry weight of cumulative fallout samples during early November 1994 to early July 1995, collected using cylindrical tank with a rainproof cover (error bar shows 1σ of counting error).

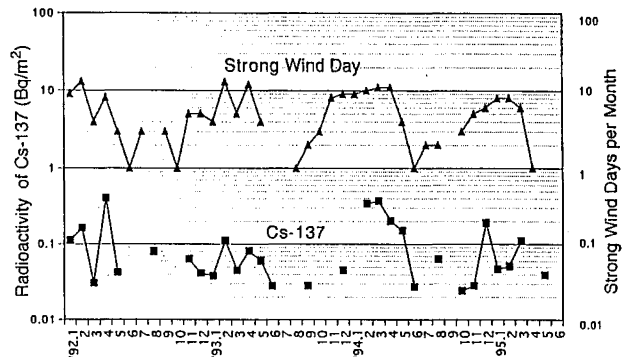


Fig.3 Comparison between radioactivity of Cs-137 in monthly fallout on the building roof of 5th floor (Site 8) and frequency of strong northwest wind days (maximum wind speed $>15\text{m/s}$) without rainfall per month.

