

**一般講演(10月2日)**



## 機能性スピン転移鉄(II)錯体の構築とその物性

(九大院理<sup>1</sup>, 熊大院理<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>) 速水真也<sup>1</sup>, 弾正原和俊<sup>1</sup>, 宮崎総司<sup>1</sup>,  
重吉勇二<sup>1</sup>, 小川芳弘<sup>2</sup>, 松本尚英<sup>2</sup>, 井上克也<sup>3</sup>, 前田米蔵<sup>1</sup>

<序論> 光スイッチング分子は、その光応答性の機能において興味深い物質である。ここで得られた光スイッチング分子は、有機配位子を有した金属錯体であるため非常に化学修飾しやすく、さらに熱や加工に対して安定性に優れている。そのため、それらを薄膜や液晶あるいは単結晶などに加工して、機能性材料として用いることができる。

<結果と考察> 光誘起スピン転移化合物を光スイッチングとして用いると、光照射により金属イオンの電子状態が変化する。例えば鉄(II)化合物においては  $S=0 \leftrightarrow S=2$ 、鉄(III)化合物においては  $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$ 、コバルト(II)化合物においては  $S=1/2 \leftrightarrow S=3/2$  というようにスピン状態すなわち不対電子数の数が増える。これらの電子状態の変化に応じて、非線形光学効果の特性の変化を期待することができる。図1にキラル源を導入した鉄(II)スピン転移化合物  $[\text{Fe}(\text{R})_2(\text{NCS})_2]$  の構造およびその LIESST 挙動を示している。50 K 以下の温度領域で LIESST 現象を観測することができる。この化合物の CD および MCD スペクトルを測定し、この鉄(II)スピン転移化合物はキラルな化合物であることを確かめた。したがって二次非線形光学効果の発現が可能であり、光スイッチングによる非線形光学効果のスイッチングを行うことができるものと考えられる。

また液晶としては、光スイッチング分子に液晶材料を修飾するだけで容易に構築することが出来る。一次元化合物などは、ディスコチック液晶なども構築することが可能であり、光制御や電場制御など非常に興味深い物性を出現できると考えられる。この鉄(II)化合物  $[\text{Fe}(\text{3C16})_2(\text{NCS})_2]$  はスピン転移挙動を示し、60 K 以下の温度領域で LIESST 挙動を示した(図2)。またこの磁気挙動からも分かるように、350 K に磁気異常が観測された。この温度は DSC から求めた液晶相転移温度に相当することが分かった。また暗視野における光学模様の観測、さらに粉末 XRD の測定から液晶相転移後、ハローピークが観測され、この鉄(II)錯体が液晶相に転移する化合物であることを確かめた。したがって、この化合物は温度によるスピン転移、光によるスピン転移そして温度による液晶相転移を兼ね備えた最初の開発例である。

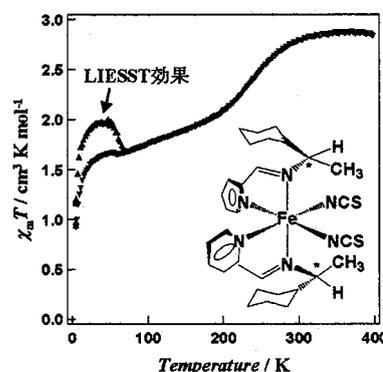


図1 鉄(II)化合物  $[\text{Fe}(\text{R})_2(\text{NCS})_2]$  の構造と光スイッチング特性。

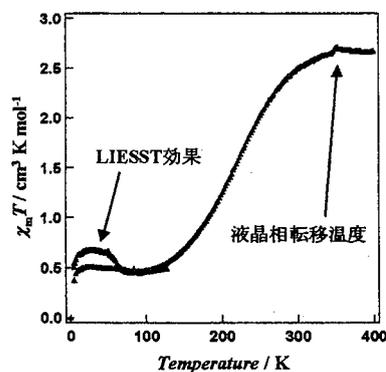


図2 鉄(II)液晶化合物  $[\text{Fe}(\text{3C16})_2(\text{NCS})_2]$  の磁気特性および光スイッチング特性。

“Constructions and Physical Properties of Functional Spin Transition Iron(II) Compounds”

HAYAMI, S., DANJOBARA, K., MIYAZAKI, S., SHIGEYOSHI, Y., OGAWA, Y., MATSUMOTO, N., INOUE, K., MAEDA, Y.

## Fe(III)LIESST 化合物の光磁気特性

九大院理 分子研<sup>†</sup> 川原貴佳、速水真也、井上克也<sup>†</sup>、前田米蔵

《緒言》 温度、圧力などによって、低スピン状態、高スピン状態間が可逆的に転移するような現象を、スピנקロスオーバー現象という。また、スピנקロスオーバー化合物に、低温において光を照射することにより、低スピン状態から準安定高スピン状態へ転移する現象を LIESST 現象という。このような LIESST 化合物は、鉄(II)化合物において多く報告されているが、Fe(III)化合物では報告例は少ない。これは、準安定状態に励起されてもすぐにトンネリングにより元の低スピン状態に戻るためと考えられているが、詳細な議論はなされていない。そこで、鉄(III)LIESST 化合物である  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$  に注目し、カウンターイオンの効果、置換基の効果について研究した。そして  $T_{1/2}$  vs.  $T_c(\text{LIESST})$  の相関を明らかにし、鉄(III)LIESST 挙動のメカニズムの解明を目的としている。また、 $T_c(\text{LIESST})$  は光照射によって準安定高スピン状態に励起され、その後熱緩和により元の低スピン状態に 50% 戻ったときの温度である。

《実験》  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{BF}_4$  (1),  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  (2) を合成し、磁化率、X 線構造解析、元素分析、メスバウアースペクトルなどにより同定した。LIESST 実験は、光源にキセノンランプを用い、5 K で 550 nm の光を 2 時間照射し、その後磁化率、メスバウアースペクトルの測定を行った。

《考察》 錯体 1, 2 はメスバウアースペクトル、磁化率の測定からスピנקロスオーバー現象を示した。錯体 1 は、高スピン状態では  $I.S. = 0.38 \text{ mm/s}$ ,  $Q.S. = 1.14 \text{ mm/s}$  で、低スピン状態では  $I.S. = 0.09 \text{ mm/s}$ ,  $Q.S. = 3.09 \text{ mm/s}$  であった。また 5 K で 550 nm の光を照射し、磁化率の測定から LIESST 現象を示した。錯体 1, 2 は、それぞれ  $T_{1/2} = 189 \text{ K}$ ,  $T_{1/2} = 289 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{LIESST}) = 115 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{LIESST}) = 60 \text{ K}$  であった。

横軸に  $T_{1/2}$ 、縦軸に  $T_c(\text{LIESST})$  をとって、相関関係をプロットすると反比例の直線が描け、 $T_c(\text{LIESST}) = T_0 - 0.6T_{1/2}$  であった。Y 切片の値  $T_0$  は  $T_{1/2}$  が 0 のときの  $T_c(\text{LIESST})$  の値で、226 であった。この  $T_0$  は協同効果と関係があると考えており、この一連の化合物では強い協同効果が働いていると考えられる。

本発表では、錯体 1, 2 のメスバウアースペクトルによる LIESST 実験の結果、置換基の LIESST 実験の結果、 $T_{1/2}$  vs.  $T_c(\text{LIESST})$  の相関についての詳細な検討を行う予定である。

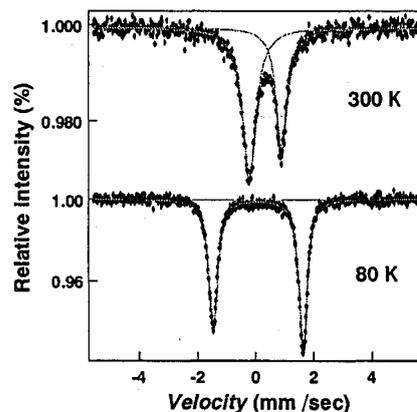


Fig. 1. Mössbauer spectrum for  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{BF}_4$  at 300 K and 80 K

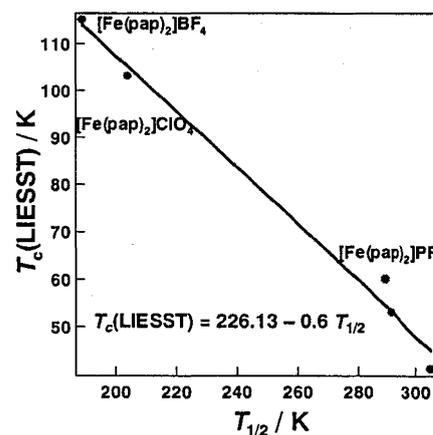


Fig. 2.  $T_{1/2}$  vs.  $T_c(\text{LIESST})$  plots

Photo Magnetic Properties of Some Iron(III) LIESST Compounds  
KAWAHARA, T., HAYAMI, S., INOUE, K., MAEDA, Y.

(広大 N-BARD<sup>1</sup>, 広大院理<sup>2</sup>) ○中島 覚<sup>1</sup>, 浅田頼崇<sup>2</sup>,  
山本晶子<sup>2</sup>, 奥田 勉<sup>2</sup>

【はじめに】近年、集積型錯体の研究が活発に行われている。4,4'-ビピリジン(bpy)と NCS<sup>-</sup>を用いると集積型錯体内で bpy が直接架橋すると同時に水分子が配位し、その水分子と bpy が水素結合により架橋した構造を取る。またこの錯体は温度上昇に伴い、段階的に水分子、bpy が脱離し、この錯体の空孔の大きさが変化する点で興味深い。さらに集積の仕方によりスピントロースオーバー現象を示す可能性がある。本研究では、架橋配位子として 4,4'-ビピリジン(bpy)、ピラジン(pra)、*trans*-1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン(tpv)を用い、アニオンとして NCS<sup>-</sup>、NCSe<sup>-</sup>を用い、その錯体の構造変化をメスバウアー分光法で追跡するとともに、一連のメスバウアーパラメータを比較検討した。

【実験】拡散法により単結晶を得、構造解析を行った。包接分子、配位子の脱離は TG により追跡した。それぞれの構造のメスバウアースペクトルを測定した。

【結果と考察】代表的なメスバウアーパラメータを表に示す。全て、IS 値は 1mm s<sup>-1</sup> 付近であり、典型的な二価高スピンであることを示し、スピントロースオーバー現象は観測されなかった。

bpy 錯体において構造変化をメスバウアースペクトルにより追跡した。合成した錯体(1a)は FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 構造を反映して大きな QS 値を持つ。水を脱離することにより FeN<sub>6</sub> 構造となり QS 値が減少する(1a')。さらに、bpy を一つ脱離することにより QS 値が増加した(1a'')。これは NCS<sup>-</sup>で架橋することにより FeN<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 構造となったためである。合成した pra 錯体(2a)は 1a' と同じ構造であり、類似の QS 値を与えた。この場合も pra を一つ脱離することにより QS 値が増加した(2a')。

tpv 錯体では二種類の結晶が得られた。構造解析の結果それぞれ新規な構造であった。一方は FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 構造(3a-1)であり、他方は FeN<sub>6</sub> 構造(3a-2)であった。この構造を反映して、QS 値は前者では大きく、後者では小さかった。3a-1 も水を脱離することにより FeN<sub>6</sub> 構造(3a-1')となり、QS 値の減少が観測された。

NCS 錯体と NCSe 錯体を比較した。水を配位した NCS 錯体(1a, 3a-1)では NCSe 錯体(1b, 3b-1)に比べて小さな QS 値を与えるのに対し、水を配位していない NCS 錯体(1a', 2a)では NCSe 錯体(1b', 2b)と同程度の QS 値を与えた。

Table <sup>57</sup>Fe Mössbauer parameters at 78 K

Sample	IS <sup>a</sup> /mm s <sup>-1</sup>	QS/mm s <sup>-1</sup>
1a	1.18	3.33
1a'	1.14	2.47
1a''	1.09	2.98
1b	1.22	3.52
1b'	1.18	2.37
2a	1.12	2.65
2a'	1.13	2.70
2b	1.15	2.69
3a-1	1.24	3.19
3a-1'	1.17	2.52
3b-1	1.25	3.38
3a-2	1.14	2.66

<sup>a</sup>Relative to iron foil.

## Variable temperature Mössbauer spectroscopic studies on mixed-valence iron dicarboxylic acid complexes.

(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan Univ.) O.D. Afroj, M. Katada.

### Introduction:

In a continuation of our study to prepare oxo-centered trinuclear mixed-valence iron dicarboxylic acid complexes with general formula  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CRCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mixed-valence iron glutarate and iron succinate have been prepared and studied by variable temperature Mössbauer spectroscopy. Previously we reported that non-solvated iron malonate complex<sup>1</sup> showed a temperature independent trapped valence state of iron and other three solvated complexes iron fumarate<sup>1</sup>, iron mesaconate and iron isophthalate showed temperature dependent trapped to detrapped valence state of iron from low temperature to room temperature. The valence delocalization processes of these complexes were not associated with phase transitions which were reported for many similar monocarboxylate complexes. In this study trapped to detrapped valence state of high spin Fe(III) and high spin Fe(II) were occurred from liquid nitrogen temperature to room temperature on variable temperature Mössbauer spectroscopic measurements for both glutarate and succinate complexes.

### Experimental:

**Iron glutarate:** Fe powder (0.08 mol) was dissolved in aqueous glutaric acid (0.04 mol) solution under nitrogen atmosphere with heat at about 60°C for 6 hrs. Unreacted Fe powder was separated by filtration under N<sub>2</sub> and the clear solution was allowed for slow evaporation in a vacuum desiccator. After about one week black complex were collected from the upper layer and immediately used for Mössbauer spectroscopic measurement.

**Iron succinate:** To an aqueous succinic acid solution (0.02 mol in 40 ml water) NaHCO<sub>3</sub> (0.04 mol) was dissolved by slow addition. The solution was heated for 1 hr at 45°C. The pH of the solution was about 7.9. Then the pH was adjusted to 5.4 by adding excess succinic acid to the solution. N<sub>2</sub> gas was passed through the solution for 30 mins and then deoxygenated aqueous FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O soln (0.02 mol) was added to that solution. Clear light green soln was kept in a desiccator for slow evaporation. After about two months blackish brown complex were collected from the upper layer.

### Results and discussion:

Temperature dependent valence delocalization were occurred for both iron glutarate and iron succinate complexes on variable temperature Mössbauer spectroscopic studies. Two distinct doublets correspond to high spin Fe(III) and high spin Fe(II) were observed specifying the slower electron transfer rate then the Mössbauer time scale (10<sup>-7</sup> s) at liquid N<sub>2</sub> temperature for both the complexes. Spectral line shapes were changed with increasing temperature indicating the existence of relaxation effect associated with the increased intramolecular electron transfer rate in the complexes.

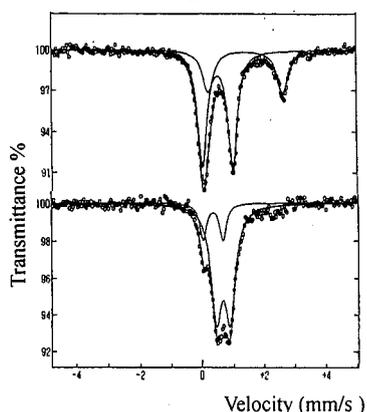


Fig.2 Mössbauer spectra of iron succinate

At room temperature iron glutarate still showed a relaxation spectrum. Iron succinate complex showed an averaged doublet at room temperature with small Fe(III) impurity observed as a shoulder in the spectrum. TG-DTA measurements suggested the presence of solvated water molecules in the complexes.

### References:

- 1) D. Afroj, M. Katada, J. Radioanal. Nucl. Chem., **255**, 407(2003).

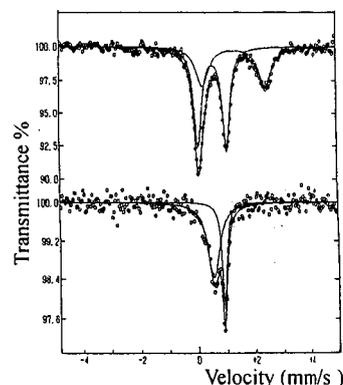


Fig.1 Mössbauer spectra of iron glutarate

イミダゾール/イミダゾレート架橋構造を持つ二次元鉄錯体のスピントロクロオーバー挙動

(産総研) ○飯島誠一郎、水谷文雄

(熊本大理) 生田有一、大出水 誠、松本尚英

(岡山大理) 砂月幸成、太田弘道、小島正明

【はじめに】三脚型配位子  $H_3L^{Me}$  (右図) を用いることにより、イミダゾール/イミダゾレート架橋構造を持つ二次元鉄錯体  $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{II}L^{Me}]X$  および  $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{III}L^{Me}]X_2$  を合成することができる<sup>1,2)</sup>。この二つのタイプの錯体のスピントロクロオーバー挙動について、 $^{57}Fe$  メスバウアー分光法を用いて検討した。

【結果と考察】  $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{II}L^{Me}]X$  ( $X^- = NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ) のメスバウアースペクトルには、LS (低スピン)- $Fe^{II}$  および HS (高スピン)- $Fe^{II}$  に相当する一種類ずつのダブルレットが認められた。 $X^- = PF_6^-$  の場合について、面積強度から求めた全  $Fe^{II}$  中の HS の割合を図 1 に示した。HS の割合 = 50% となる辺りにプラトーを有する 2 段階の温度プロフィールを与える。2 つの  $Fe^{II}$  サイトは、LS, HS のいずれの状態でも、異性体シフト、四極分裂が相互にほぼ一致するためにスペクトル上で区別できないが、スピン転移温度は異なるためにこのような形状になると考えられる。 $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{III}L^{Me}](NO_3)_2$  のスペクトルには、4.2 K で LS- $Fe^{II}$ , HS- $Fe^{II}$  および LS- $Fe^{III}$  の成分が認められる。120 K まで昇温すると  $Fe^{II}$  サイトはほぼ HS 成分のみとなった。次いで、 $Fe^{III}$  サイトの

吸収線が非対称性を伴いながらブロードニングし、かつ見かけの四極分裂が次第に小さくなる現象が認められた (図 2)。 $Fe^{III}$  サイトでは、“速いスピン状態交換”が起きているものと考えられる。

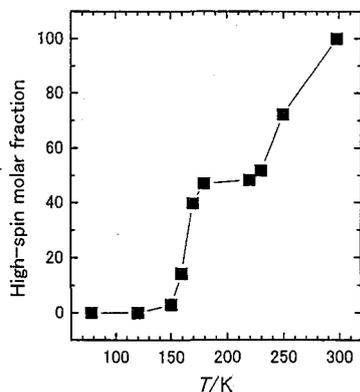


図 1  $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{II}L^{Me}]PF_6$  における HS の割合

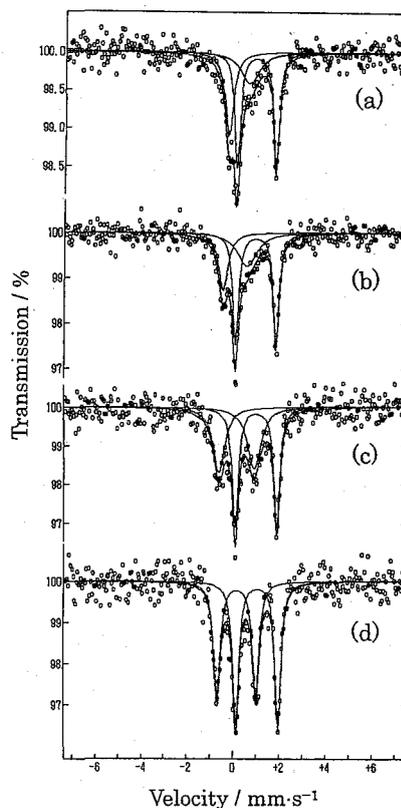
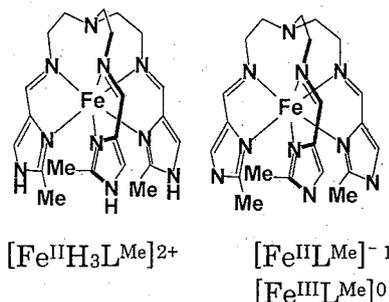


図 2  $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{III}L^{Me}](NO_3)_2$  のメスバウアースペクトル  
(a) 298, (b) 250, (c) 170, (d) 120 K

1) 砂月他、第 52 回錯体化学討論会、1e-B04 (2002)。 2) 山田他、第 53 回錯体化学討論会 (2003)。

Spin-Crossover Behavior of 2-D Iron Complexes with Imidazole-Imidazolate Bridges  
IJJIMA, S., MIZUTANI, F., IKUTA, Y., OIEMIZU, M., MATSUMOTO, N.,  
SUNATSUKI, Y., OHTA, H., KOJIMA, M

## 尾小屋地下実験室 Ge 検出器のバックグラウンド成分

(金沢大学自然計測応用研究センター, LLRL) ○浜島靖典, 小村和久

極低バックグラウンド (BG) 測定を目指し, 1995 年から稼動している旧尾小屋鉱山トンネル内の地下測定室 (水深換算 270m) では, 環境中性子による多数の誘導放射性核種の発見, JCO 臨界事故の環境影響の規模と範囲の評価, 中性子誘導放射性核種の極微弱残留放射能からの中性子束評価など, 通常しゃへいの測定器では不可能な研究を行ってきた。現在, 計 10 台の高分解能・高効率・極低 BG の Ge 検出器が稼動している。ここでは各 Ge 検出器の BG の現状について報告し, BG 特性 (性能) 相互比較のための規格化方法の提案, BG 成分について検討する。

## 1. 尾小屋地下実験室の Ge 検出器と BG

Table 1. Specifications and Performances of Ge Detectors in Ogoya Underground Lab.

Ge	type	Rel.Eff(%) and size	BG(cpm)	BG (cpd/kgGe)	BG (cpd/cm <sup>2</sup> Ge)
I	planar	28cm <sup>2</sup> x 2cm(18.2%, 56 cm <sup>3</sup> )	0.48	2286	7.54
J	planar	38cm <sup>2</sup> x 3cm(34%, 113cm <sup>3</sup> )	0.57	1333	5.74
K	Planar	38cm <sup>2</sup> x 3cm(34%, 113cm <sup>3</sup> )	0.52	1216	5.24
L	Planar	28cm <sup>2</sup> x 2cm(18.2%, 56 cm <sup>3</sup> )	0.57	2714	9.78
X	well(2.1cm φ x6cm)	73%(7.4 φ x8.0cm, 311cm <sup>3</sup> )	1.60	1359	8.43
Y	well(2.1cm φ x6cm)	70%(7.4 φ x8.0cm, 314cm <sup>3</sup> )	1.75	1501	9.22
C	well(1.0cm φ x4cm)	37%(6.1 φ x5.6cm, 151cm <sup>3</sup> )	0.82	1450	7.13
W	well(2.1cm φ x6cm)	65%(7.5 φ x8.0cm, 344cm <sup>3</sup> )	1.20	930	6.21
Z	well(1.6cm φ x6.2cm)	52%(6.8 φ x7.0cm, 231cm <sup>3</sup> )	(2.0)	(2309)	(13.1)
U	coaxial	93%(7.9 φ x8.1cm, 379cm <sup>3</sup> )	1.12	788	5.41

表 1 に設置 Ge 検出器の仕様, 効率, 0.1~2.0MeV の BG を示す。形状は全て J 型である。Ge-C は CANBERRA, その他は Eurisys 製。検出器本体のエンドキャップやクライオスタートを低 BG 仕様にするこゝと, また, しゃへい体については Pb 材質の吟味及び構造の工夫により, X 線, 511keV 以外にピークのない BG が達成できた。

Ge 検出器 BG の相互比較では, 欧州グループが用いている Ge 質量規格化 (表 1 の右から 2 カラム目) は, 実際には同程度のしゃへいでも, 平板型 (大面積, 低体積) の値が悪くなる。異なる構造の BG 比較には, Ge 表面積規格化 (同最右カラム) が適しておりこの方法を提案する。

## 2. Ge 検出器の BG 成分

主な BG 成分は宇宙線 (CR) と思われるので, プラスチックシンチレータ (PS) を現状のしゃへい上部に設置 (Ge-K, U との距離 35cm, 36cm) して CR を検出し, 通常の BG への寄与を検討した。0.1~2.0MeV の寄与は Ge-K, Ge-U で 0.040, 0.084cpm であった。LLRL での CR の角度分布は  $\cos \theta \sim \cos^2 \theta$  の中間の天頂角分布であったので, 尾小屋でも CR 分布は  $\cos^2 \theta$  とし,  $2\pi$  検出したとすると, 表 1 の BG に対する CR 成分の寄与は, それぞれ 31%, 43% と予想される。残りの大部分は検出器自身の BG と思われる。さらに, PS の厚み, 尾小屋での角度分布の検討を行っている。

この PS を LLRL の Ge に応用し CR を  $2\pi$  検出したとすると, BG の 97% が除去できる結果となり, 一般の地上設置 Ge の BG を 10cpm 以下にすることが期待できる。

Background components of Ge detectors in Ogoya Underground laboratory  
HAMAJIMA, Y. and KOMURA, K.

## 大気中の放射性核種の高分解能同時測定

(金沢大学自然研 LLRL) 小村和久, ムグンタ・マニカンダン N., 山口芳香

(名古屋大学大学院工学研究科) 飯田孝夫, 森泉 純

(金沢大学自然科学研究科) COE グループ

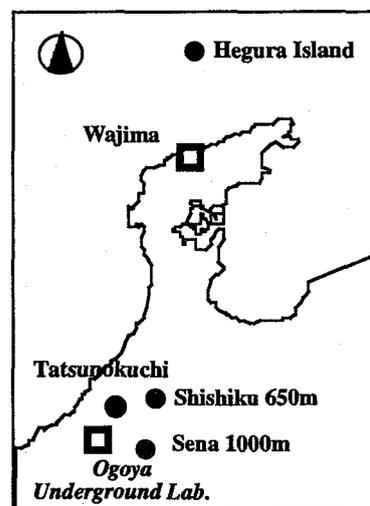
大気中の放射性核種は大気および大気中の環境汚染物質の水平および上下方向への移行を解明する有効なトレーサーとして利用することができる。解析には複数地点で高い時間分解能での同時観測を行い、風向、風速、降雨などの気象データを考慮することが必要である。本研究では Rn-222、Pb-210、Po-210 及び Be-7 を対象として最短 1 時間間隔での測定を試み、これらの濃度変化と気象条件との相関について基礎データを収集した。

Rn-222 は静電捕集型ラドンカウンターおよび市販のラドンモニターを用いて 1 時間間隔の自動測定を行った。一方、1-数時間のサンプリングでは検出困難な Pb-210 及び Be-7 は尾小屋地下測定室設置の極低バックグラウンド Ge 検出器を用いて定量した。Po-210 は銀板上に電着した後、Si 検出器による  $\alpha$  線測定を行った。

大気浮遊塵試料は研究室のある石川県辰口町を定常観測地点としてサンプリングを行い、同時測定のための対象地点として能登半島輪島沖 50km に位置する舢倉島を選んだ。舢倉島(下図)は面積 1.02km<sup>2</sup>、最高地点の海拔がわずか 12m のバードウオッチングで知られている小島で、約 80 人が年間を通じて生活している。大気汚源としてはディーゼル油使用の 300KW の発電所と数 10 隻の小型漁船が主なもので、業務用以外の自動車しかない。このために、舢倉島に由来するラドン及び公害物質の寄与は極めて少ないと推定され、大陸及び本土に起因する環境変動(汚染)を鋭敏に反映する理想的なモニタリング地点と考えられる。解析に必要な気象データは当施設屋上で石川県保健環境センターが実施している観測データ及び舢倉島灯台で観測している風向、風速観測データ(能登航路標識事務所提供)を利用した。マンパワーの制約のために、辰口では 1 日、舢倉島では 1 日から 1 週間間隔で通常のサンプリングを行い、舢倉島に渡った機会には 2 時間間隔で辰口と同時サンプリングを行うこととした。このほか放射性核種の濃度変化が急激におこると考えられる台風接近あるいは前線通過時は 1-2 時間間隔でサンプリングを行った。

舢倉島との同時観測は開始したばかりでありデータの蓄積が少ないが、いくつかの興味ある結果が出つつある。今回の発表では台風の接近時、前線の通過に伴う Pb-210 及び Be-7 濃度の短時間変動、舢倉島と辰口での同時観測の予備的な結果を紹介する。舢倉島その他、右図に示す獅子吼高原(海拔 650m)の瀬女スキー場(海拔 1000m)と辰口での同時観測を計画しており、今後の観測体制の構築についても触れる。

High Resolution Simultaneous Measurements of Airborne Radionuclides. KOMURA, K., MANIKANDAN N., YAMAGUCHI, Y. IIDA, T., MORIIZUMI, J. and COE Members



六ヶ所村沖合海域における堆積物中放射性核種濃度  
 (日本海洋科学振興財団) ○小藤久毅、賀佐信一、釜本真琴、森将志、  
 中山智治、西澤慶介、久慈智幸、伊勢田賢一、島茂樹、河村日佐男

【はじめに】青森県六ヶ所村では核燃料再処理施設の建設が進められている。六ヶ所村沖合海域は親潮・黒潮・津軽暖水が混ざり合う複雑な海況を呈しており、当財団では当該海域における海水及び物質循環挙動を把握するための調査を継続して行っている。今回は、本海域における堆積環境および海水-堆積物間の物質移動の指標としての、堆積物中の人工及び天然放射性核種濃度及び蓄積量の分布について報告する。なお、本研究は青森県からの受託事業「六ヶ所村沖合海洋放射能等調査」の成果の一部である。

【サンプリング及び測定法】堆積物は、1999、2000年は重力式柱状採泥器、2001、2002年はボックスコア採泥器でコア試料を採取した。各試料中の $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ を $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより、 $^{90}\text{Sr}$ 及び $^{239+240}\text{Pu}$ を化学分離精製後にそれぞれ $\beta$ 線測定及び $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより求めた。

【結果と考察】1999～2002年に採取したコア試料中の $^{239+240}\text{Pu}$ 及び $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ インベントリーを下図に示す。岸寄りの2地点(水深887及び677m)で特に高い値を示し、 $^{239+240}\text{Pu}$ は六ヶ所村及び八戸市の陸上でのインベントリー(それぞれ120及び103  $\text{Bq}/\text{m}^2$ )<sup>1)</sup>に対して約2倍の値を示していた。これら地点では堆積速度も大きく、海域の他地点または陸域からの粒子に伴う供給が示唆される。岸寄り2点を除いた水深1000～1500mの地点においては、インベントリーと水深との相関は見られないが、津軽暖水の出口に近い、海域の北側で高く南側で低いという傾向が見られた。

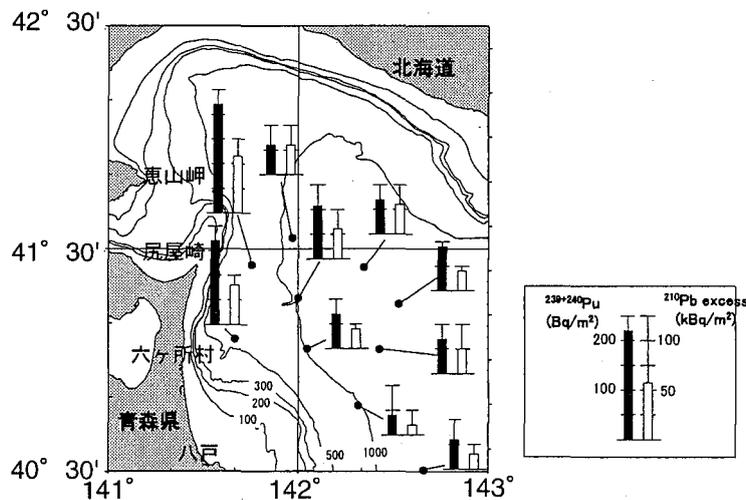


図1 堆積物中の $^{239+240}\text{Pu}$ および $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ インベントリー分布

【参考文献】1) 大塚良仁ほか、第46回放射化学討論会(2002)

Radionuclide concentrations in marine sediments off Rokkasho

KOFUJI, H., GASA, S., KAMAMOTO, M., MORI, M., NAKAYAMA, T., NISHIZAWA, K.,  
 KUJI, T., ISEDA, K., SHIMA, S., KAWAMURA, H.

## 保障措置環境試料分析技術開発の現状

(原研) 臼田重和, 渡部和男, 桜井聡, 間柄正明, 江坂文孝, 河野信昭, 高橋正人, 齋藤陽子, 江坂木の実, 宮本ユタカ, 伊奈川潤, 安田健一郎, 李致圭, 軍司秀穂, 黒沢節身, 井口一成, 小野寺貴史, 福山裕康, 市村誠次, 鈴木大輔, 今井淳, 柴剣宇, Doan Thi Mo

## 【はじめに】

IAEAは、1990年代初頭のイラクや北朝鮮における核疑惑を契機に、未申告原子力活動を検知するための手法として環境試料分析法の導入を1995年の理事会で決定した。これは、原子力関連施設の内部及び周辺から採取した環境試料に含まれる極微量核物質の同位体比を主に測定することにより、未申告活動の痕跡を探知する新たな保障措置手法である。

これに対応するため、原研では2001年6月にクリーンルーム施設「高度環境分析研究棟(CLEAR)」を完成させるとともに、国からの委託により、保障措置環境試料に含まれる核物質の極微量分析技術の開発を進めている。すでに基本技術は確立され、原研は2003年1月にIAEAのネットワーク分析所としての分析能力が認定された。本発表では、最近得られた成果を中心に、分析技術開発の現状を報告する。

## 【分析技術の概要と最近の成果】

保障措置環境試料分析では、現在は主にスワイプ(拭き取り)試料中の極微量ウランやプルトニウムなどの同位体比を測定する。分析方法としては、バルク分析とパーティクル分析に大別される。

バルク分析では、スワイプ試料を灰化し酸で溶解したのち、陰イオン交換法でウランとプルトニウムを単離し、ICP-MSなどの質量分析計と $\alpha$ 線などの放射線測定装置を用いて、試料中の平均値としての同位体比や核種濃度を求める。より微量な分析を実現するために、現在までにウランのプロセスブランクをpgオーダーまで下げることができた。しかし、IAEAが用いている綿製スワイプ材(Texwipe 304)にはngオーダーの天然ウランが含まれているので、この1/50から1/100のウラン含量の新スワイプ材の検討も行っている。バルク分析は、パーティクル分析より高感度であるので、核物質が極微量であるときに有効である。

パーティクル分析では、スワイプ材に付着した核物質粒子を見つけ出し、それら粒子一個一個の同位体比を測定する。そのため、過去の原子力活動も検知できる可能性があり、保障措置上特に有効な手法である。原研では、ウランを含む粒子を対象に、インパクトタイプの粒子捕集法と全反射蛍光X線分析装置でスクリーニングする方法を開発し、粒径1 $\mu$ m程度以上の粒子について、二次イオン質量分析計(SIMS)による分析法を確立した。1 $\mu$ m以下の粒子については、独自のフィッシュントラック(FT)-表面電離質量分析(TIMs)法を開発している。さらに、まだ確立されていない核物質の質量標準粒子状試料の調製に挑戦している。

極微量分析では、自然界に存在する分析妨害物質の混入を防ぐことが、分析の信頼性確保に不可欠であるので、分析作業はCLEARで行っている。一方、保障措置環境試料には、ホットセル施設から採取した試料もあり、原研ではNUCEF(Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility)でバルク分析と類似した分析技術の開発を進めている。

## 【今後の計画】

現在、IAEAからの試料を分析するために、IAEAとの契約を交渉中である。今後はIAEAネットワーク分析所として正式に試料分析を実施し、原子力の平和利用と国際貢献の一翼を担う。また、IAEAと並行して採取した国内試料の分析も行う。さらに、マイナーアクチノイドや核分裂生成物も分析対象とし、より高度な技術開発を進める。また、包括的核実験禁止条約(CTBT)検証のための分析や宇宙・地球・環境科学研究など、他分野への応用も図る。

## Present Status of Development in Analytical Techniques for Safeguards Environmental Samples

USUDA,S., WATANABE,K., SAKURAI,S., MAGARA,M., ESAKA,F., KOHNO,N., TAKAHASHI,M., SAITO,Y., ESAKA,T.K., MIYAMOTO,Y., INAGAWA,J., YASUDA,K., LEE,C.G., GUNJI,H., KUROSAWA,S., IGUCHI,K., ONODERA,T., FUKUYAMA,H., ICHIMURA,S., SUZUKI,D., IMAI,J., CHAI,J.Y., DOAN,T.M. (JAERI)

フィッシュントラック-表面電離質量分析法の  
保障措置環境試料への応用

(原研東海) ○江坂木の実, 江坂文孝, 伊奈川潤, 小野寺貴史,  
井口一成, 李致圭, 桜井聡, 臼田重和, 渡部和男

【はじめに】

IAEA は保障措置強化策の一環として保障措置環境試料分析法を導入した。これは、原子力関連施設内で拭き取りにより採取した試料(スワイプ試料)中に含まれるウラン等の極微量核物質の同位体比を調べることにより、未申告の原子力活動がないことを検認するものである。現在、スワイプ試料中の個々の粒子の分析のために、主として二次イオン質量分析(SIMS)法が用いられている。この SIMS 法は簡便であるが、粒径 1 ミクロン未満の粒子の分析は困難である。本研究では、SIMS 法よりも高感度な分析法の開発を目的として、フィッシュントラック(FT)-表面電離質量分析(TIMS)法の応用について検討を行った。

【実験】

ウラン同位体標準物質 NBS U350 の粒子( $U_3O_8$ )をスワイプ材に付着させ、模擬スワイプ試料とした。スワイプ試料中の粒子を吸引法によりポリカーボネートフィルター(アドバンテック社製、孔径  $0.2\mu m$ )上に回収した。そのフィルターを有機溶剤で溶解して再固化することにより、フィルター上に捕集した粒子をポリカーボネートフィルム中に取り込んだ。調製したフィルムを日本原子力研究所の原子炉(JRR-4)により熱中性子照射(フルエンス:  $9 \times 10^{14}/cm^2$ )した。その後、核分裂片によるトラックを明瞭にするため、 $55^\circ C$ の 6M NaOH 溶液中にて 8 分間エッチングを行い、これを純水で濯いで乾燥させ、デジタルマイクロスコープ(キーエンス社製 VH-8000)により観察した。個々のウラン粒子の同位体比は TIMS (Thermo Finnigan 製 TRITON)を用いて測定した。

【結果と考察】

図 1 に示すように、 $^{235}U$  の核分裂片によるフィッシュントラックをデジタルマイクロスコープにより明瞭に観察することができた。検出されたウラン粒子を含むフィルムを窒素レーザー(波長:  $337.1nm$ )により  $50\mu m$  角に切り出した。そのフィルム片をタングステン針を用いて 1 片ずつピックアップしてレニウムフィラメント上に固定し、TIMS 測定を行った。同位体比分析の結果を図 2 に示す。測定値は認証値とほぼ一致しており、本法の有効性が示された。しかしながら、本法は煩雑であるため、粒径の比較的大きな粒子は SIMS 法で分析することが望ましい。従って、粒径の小さな粒子のみを選択的に回収する方法についても検討しており、将来的には SIMS 法と FT-TIMS 法の特徴を生かした効果的なパーティクル分析の確立を目指す。

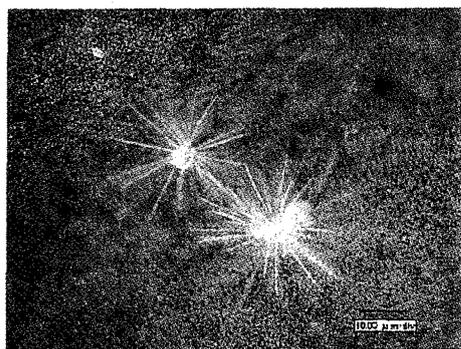


図 1 ウラン粒子によるフィッシュントラックのデジタルマイクロスコープ写真

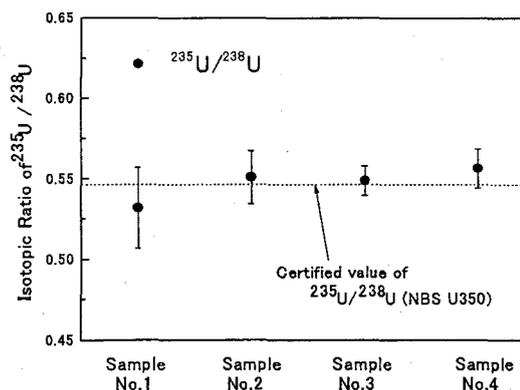


図 2 ウラン粒子の TIMS による同位体比測定結果

Application of FT-TIMS method to environmental sample analysis for safeguards

ESAKA, T.K., ESAKA, F., INAGAWA, J., ONODERA, T., IGUCHI, K., LEE, C.G.,  
SAKURAI, S., USUDA, S., WATANABE, K.

## 松山周辺域で採取した魚類における有機態フッ素(EOF) の機器中性子放射化分析

(愛媛大学農学部) ○河野公栄、中津 尊、脇本忠明

### 1. はじめに

今日、多種類の有機フッ素化合物が製造・使用され、それらによる環境汚染が懸念される。有機フッ素化合物は、フッ素と炭素との共有結合の結合エネルギーが他のハロゲン元素(塩素、臭素)に比べ比較的強く環境中で極めて安定で難分解性で、しかも生物に及ぼす毒性影響も大きいことが考えられる。実際、欧米の研究者による有機フッ素化合物に関する検討の結果、強い生物蓄積性と毒性影響が明らかにされている。現在、有機フッ素化合物の環境汚染研究はその緒についたところで、今後、世界的に有機フッ素化合物の地圏、水圏及び生物圏での動態研究が進展することが予想される。

そこで本研究では、多種類の有機フッ素化合物を有機態フッ素(Extractable organo-fluorine: EOF)として、いわゆる有機溶媒に抽出される画分に含まれる有機フッ素化合物を総体としてフッ素分析を行う機器中性子放射化分析法について検討し、実際の環境試料への適用を試みた。

### 2. 試料と方法

POPs (Persistent organic pollutants)と総称される化学的に安定で環境残留性を有する有機化合物 ダイオキシン類やDDTs等は、水圏生態系の生物である魚類体内の脂肪組織に比較的高濃度に蓄積することが知られている。そこで松山市内のため池で捕獲したオオクチバス (*Micropterus salmoides*)及び河口・沿岸海域で採取したボラ(*Mugil cephalus*)、及びマアジ (*Trachurus japonicus*)を試料としてジクロロメタンによるソックスレー抽出で得られた脂肪抽出物(0.21~0.97g)を放射化分析に供した。

中性子放射化分析は、日本原子力研究所・研究用原子炉 JRR-4を用い、ドライアイス冷却下、中性子束 $3.5 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>・秒で、30秒間照射し生成した放射性核種 <sup>20</sup>F (1633 keV)をγスペクトロメトリーにより計測した。

### 3. 結果と考察

自然界に存在する <sup>19</sup>Fから中性子照射によって生成する <sup>20</sup>Fは比較的短寿命(半減期11秒)であるため照射後直ちに計測する必要があるため、中性子照射後直ちにγ線スペクトロメトリーを行う分析条件を設定した。その結果、フッ素 81.2μgの半減期補正を行った照射直後のカウント数は 46376±4430であった。検量線は フッ素量40.23μg~160.92μgで直線性を示した。標準有機フッ素化合物としてperfluorobiphenyl のヘキサン溶液(フッ素量として61.29 μg)を調製し、放射化後、フッ化アンモニウム標準水溶液で測定(n=8)したところ理論値の95.7%(RSD 2.68%)で、偶然誤差、系統誤差ともに低い良好な値が得られた。本放射化条件で、環境試料として松山市周辺域で捕獲した淡水魚オオクチバス、ボラ、マアジのEOF分析を試みた。其の結果、いずれの試料からもEOFは検出されず検出限界以下(ND: <10μg/g 脂肪重)であった。なお <sup>20</sup>F(1633 keV)付近のγ線エネルギー領域に妨害ピークの存在は認められなかった。

Determination of Extractable Organofluorine (EOF) in Fish Samples from  
Matsuyama Using Instrumental Neutron Activation Analysis  
(KAWANO, M., NAKATSU, T., WAKIMOTO, T.)

## 人の足の爪の中のセレンの放射化分析

(筑波大学化学系) 関 李紀、薄井利英、松広岳司、大野智司

## &lt;はじめに&gt;

最近、セレンは人の健康に必要な元素であることが知られている。本研究では足の爪を用い、放射化分析により、セレンを定量する方法を検討した。

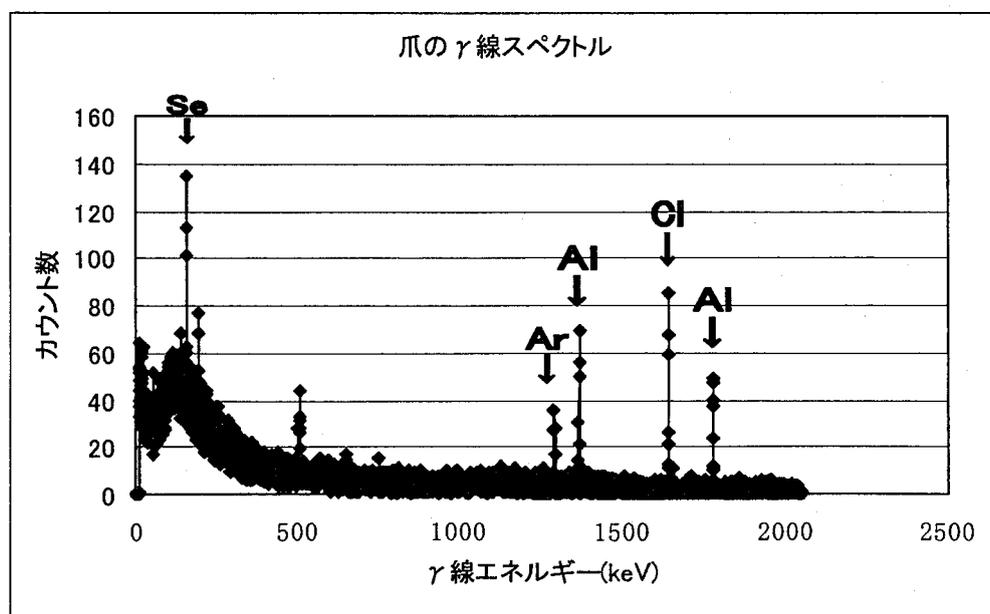
## &lt;研究方法&gt;

セレンの放射化分析は同位体比が9.37%の $^{76}\text{Se}(n, \gamma)^{77m}\text{Se}$ の反応で生成する $^{77m}\text{Se}$ (半減期17.363s)の161.9keVの $\gamma$ 線を測定することで行った。中性子照射は日本原子力研究所JRR-3の気送管(PN-3, 熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )で20秒照射し、8秒後に30秒間Ge検出器で測定した。照射した足の爪の $\gamma$ 線スペクトルの例を図に示した。図からわかるように、妨害となる核種はほとんど無く、非常に感度よく測定できることが分かった。これまでに得られた結果は足の爪の中のセレンは $1.14 \pm 0.14 \text{ppm}$ であった。

ほぼ同じシステムで測定されたミズーリ大学の結果<sup>1)</sup>とほぼ同程度であるが、この論文ではカナダの4都市において、地域差が観測され、また男女差や喫煙者、非喫煙者の差もあると報告されているが、本研究ではこれまでまだこのような明確な差は得られていない。

本研究は日本原子力研究所のJRR-3のクルーおよび東京大学原子力研究総合センター大学共同利用開放研のスタッフ、試料を提供して下さった多くの皆様の協力によって可能になったものです。ここに厚くお礼を申し上げます。

1) J. S. Morris, T. Rohan, C. L. Soskolne, M. Jain, T. L. Horsman, V. L. Spate, C. K. Baskett, M. M. Mason, T. A. Nichols, Selenium status and cancer mortality in subjects residing in four Canadian provinces, J. Radioanal. Nucl. Chem. 249, (2001) 421-427



Neutron activation analysis of Selenium in human toe nails

SEKI, Riki, USUI, Toshihide, MATSUHIRO Takeshi, OHNO, Satoshi (Department of Chemistry, University of Tsukuba)

INAA および PIXE 分析による亜鉛欠乏マウス臓器・組織中の  
微量元素濃度の定量

(静岡大・理) ○小木貴憲・梶田良行・衣川信之・大山拓也・  
野口基子・菅沼英夫・矢永誠人

【緒言】 亜鉛、鉄およびコバルトなどの生体内微量元素は、種々のタンパク質や酵素と結合し、様々な生理作用に重要な役割を果たす。また、異なる微量元素同士は生体内で複雑な相互作用を持つことがわかっている。しかし、生体内における微量元素の挙動や元素間の相互作用の詳細については不明な点が数多くあり、挙動や相互作用といった知見は様々な分野において重要となる。

放射線を利用した分析手法である機器中性子放射化分析法(INAA)および荷電粒子励起 X 線発光(PIXE)分析法は高感度で多元素を同時定量することができる。これらは、複数の微量元素が相互作用し合う生体試料の元素分析と解析には適した方法であると言える。

本研究では、様々な生化学的過程において重要な微量元素である亜鉛に着目し、マウスを“亜鉛欠乏”という特異的状态にて飼育することで、亜鉛を中心とした様々な微量元素の元素間相互作用や生体内挙動を解明することを目的としている。

【実験】 ICR 系雄マウス 7 週齢を購入し、1 週間の予備飼育の後 2 群に分けた。一方には亜鉛欠乏餌 (<1  $\mu\text{g Zn/g}$ ) とミリポア水を、もう一方には対照餌(30  $\mu\text{g Zn/g}$ ) とミリポア水を自由摂取により与え、一定期間飼育した後、次の操作 i あるいは ii を行なった。

操作 i 肝臓について、遠心分離による細胞分画を行い、非破壊細胞と、核・ミトコンドリア・ミクロソーム・リソソーム・サイトゾルの 5 画分に分離した。

操作 ii 肝臓サイトゾルについて、SDS-PAGE によりタンパク質を分離した。

操作 i で得た試料は、凍結乾燥し、秤量後、INAA の照射試料とした。熱中性子照射は、日本原子力研究所および京都大学原子炉実験所にて行なった。また、操作 ii に用いた泳動ゲルは、各バンド位置およびその近傍において切断し、サンプルホルダーに添付後、日本アイソトープ協会仁科記念アイソトープセンターにて PIXE 分析を行なった。

【結果・考察】 操作 i から得た肝臓細胞成分中の亜鉛濃度を Fig.1 に示す。当研究室の過去の研究では、全肝臓中の亜鉛濃度において、両群間に差は見られなかったものの、細胞成分中の亜鉛濃度を比較すると、細胞成分ごとに両群間で濃度差が生じている可能性が認められた。両群間のサイトゾル中における元素濃度の差には、可溶性タンパク質が関与していると考えている。

SDS-PAGE の結果から、各バンド位置を両群間で比較すると、亜鉛欠乏によるタンパク質の発生や消滅といった様子は確認できなかった。このことから、亜鉛欠乏下では、金属結合タンパク質中の金属元素の置換や、金属元素の遊離といった現象が起きていると考えられ、現在行なっている PIXE 分析の結果から考察する予定である。

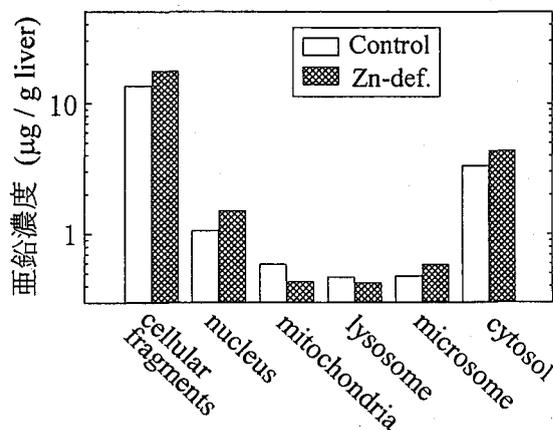


Fig. 1 肝臓 1 g あたりの亜鉛濃度

Determination of the concentrations of trace elements in organs and tissues of zinc-deficient mice by means of INAA and PIXE analysis

OGI, T., KAJITA, Y., KINUGAWA, N., OHYAMA, T., NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., YANAGA, M.

## 多重即発ガンマ線検出法を用いた米に含まれる Cd の分析

原研 藤 暢輔

現在、日本における米のカドミウムの限界濃度は 1.0ppm とされている。JECFA におけるカドミウムのリスク評価に基づき、1999 年に暫定的に週間許容容量 0.7ug/kg.bw が設定された。これを基に、コーデックス委員会の食品添加物・汚染物質部会において、0.2ppm をベースとした議論がなされている。

日本は火山地帯に存在し、また鉱山開発が積極的に行われてきたことから、土壌中のカドミウム濃度が高い傾向にあり、農産物のカドミウム濃度が比較的高くなる地域が偏在している。日本人の平均的なカドミウム摂取量は、20ppm とされているが、この内の約 50%が米からもたらされているため、米のカドミウム濃度に摂取量が大きく依存している。現在、主に用いられている原子吸光法や ICP-MS 法においては、その感度においては十分な精度を有するが、煩雑な化学分離が必要であるためその定量時間が数時間必要である。よって、現在の測定方法では、毎年供給される全ての米を検査し、カドミウム汚染米を取り除くことは困難である。米に含まれるカドミウム汚染米を例外なく取り除く為に、より迅速で高精度な定量法が望まれている。

米のカドミウム濃度を即発ガンマ線によって分析する場合、多量に含まれる H が妨害元素となる。Cd は主に 558 や 651keV の即発ガンマ線を放出するが、水素の即発ガンマ線は 2223keV と高いエネルギーを持つために、そのコンプトン成分によって覆われ、検出限界が引き下げられる。水素からの影響を取り除く方法の 1 つに灰化があるが、手間と時間がかかる上に、Cd 金属を含む化合物の多くが低い融点を持つために、過小評価してしまう恐れがある。H が中性子捕獲の際に 1 本しか即発ガンマ線を放出しないのに対し、Cd は 2 本以上の強い即発ガンマ線を同時に放出する。即発ガンマ線分析に多重ガンマ線検出法を適用することによって、同時に 1 本しかガンマ線を放出しない核からの影響を取り除くことができる。これにより米に含まれる H の影響を取り除き、Cd の定量限界を向上させることが可能である。本研究では、多重ガンマ線検出法による米に含まれる Cd の検出限界を求めた。

日本原子力研究所の 3 号炉 C-2 ラインにおいて、米に含まれる Cd の定量を多重ガンマ線検出法を用いた即発ガンマ線分析によって行った。測定は 2 台の HPGe 検出器を用いた。多重ガンマ線検出法による即発ガンマ線分析での米の Cd の測定限界を求める為に、標準 Cd 試料と米試料を用い、それぞれ 1 日程度の測定を行った。本研究の結果から絶対効率が 10%程度である検出器を用いた場合、10 分の測定で 0.05ppm 以下まで測定が可能であることが見積もられた。この検出器を用いれば、3 ヶ月で約 1 万 3 千の米試料が測定可能となり、より詳細で正確な汚染検査が可能になると期待される。

THE ANALYSIS OF CADMIUM-POLLUTED RICE BY USING MULTIPLE GAMMA-RAY  
DETECTING METHOD

TOH, Y., OSHIMA, M., HATSUKAWA, Y., KOIZUMI, M., OSA, A., KIMURA, A., JUN, G.

JRR-3M 即発  $\gamma$  線分析装置のパルス中性子ビーム化  
 -中性子スペクトル測定と即発及び壊変  $\gamma$  線の分別測定-  
 (原研東海)

○松江秀明、米沢伸四郎

現在、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の建設が進められており、近い将来、大強度のパルス中性子ビームが利用可能になる。即発  $\gamma$  線分析(PGA)においても、従来の定常ビームのみならず大強度のパルス中性子ビームの特性を積極的に利用した分析法の開発が望まれる。発表者らは、JRR-3MのPGA装置内に中性子ビームチョッパーを設置し、パルスビームによる分析法の検討に着手した。本発表では、このパルスビームを使用した、1)中性子飛行時間測定(TOF)による中性子スペクトルの測定、2)励起原子核の寿命の違いによる、即発  $\gamma$  線と壊変  $\gamma$  線の分別測定に関して紹介する。

**中性子スペクトル測定:** 中性子吸収材として  $Gd_2O_3$  を用いたチョッパーにより、ビームをパルス化し、飛行時間法(飛行距離 1.8 ~ 3.4 m)によって中性子スペクトルを測定した。**即発と壊変  $\gamma$  線の分別測定:** PGA装置の  $\gamma$  線測定系に中性子吸収材として  ${}^6LiF$  を用いたチョッパーを取り付け、スリットの開閉情報をトリガゲートとする同時及び逆同時測定モードによって分別測定をした。

冷及び熱中性子スペクトルの測定結果を図1に示す。それぞれ、中性子波長 0.45 及び 0.14 nm 付近にピーク中心が観察された。冷中性子スペクトルにおける0.45 nmの切込みは、上流に設置された装置のピログラファイト(熱分解黒鉛)モノクロメータによるものである。また、即発と壊変  $\gamma$  線の分別測定実験では、1) 即発  $\gamma$  線スペクトルからの壊変  $\gamma$  線成分の低減、2) 極短寿命核種の測定を目標として実験を行っている。図2にBの定量の際に妨害となる、 ${}^{24}Na$ (半減期 20 ms)の472 keV壊変  $\gamma$  線とBの分離例を示す。同時測定によりNaの妨害を取り除くことができ、また、逆同時測定によって、 ${}^{24}Na$ 壊変  $\gamma$  線のみを測定を行うことが出来た。

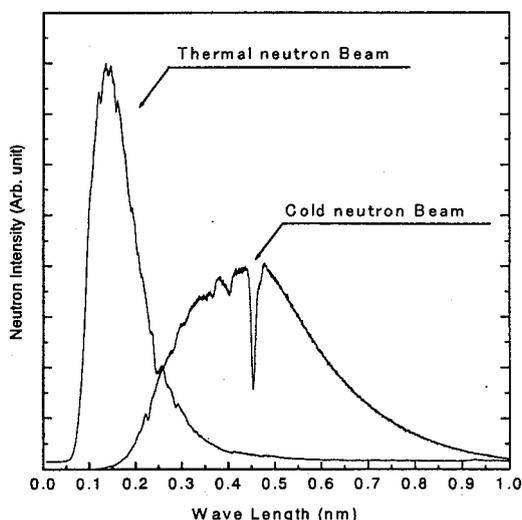


図1. 冷及び熱中性子ビームスペクトル

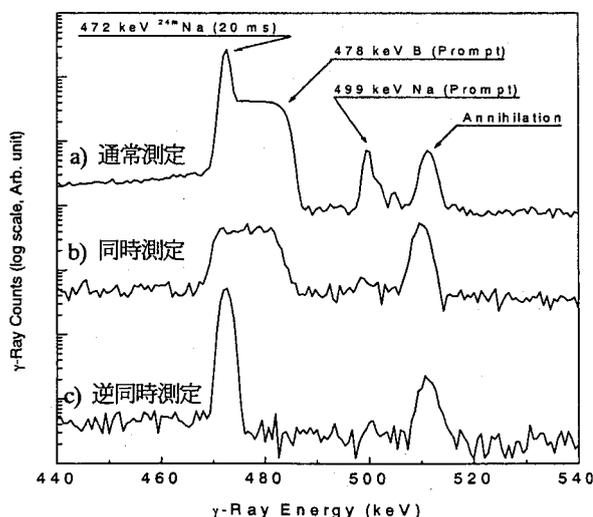


図2. B-Na 試料のPGA スペクトル

Utilization of pulsed neutron beams of JRR-3M: neutron spectrum measurement and discrete measurement of prompt and decay gamma rays  
 MATSUE, H., YONEZAWA, C.

### 気体充填型電磁石を用いた Cl-36AMS の開発と応用

(日大院総合基礎科学<sup>1</sup>, 高エネ研<sup>2</sup>, 日大文理<sup>3</sup>, 東大原セ<sup>4</sup>)  
 ○阿瀬貴博<sup>1</sup>, 藤村匡胤<sup>1</sup>, 野口真弓<sup>1</sup>, 松村宏<sup>2</sup>, 永井尚生<sup>3</sup>,  
 松崎浩之<sup>4</sup>

#### [はじめに]

<sup>36</sup>Cl(半減期 30 万年)は長半減期核種であり, 壊変時に放出する  $\beta$  線のエネルギーが低いため, AMS による測定が有効である。<sup>36</sup>Cl の AMS ではバックグラウンドを下げるために同重体 <sup>36</sup>S を抑制する必要がある。しかし東大原総センター-MALT に設置されているタンデム加速器は最大加速電圧が 5MV であり, <sup>36</sup>S を十分に弁別するだけのエネルギーを得ることはできない。そのため検出器の直前に気体充填型電磁石 (Gas Filled Magnet=GFM) を設置して, <sup>36</sup>Cl と <sup>36</sup>S を空間的に分離している。その結果, バックグラウンドは同位体比 (<sup>36</sup>Cl/Cl) で  $3 \times 10^{-15}$  程度に下がり, 検出効率等の問題から現在同位体比が  $10^{-13}$  の桁までは測定が可能になった。本研究では今後天然サンプルなどの同位体比の低い <sup>36</sup>Cl 試料を測定するにあたって, さらに精度や感度, 検出効率の向上が必要であるため, GFM を含めた検出器システムでのイオンの動きをモンテカルロによるシミュレーションを行い, 検出器システムの条件を再検討した。

#### [実験]

試料は AgCl の化学系で Al 製カソードコーンにプレスし, イオン源に装填する。ターミナル電圧は, 4.5MV で加速後の分析電磁石では <sup>36</sup>Cl<sup>+</sup> のイオンを選択した後, <sup>36</sup>S を分離するため GFM へ導かれる。一般に荷電粒子が気体の中を進むと, 気体を電離, 励起させながらエネルギーを失っていくと同時に, 荷電粒子の電荷も刻々と変化していき, エネルギーと Z に依存した荷電分布をとる。これに磁場をかける事で, 平衡電荷の違いから軌道半径に差が生じ, 180° 偏向させることで空間的に同重体を分離することができる。本実験では, GFM 内の気体に 2.0torr の N<sub>2</sub> ガスを使用している。Fig. 1 はこれらの条件でモンテカルロによるシミュレーション計算によって描いた <sup>36</sup>Cl と <sup>36</sup>S の GFM 内での軌道の様子である。外側が <sup>36</sup>S で内側が <sup>36</sup>Cl の軌道になる。

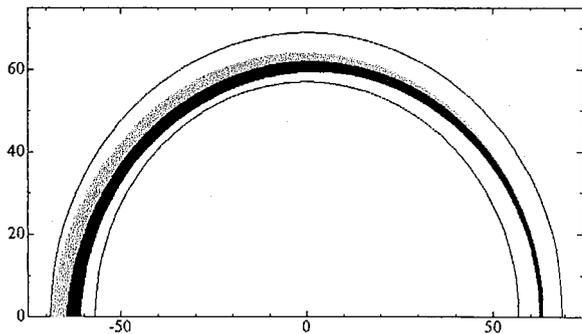


Fig. 1 計算による GFM での <sup>36</sup>Cl と <sup>36</sup>S の軌道

#### [結果]

通常の測定条件でシミュレーションを行った結果, 実際の結果をよく再現できた。計算によると <sup>36</sup>Cl と <sup>36</sup>S のピークのトップとトップの分離が 4cm 程度であった。また, GFM 終端部では散乱によるビームの広がりが出検器の入り口に対して大きく, 検出効率を下げる原因になっていることが計算によって示された。今後さらに解析を進め, 検出器システムの改良を行っていく予定である。

#### Development and application of Cl-36 AMS using gas-filled magnet

AZE, T., FUJIMURA, M., NOGUCHI, M., MATSUMURA, H., NAGAI, H., MATSUZAKI, H.

2次宇宙線により珪岩中に生成した核種 ( $^{26}\text{Al}$ ) の定量京大院工<sup>1</sup>、京大炉<sup>2</sup>、東大原セ<sup>3</sup>○奥田康博<sup>1</sup>、佐々木隆之<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、沖雄一<sup>2</sup>、柴田誠一<sup>2</sup>、松崎浩之<sup>3</sup>

【緒言】 岩石中の  $^{28}\text{Si}$  は2次宇宙線（ミューオン、中性子など）との核反応により  $^{26}\text{Al}$ （半減期  $7.17 \times 10^5$  年）を生成する。この  $^{26}\text{Al}$  の深さ方向への分布を調べることで、2次宇宙線の地中への透過力、岩石等の地中物質との相互作用とエネルギー損失メカニズムを解明する上で重要な手がかりとなる。また地殻変動の解析手段として長期にわたり岩石中に閉じ込められた  $^{26}\text{Al}$  の分布データを用いることができるかもしれない。W.Hampel ら<sup>1)</sup>は1975年、 $\gamma$ - $\gamma$ 同時計数法により  $\text{SiO}_2$  中に含まれる長半減期の  $^{26}\text{Al}$  の定量を行ったが、有意な結果をその放射能から導き出すために数 kg の大量の珪岩を一度に化学的に前処理する必要があった。そこで今回、加速器質量分析法（AMS）により  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  の同位体存在比を高精度で測定しうることに着目し、まず珪岩中に含まれる Al 同位体比を求め、次にその岩石に含まれる Al 含有量（重量%）を中性子放射化分析によって求めることで、これらの結果から珪岩中に生成した  $^{26}\text{Al}$  量の同定を試みた。

【実験と結果】 分析対象の岩石は、岐阜県の山中（加茂郡八百津町久田見地区）から切り出した Si 含有量の多い珪岩である。露頭（地表 0 m）、地中 1.0 m、および地中 4.5 m の各地点で採取した珪岩を粉砕し、ふるいにかけて粉末状の試料を得た。次にそれぞれの試料（0.50～1.50 g）を混酸（ $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ ）に加圧下で溶解（4 気圧、 $150^\circ\text{C}$ ）し、大部分の Si をフッ化物として除去した。溶液中の mg オーダーの Al は、pH を調製して沈殿法により回収した。さらに陽イオン交換法（DOWEX 50W-X8）を用いて Al 分画溶液を分取した後、pH5～6 で  $\text{Al}(\text{OH})_3$  として得た。これを電気炉により  $900^\circ\text{C}$  で1時間加熱し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  とした。銀粉を体積比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ag} = 2 : 1$  で混合し、混合粉末を銅製のカソードに入れて  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  の AMS 測定（東京大学原子力研究総合センターのタンデム加速器）に供した。また中性子放射化分析は京都大学原子炉実験所の研究用原子炉の Pn-3 において行った。これらの測定結果から珪岩中に生成した  $^{26}\text{Al}$  の生成量に関する深度プロファイルを作成した（Fig. 2）。2次宇宙線の線束が深さ方向に対して減衰傾向にあることが見られた。

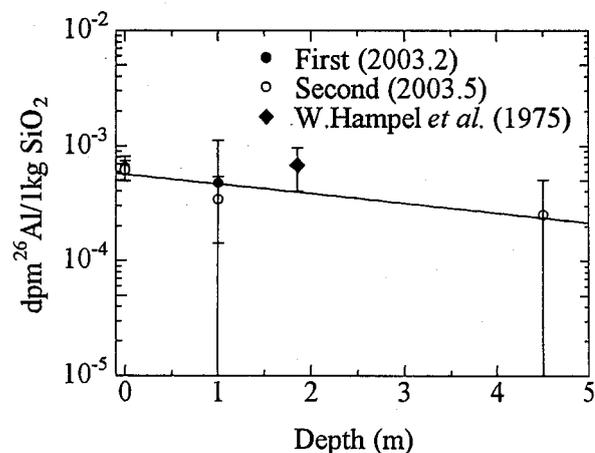


Fig.1 Depth Profile.

参考文献 1) W.Hampel *et al.*, Measurement of Muon-Induced  $^{26}\text{Al}$  in Terrestrial Silicate Rock, *J. Geophys. Res.*, **80**, 3757, 1975.

Measurement of Secondary Cosmic-ray-Induced  $^{26}\text{Al}$  in Silicate Rock

OKUDA, Y., SASAKI, T., TAKAMIYA, K., OKI, Y., SHIBATA, S., MATSUZAKI, H.

## 環境中性子による金試料中の Au-198 生成量の比較

(金沢大 LLRL) 村田祥全、Ahmed M. Yousef、小村和久

【はじめに】 金の安定同位体である  $^{197}\text{Au}$  の中性子捕獲反応 ( $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ ) を利用する中性子検出器は、電気およびメンテナンスが不要であり、コストパフォーマンスや携帯性に優れ、あらゆる場所に設置可能であるという大きな利点がある。金沢大学低レベル放射能実験施設が保有する、尾小屋地下測定室に導入した極低バックグラウンド高純度ゲルマニウム半導体検出器を利用することにより、環境中の中性子束レベル (約  $10^{-2} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) の照射であっても、生成する  $^{198}\text{Au}$  放射能を測定することが可能になった。しかし、 $^{197}\text{Au}$  の反応断面積の大きさをゆえに、中性子の自己吸収が生じ、 $^{198}\text{Au}$  生成量から中性子束を計算する際に、過小評価するという問題が生じる。しかし、環境中性子の下で、金の厚さと  $^{198}\text{Au}$  生成量の関係を実験的に評価した研究は非常に少ない。

本研究では、環境中および環境中より 3 桁高い中性子束が得られる近畿大学原子炉周辺において、金を重ねて中性子放射化を行い、金 1g あたりの  $^{198}\text{Au}$  放射能の比較を行った。また、 $^3\text{He}$  中性子検出器では測定が困難な実験として、鉛、銅、鉄で金を覆った状態で環境中性子照射を行い、各遮蔽の厚みと  $^{198}\text{Au}$  生成量の関係について調べた。

【実験方法】 金を重ねて厚みと  $^{198}\text{Au}$  放射能の関係を調べる実験は、環境中および近畿大学原子炉で行った。環境中では、下方向からの中性子の寄与を除去するため、約  $1 \times 1 \times 1 \text{ m}$  の鉄板、鉛板および鉛ブロックを組み合わせた遮蔽体を設置した場合と、遮蔽なしの場合の 2 通り行った。遮蔽体を設置した実験として、 $4 \times 17.5 \times 0.015 \text{ cm}$  の金板試料 4 枚の下に  $4 \times 15 \times 0.012 \text{ cm}$  の金板試料を 6 枚重ねたものを遮蔽体の上に置き、環境中性子による照射を 3 週間行った。遮蔽を設置しない実験として、 $4 \times 15 \times 0.012 \text{ cm}$  の金板試料を 6 枚重ねたものを地上約 1 m に吊るし、環境中性子照射を 3 週間行った。近畿大学原子炉の実験では、 $4 \times 15 \times 0.012 \text{ cm}$  の金板試料 6 枚と  $4 \times 5 \times 0.02 \text{ cm}$  を 1 枚と  $3 \times 4 \times 0.035 \text{ cm}$  を 1 枚とを重ねたものおよび  $3 \times 4 \times 0.07 \text{ cm}$  の金板試料を 6 枚重ねたものを、原子炉生体遮蔽外壁に設置し、出力 1 W で約 6 時間原子炉を運転させ、漏洩中性子による照射を行った。いずれの実験でも、中性子照射後、金板試料を回収し、カドミウム板に包み、直ちに尾小屋地下測定室に運んだ。井戸型、同軸型および平板型高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いて、極低バックグラウンド  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行い、 $^{198}\text{Au}$  放射能を測定した。放射能の減衰と検出器間の検出効率の補正を行い、金 1g あたりの  $^{198}\text{Au}$  放射能の比較を行った。

金を利用した中性子検出器の応用として、先述した約  $1 \times 1 \times 1 \text{ m}$  の遮蔽上に、鉛板を 7.5 cm の厚さになるように重ね、0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、7.5 cm の鉛厚の地点に  $3 \times 4 \times 0.07 \text{ cm}$  を置き、環境中性子による照射を行った。尾小屋地下測定室のゲルマニウム半導体検出器を用いて、 $^{198}\text{Au}$  放射能を測定し、金 1g あたりの  $^{198}\text{Au}$  放射能の比較を行った。また、鉛を銅や鉄に代えて同様の実験を行った。

## 【結果と考察】

環境中と近畿大学原子炉で、金の厚みと金 1g あたりの  $^{198}\text{Au}$  放射能の関係を実験的に調べた結果を Fig. 1 にまとめて示す。Fig. 1 には、重ねずに単板で厚みを稼いだ実験の結果も併せて示した。重ねた場合は、単板と比べて厚みの増加に対する  $^{198}\text{Au}$  放射能の減少の程度が小さい傾向にあるが、重ねた試料間では、実験条件の違いがあるにもかかわらず、 $^{198}\text{Au}$  放射能の減少の程度は大きく変わらないという結果が得られた。

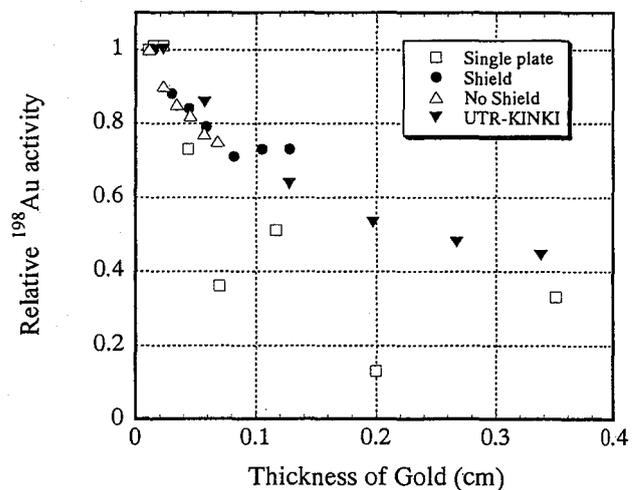


Fig. 1 The plots of relative  $^{198}\text{Au}$  activity against thickness of gold at each experiment.

Comparison of the amount of Au-198 induced by natural neutrons  
MURATA, Y., AHMED, M. Y., KOMURA, K.

古筆切のAMS<sup>14</sup>C年代とその書跡史学的意味

(名大年代セ<sup>a</sup>・中央大文<sup>b</sup>・愛知文教大<sup>c</sup>)  
 小田寛貴<sup>a</sup>・池田和臣<sup>b</sup>・増田 孝<sup>c</sup>・中村俊夫<sup>a</sup>

源氏物語・竹取物語などの古典文学は、版本という形での出版が始まる江戸時代以前には、書き写され、写本という形で伝えられてきた。ただし、不注意による誤写や意図的な書き換えなどにより、書写が繰り返された写本になるほど、その本文は作者の書いた原本から少しずつ変化してゆく。それゆえ、古典文学の研究では、原本、もしくはより原本に近い古い写本が求められるのだが、平安・鎌倉時代に書かれた古い写本で現存しているものは極めて稀であり、その一部分のみが断簡として伝存している。これは、室町時代に至って、古く美しい書を鑑賞するために、平安・鎌倉時代の写本が一丁ずつ切断され、茶室の掛け軸や、手鑑とよばれる写本断簡を収集した一種のアルバム帖などが作られてきたためである。この古写本の断簡を古筆切とよぶ。完本としては稀であっても、こうした古筆切によって、平安・鎌倉期の書風や物語本文の姿を研究することができるのである。しかし、例えば空海・藤原行成・藤原定家といった歴史上有名な人物の手になると伝えられる古筆切には、後に模写されたものや、ときには意図的に捏造された偽物が含まれている。通常、古筆には誰の書であるかということを確認した極札がついている。また、一方でその書風・字形・筆勢・墨色や内容・料紙などに基づいて真贋を判定することが可能である。しかし、歴史学にとって重要な研究対象となりうる潜在性をもつ古筆切の真偽判定は、こうした書跡学・古文書学・古典文学などに加え、より多くの科学的手法によってなされることが望ましい。

そこで<sup>14</sup>C年代測定法という自然科学的な手法が、古筆切の真贋判定の一助となりうることを提示するところに目的をおき、本研究を行った。歴史的に年代の明らかにされている古文書・古経典などを試料とした<sup>14</sup>C年代測定の結果から、和紙の<sup>14</sup>C年代は、歴史的な年代との間に大きなずれのないことが示されている。これは主として、和紙が楮・雁皮・三椏などの低灌木、それも生えて数年以内の枝から生産されるためであると考えられる。このような研究成果の上に立ち、本研究では、書写年代既知資料3点とともに書写年代が明確にされていない10点の古筆切の<sup>14</sup>C年代測定を行った。その結果、年代既知の資料については、従来と同様に<sup>14</sup>C年代は歴史的な年代と矛盾しない結果を示した。また、年代未知の10点の古筆切については、藤原定家筆とされる2点と宗尊親王筆とされる1点の、計3点の資料が明らかに後世の写し、ないしは偽物であることが示された。一方で、極札などで示された年代値と矛盾しない<sup>14</sup>C年代を示した7点の資料に関しても、自然科学という別の科学によって書写年代に関する裏づけが得られた。特に、藤原行成筆と伝えられる佚名本朝佳句切については、<sup>14</sup>C年代測定によって10世前後の古筆との結果が得られた。行成の真筆であるかまでは、<sup>14</sup>C年代測定のみでは判定できないまでも、10世紀頃の料紙に書写されたものであることが示された。この書は藍色の繊維を漉き込むことで茜雲を模した飛雲紙という装飾料紙にかかれたものである。飛雲紙は、11世紀半ばから12世紀半ばにかけて集中的に生産された料紙であり、行成筆とされるこの書は、飛雲紙の原初的なものと考えられていたが、<sup>14</sup>C年代測定によってもこの見解が支持される結果となった。それのみによって古筆切の真贋を判定することはできないものの、自然科学という別の科学に基づく<sup>14</sup>C年代測定法が、古筆の年代について裏づけもしくは新たな知見を与える手法となりうるということが、本研究によって示されたとしてよいであろう。

Radiocarbon dating of "Kohitsu-gire" fragments of the ancient manuscripts attributed to famous Japanese calligraphists

ODA, H., IKEDA, K., MASUDA, T., NAKAMURA, T.

## 放射化分析法と ICP 質量分析法—堆積物への応用—

(愛知医大<sup>1</sup>, 阪大 RI センター<sup>2</sup>, 京大原子炉<sup>3</sup>, 名大年代センター<sup>4</sup>, 四日市大環境情報<sup>5</sup>, 琵琶湖研<sup>6</sup>) ○小島貞男<sup>1</sup>, 斎藤直<sup>2</sup>, 高田実弥<sup>3</sup>, 小田寛貴<sup>4</sup>, 中村俊夫<sup>4</sup>, 古川路明<sup>5</sup>, 横田喜一郎<sup>6</sup>

【はじめに】琵琶湖における富栄養化を防ぐためには、湖水、堆積物、間隙水における元素の分布、移動などの物質循環を明らかにしなければならない。我々は現在までに堆積物と間隙水における元素の分配が湖の富栄養化に大きくかかわっていることを明らかにしてきた。<sup>1)</sup>我々は従来、放射化分析法を用いて元素の定量を行ってきた。放射化分析法は堆積物のような固体試料については化学操作を行う必要がなく、操作に伴う飛散、汚染などの恐れがない。しかし湖水、間隙水などの液体試料は液体のままでは分析ができず、濃縮、乾燥などの操作を伴う。一般に液体試料を測定するには ICP 質量分析法は操作が簡便であり、この分析法を用いることを検討した。また固体試料についても試料溶解などの検討を行い、放射化分析法と ICP 質量分析法との比較、検討を行った。

【実験】①堆積物試料の酸分解法を検討するために、標準堆積物 (JLk-1, 地質調査所) 約 30mg を KUR で 30 分照射し、2 週間以上経過した後、照射試料をテフロンビーカー内で濃フッ化水素酸、濃硝酸の混酸で溶解した。蒸発乾固し、残さを 10M 硝酸で溶解し、ろ過後ろ液およびろ紙の  $\gamma$  線測定を行った。またテフロンビーカーについても  $\gamma$  線測定を行った。②琵琶湖研究所「はっけん号」により、琵琶湖北湖より採取した間隙水中の元素濃度を ICP-MS (島津: ICPM-8500) により定量した。その際、約 30mg の JLk-1 を①と同様の操作で溶解、ろ過し、ろ液を 0.1M 硝酸性溶液で 100ml の定容とし、標準試料とした。標準試料を 0.1M 硝酸で希釈した試料を用いて、分析元素について検量線を求めた。また、堆積物試料を加えずに、同様の化学操作を行った溶液を調製し、ブランク試料とした。

【結果と考察】①  $\gamma$  線測定の結果、<sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co, <sup>54</sup>Mn, <sup>86</sup>Rb, <sup>134</sup>Cs はろ液中にのみ検出され、これらの核種は定量的に溶解されたことがわかった。酸分解に用いたテフロンビーカーからは <sup>141</sup>Ce, <sup>233</sup>Pa, <sup>46</sup>Sc が検出されたが、不溶物の残留率はいずれの核種についても約 2%であった。またろ紙への残留率は約 1.5%であった。この問題は酸分解中の揮発性元素に対する検討を含め、現在検討を進めている。② ICP-MS による間隙水の測定結果については現在解析を行っているが、標準試料を用いて得られた元素濃度と測定値の検量線は 32 種類の元素に対して、ほぼ直線を示した。放射化分析法では困難であった、Mg, P, Ti, V, Ni, Cu, Sr, Pb などの元素の測定が ICP-MS においては有効であることがわかった。しかしながら、Sb や濃度の低い希土類元素や貴金属元素に対しては、更なる検討を要することがわかった。

## 【参考文献】

- 1) S. Kojima, T. Saito, J. Takada, M. Furukawa, H. Oda, T. Nakamura, K. Yokota, J. Radioanal. Nucl. Chem., 255 (2003) 119-123.

## Determination of trace elements at sediment-water interface by INAA and ICP-MS

KOJIMA, S., SAITO, T., TAKADA, J., ODA, H., NAKAMURA, T., FURUKAWA, M., YOKOTA, K.

## 防砂林が大気浮遊じんの元素組成に与える影響

(原研) 宮本ユタカ, 齋藤陽子, 間柄正明, 桜井 聡, 臼田重和

【はじめに】大気中に放出された放射性物質や大気汚染物質は、大気浮遊じんが輸送担体となり環境中に広まる。我々は原子力施設から放出された放射性物質の成分や量、同位体組成を大気浮遊じんや植物への吸着物でモニタリングすることによって原子力施設が環境に与える影響を理解することを研究開発の目的としている。その際、これらの物質の輸送担体である大気浮遊じんの量や組成に変化をもたらす要因について検討することは測定結果を解釈する上で重要である。その中で、降雨による大気からの除去や、樹木への付着・吸着による影響に注目して調べている。原研東海研究所内には防砂・防塩害のために松が数多く植林されているが、大強度陽子加速器施設の建設工事に伴い、防砂林の一部が伐採された。このような工事が大気浮遊じんに対する防砂林の影響を調べるには絶好の機会であるとして、防砂林伐採前後の期間に捕集した大気浮遊じんを元素分析した。その元素組成の変動について比較検討した結果を報告する。

【実験方法】大気浮遊じんは、原研東海研敷地内に設置したハイボリュームサンプラーで石英フィルター上に捕集した。フィルターを約3～4日毎に取り替えて連続的に大気浮遊じんを捕集した。大気浮遊じんの一部を原研 JRR-3M で中性子照射し、機器中性子放射化分析法で元素分析した。

【結果と考察】今までに捕集した 140 試料を防砂林の伐採時期で以下の3つに分類し、元素組成の変動を比較検討した。すなわち、**期間1**：2001年5月～2002年6月(伐採作業実施前)、**期間2**：2002年7月～2003年3月(海岸側の伐採開始からサンプラーに隣接した場所の伐採開始まで)、**期間3**：2003年4月～2003年7月(サンプラー隣接場所の伐採作業終了後)である。捕集を行った場所では3期間とも単位体積あたりの大気浮遊塵量に違いは見られなかった。大気浮遊じんの生成における土壌起源粒子と海塩起源粒子の影響が良く表せられる Sc/Na 濃度比と Cl/Na 濃度比を用いて元素組成の分布を示す(図1)。期間3(図中●印)の試料は Sc/Na 比が  $1.2 \times 10^{-4}$  以下、Cl/Na 比が 0.4～1.1 の部分に集中し、期間1(□印)や期間2(▲印)が幅広く分布するのは異なる分布を示した。期間3の大気浮遊じんの元素組成が海塩起源粒子側に集中して分布しているのは、近隣する防砂林がなくなることで海塩粒子がより飛んで来やすくなったためと考えられる。他の微量元素についても同様に元素組成への影響を検討した結果も報告する。

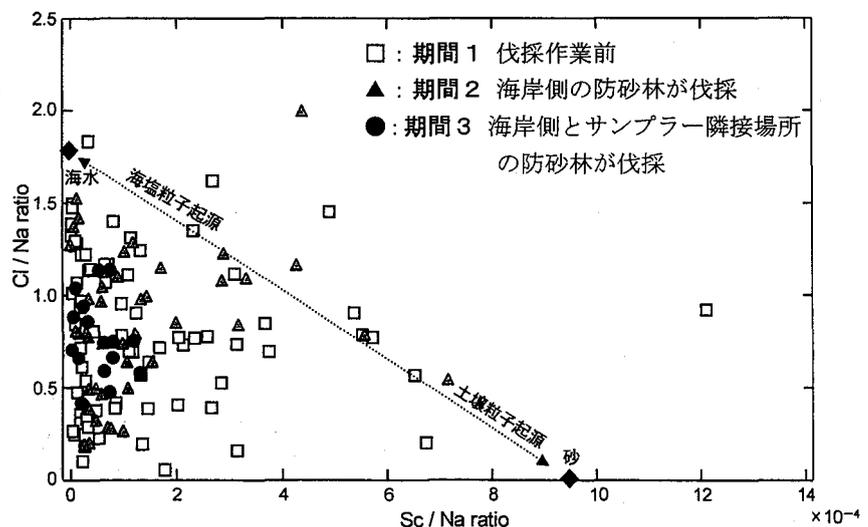


図1 伐採期間に分けて示した大気浮遊じんの Sc/Na 濃度比に対する Cl/Na 濃度比の分布

Effect of presence of pine trees on the variation in elemental composition of airborne dust  
MIYAMOTO, Y., SAITO, Y., MAGARA, M., SAKURAI, S., USUDA, S.

大気浮遊粒子(PM<sub>10</sub>)の放射化分析(都立大院理・東北公益大) ○大浦泰嗣, 中松弘明, 永幡健,  
大歳恒彦, 海老原充

【はじめに】最近、特に首都圏ではディーゼル車からの排気微粒子が健康に重大な被害を与えるということで問題になっている。大気中には様々な粒径の粒子が漂っているが、粒径10 $\mu$ m以下の粒子(PM<sub>10</sub>)、中でも特に2.5 $\mu$ m以下の粒子(PM<sub>2.5</sub>)の日別濃度変動が日別死亡率と相関することが報告され関心を集めている。そこで、PM<sub>10</sub>大気浮遊粒子を捕集し、その元素組成を放射化分析法にて調べたので報告する。

【実験】八王子市・東京都立大学と酒田市・東北公益文科大学にて、カスケードインパクター(10 $\mu$ mカット)により孔径8.0 $\mu$ mと0.4 $\mu$ mのポリカーボネート製フィルターをもちいて、PM<sub>10~2.5</sub>(粗粒子と呼ぶ)ならびにPM<sub>2.5</sub>(細粒子と呼ぶ)に相当する粒子を約5日間隔週で捕集した(粗粒子と細粒子を合するとPM<sub>10</sub>粒子に相当する)。粒子重量を秤量後、1/2に切断し、一方をフィルターと共に中性子誘導即発 $\gamma$ 線分析(PGA)ならびに中性子放射化分析(INAA)に供した。PGAは冷中性子にて約3時間照射・測定を行った。その後、同試料をポリ袋に移し、JRR-3 PN3にて5分間照射し、ただちに300秒間 $\gamma$ 線を測定した。次に、同フィルターをポリイミド製フィルムに二重に包み、さらにAl箔で包んだ後20試料程度をスタック状に石英管内に熔封し、これをJRR-4 Sパイプにて6時間照射した。照射後、フィルターのみポリ袋に移して、都立大RI研究施設にて数回 $\gamma$ 線を測定した。PGAでの定量は比較法で、INAAでの定量はk<sub>0</sub>標準化法により行った。

【粒子濃度】八王子では2002年8月より、酒田では2002年1月より採集を始めた。PM<sub>10</sub>の平均粒子濃度は八王子では約27 $\mu$ g/m<sup>3</sup>で、酒田では約19 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であった。酒田では細粒子が粗粒子よりも重いことの方が多いが、八王子では逆で、粗粒子が重いことの方が一般的であった。しかし、2003年5月~2003年7月(本要旨執筆時)まではすべて細粒子のほうが重かった。これは4月上旬に発生したシベリアでの山火事の影響かもしれない。一方、酒田では顕著な変化は現れていなかった。

【元素組成】一般に、自然起源粒子は粗粒子に、燃焼などに伴う人為起源粒子は細粒子のほうに多いと言われているが、酒田ではそれぞれの指標元素はその様な分布をしていた。しかし、八王子では必ずしもそうではなく、粗粒子と細粒子にほぼ同濃度で含まれる人為起源指標元素が多かった。八王子における浮遊粒子の起源は酒田よりも多様なのかもしれない。図に2003年1月~6月のホウ素の濃度を示した。ホウ素濃度を継続的に測定した例はこれまでほとんどないと思われる。酒田の5月の高濃度を除いて、八王子と酒田では同レベルの濃度(約5 ng/m<sup>3</sup>)であった。八王子での1月から3月を除くと、八王子でも酒田でも、ホウ素濃度は細粒子の方が濃度が粗粒子よりも大きい。よって、ホウ素は人為起源粒子の寄与が大きいと考えられる。

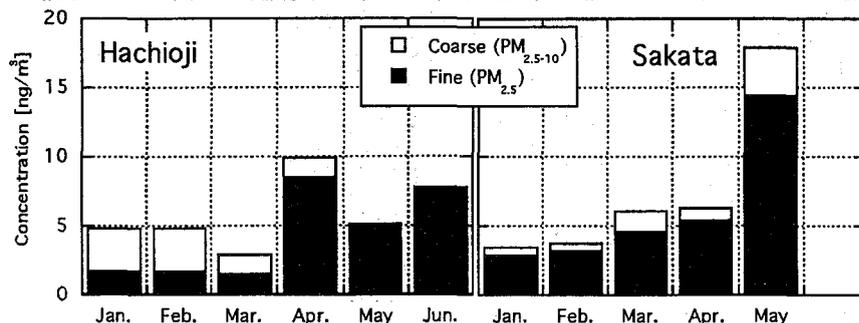


Fig. Boron concentrations by PGA at Hachioji and Sakata during January to June, 2003. B in coarse fractions on May and June at Hachioji were not detected.

Activation analysis of air particulate matters.

OURA, Y., NAKAMATSU, H., NAGAHATA, T., OTOSHI, T., EBIHARA, M.

## 桜の開花時の元素分布について

(京大原子炉) 高田實彌、川本圭造

はじめに

これまで我々は植物の葉中の元素について研究してきたが、今回、花卉中の元素濃度変化について調べた。桜の花は蕾の時期から満開までの期間が他の花に比べ非常に短期間であるので、花の成長や開花に伴う元素分布の変化を調べるのに好都合である。開花に伴う元素の移動は興味ある問題であり、開花まで一定時期ごとの元素量変化を比較することにより花の成長メカニズムの解明につなげたい。

## 2. 実験

桜(ソメイヨシノ)の開花が始まる時期の蕾の時から1分咲き、2分咲き、3分咲き、5分咲き、満開の時期の花を枝ごとに採取した。採取した試料はイオン交換水で洗浄し、洗浄後、「花の部分」と「枝の部分」に分けて約100°Cで1日間温風乾燥した。乾燥した試料はブレンダーに掛けて細かく粉碎し、分析試料とした。京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)の圧気輸送管(Pn-2,3)で20秒および60分間の照射を行った。照射後、 $\gamma$ 線スペクトルを測定して、解析プログラムで処理し、核種の定量を行った。

## 3 結果

蕾から開花までの元素濃度変化を図1に示す。「花の部分」のNaとCaについて、横軸に蕾から満開までの期間を取り、縦軸には満開時の元素量を標準にして各期間の相対値をプロットした。Naは蕾から満開まで相対値は増加の傾向にある。逆にCaは減少を示す。他のアルカリ元素のK, Rb, CsおよびScや希土類元素のLa, Sm, Ceについても増加の傾向にある。Caと同族元素のBaおよびハロゲン元素のCl, Brは減少傾向を示した。Zn, Mgでは変化は見られない。一方、「枝の部分」においては増加を示したのはK, Rbだけで、Na, Csは変化がなかった。ハロゲン元素のCl, Brは減少を示し、Cr, Feも減少していた。その他ほとんどの元素は減少傾向を示すか、変化

がなかった。今回の結果から開花に向けて一部の元素を除いてほとんど増加傾向にあり、これら微量元素は開花に重要な役割を果しているのではないかと考えられる。

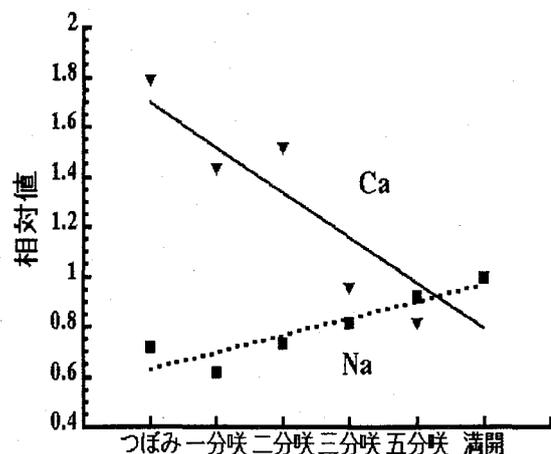


図1 花の部分のNa, Ca元素の濃度変化

Fluctuation of Several Element Concentration in Cherry Blossom during Blooming.  
TAKADA, J., KAWAMOTO, K.

**Concentration Variations of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  
Some Elements in Plants Leaf Samples**

Efrizal, S. Sugihara, S. Osaki<sup>1</sup> and Y. Maeda

Department of Chemistry and Physics of Condensed Matter,  
Graduate School of Sciences, Kyushu University

<sup>1</sup>Radioisotope Center, Kyushu University

The activities of the natural radionuclides  $^7\text{Be}$  (half-life 53.29 d),  $^{210}\text{Pb}$  (half-life 22.3 y) and  $^{40}\text{K}$  (half-life  $1.27 \times 10^9$  y) in leaf samples of eight plants were measured. These three natural radionuclides are useful to investigate the distribution of the radionuclides in environment.

The leaf samples (*Quercus acuta*, *Petasites japonicus*, *Sasa Veitchii*, *Miscanthus sinensis*, *Bryum argenteum* Hedw, *Ilex crenata* Thunb, *Pinus thunbergii* and *Lycopodium clavatum*) were monthly collected in Mt. Sefuri (Fukuoka Prefecture). The leaf samples were ashed at 550°C in an oven furnace. Radioactivities of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^{40}\text{K}$  were determined with a gamma ray spectrometer using a Ge-semiconductor detector, and the concentration of some elements was determined by a neutron activation analysis.

Concentration variations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{40}\text{K}$  accumulated in the samples were observed and each sample showed characteristic variation pattern. The activities of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  were generally increased from August to April/May. Especially  $^{40}\text{K}$  in sample *Petasites japonicus* and *Miscanthus sinensis* showed clear pattern; the concentration is decreased from May through next March. Concentrations of the elements (Fe, Co, Cr and Mn) are generally constant.

Table 1 shows correlation factor ( R ) of  $^{210}\text{Pb}$  with  $^7\text{Be}$ ,  $^{40}\text{K}$  and some element in *Quercus acuta*, *Petasites japonicus*, and *Sasa Veitchii* samples. There are good correlation between  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$ , lower and/or negative correlation with  $^{40}\text{K}$ . The difference of correlation factor of these radionuclides can be attributed to the different sources, where  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  are accumulated from aerosol and  $^{40}\text{K}$  is absorbed from soil through root of plants.

Correlation factors of  $^{210}\text{Pb}$  with elements (Fe, Co, Cr and Mn) have large variation for difference sample. It is considered that the element contained in leaf samples have two sources: uptake from deposition of aerosol and soil through the root of plants.

Table 1. Correlation factor ( R ) between  $^{210}\text{Pb}$  with  $^7\text{Be}$ ,  $^{40}\text{K}$  and some elements

Samples	$^{210}\text{Pb}$ vs $^7\text{Be}$	$^{210}\text{Pb}$ vs $^{40}\text{K}$	$^{210}\text{Pb}$ vs Fe	$^{210}\text{Pb}$ vs Co	$^{210}\text{Pb}$ vs Cr	$^{210}\text{Pb}$ vs Mn
<i>Quercus acuta</i>	0.71	-0.28	0.48	0.08	-0.05	0.31
<i>Petasites japonicus</i>	0.89	-0.84	0.39	0.59	0.69	0.27
<i>Sasa Veitchii</i>	0.80	-0.43	0.38	0.18	-0.59	0.81

## 経根吸収による植物体への Tc と Re の移行について

(放医研) 田上恵子, 内田滋夫

【はじめに】環境中においてテクネチウム (Tc) の植物移行に関する知見を得るために、同族元素のレニウム (Re) を用いることを検討している。実環境試料を用いて土壤可溶性画分の Re を測定し、その濃度を基準にして植物への移行係数を求めると、Tc を用いて得られた値に近いことがわかってきた。このことから、Tc と Re の植物による吸収挙動は類似していると考えられたが、これまでに Tc と Re の植物による吸収挙動を同時に測定した例がない。そこでトレーサー実験により Tc と Re の植物への吸収挙動について基礎的実験を行った。

【材料及び方法】ハツカダイコンは、発芽後本葉が 5-6 枚に生長するまで (約 20-30 日) 温室において Hyponex<sup>®</sup>により養液栽培した。植物は根に付着する養液を十分ペーパータオルで拭き取ったのち、マルチトレーサー (含 <sup>183</sup>Re) 及び <sup>95m</sup>Tc を添加した養液を入れた栽培容器に一本ずつ植え付け、数日間根の部分だけ浸漬した。その後、植物試料は根を純水で2度洗浄し、水滴をよく拭き取ったのち根、大根、葉に切り分けた。60°Cで乾燥後、RI 濃度を Ge 半導体検出装置 (Seiko EG&G) で測定を行った。また、植物を育てる前後の RI を添加した養液中の RI の濃度変化についても測定を行った。

【結果及び考察】数日間のハツカダイコンの生育前後における養液中 RI の濃度変化について、希土類元素や Y, Rh 及び Se は初期濃度に比べて 0.4-0.7 と低くなり、Co や Sr はほぼ 1 であった。Tc と Re は 0.7-1.1 とばらついたが、両核種間での吸収の程度に大きな差は見られず、ほとんどの場合は水とともに吸収されるような挙動がみられた。Fig.1 に植物体内での分布を示す。養液中から急速に減少した元素は根部に吸着しており、上部への移行量が小さいが、Tc と Re は葉や大根部に同じよう移行したことがわかった。したがって、水溶性の Tc と Re の植物による吸収挙動は類似していると考えられる。詳細については講演時に述べる。

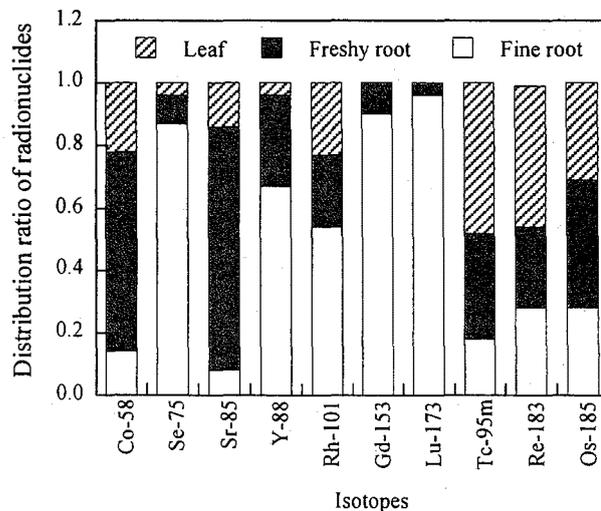


Fig. 1. Distributions of radionuclides in plant parts absorbed by plant roots from nutrient solution.

謝辞：マルチトレーサーは理化学研究所加速器基盤研究部の榎本秀一博士、蛭沼利江子博士及び羽場宏光博士より、また、<sup>95m</sup>Tc は東北大学大学院理学研究科の関根勉先生より提供していただきました。ここに心より御礼申し上げます。

Absorption Behaviors of Tc and Re Through Plant Roots

K. Tagami, S. Uchida

## 燐酸肥料におけるウランおよびトリウムの非平衡の検出

(立教大院理) ○阿部琢也、佐々木研一

### 1. はじめに

農業・園芸等で使用される化学肥料である過燐酸石灰肥料には、ウランが燐酸ウラニル塩などの形で、測定可能量存在する。我々は、土壌中に含まれる肥料由来のウランの濃度を測定するにあたり、まず市販の過燐酸石灰肥料のウラン濃度を化学分離法及びα線スペクトロメトリーにより測定したところ、 $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ の放射能比が約8にも達する大きな非平衡（前回報告）がみとめられ、この系で $^{234}\text{U}$ の半減期（25万年）に比べてはるかに近い過去にウラン同位体の出入りがあったことが示唆された。そこで、同肥料について種々の抽出条件における $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ の非平衡を測定し、その娘核種である $^{230}\text{Th}$ も含めてその成因を考察した。

### 2. 実験

過燐酸石灰肥料を乾燥後、ウランの抽出方法として、前回報告のカラム法に加えてバッチ法を用いた。新たに用いたバッチ法では、ピーカー中で水（3回以上）、8 M 塩酸（3回以上）の順に肥料と攪拌の後、遠心分離を行なって各段階の上澄みを抽出液として分離した。不溶残渣は一部を耐圧テフロン容器に移し、フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸を加え、電気炉中約180 °Cで4時間加熱し、溶液とした。この溶液を蒸発乾固後、8 M 塩酸に溶解した。

これらの8 M 塩酸溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通し、ウランとトリウムを分離回収し、ウランはクロム（II）で四価に還元した。三頭等によるフッ化サマリウム共沈法によりウランおよびトリウムのα線測定用試料を調製し<sup>1)</sup>、シリコン検出器を用いて真空下でα線スペクトロメトリーを行なった。

### 3. 結果と考察

今回はカラムによる塩酸抽出残渣をフッ酸等で処理したフラクションについて大きな非平衡が見られた。今回は、同じロットの肥料について時間短縮のため、バッチ法を用いて塩酸抽出し、その残渣をフッ酸処理したフラクションのα線スペクトルを測定した。その結果、Fig. 1. (a) で示すように、 $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比はほぼ1の平衡状態であった。Fig. 1. (b) は、前回、水・塩酸抽出をカラム法で行なった同様のフラクションのスペクトルであり、放射能比は $7.6 \pm 0.9$ に達した。今回非平衡が観察されなかった原因として、試料の不均一性、またはウランの抽出法の違いが挙げられるが、実験的に均一性は確認されつつあり、一方、抽出法への依存性は考えにくく、目下検討中である。

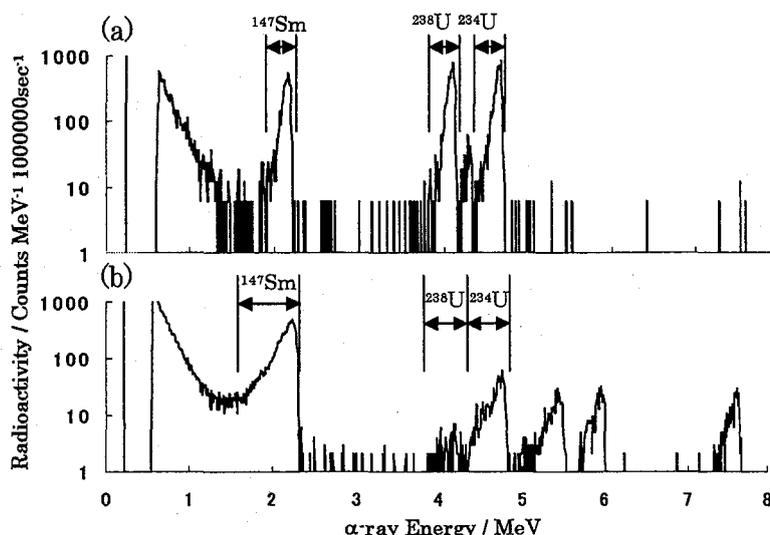


Fig.1. Alpha spectra of final leachates treated with HF, HNO<sub>3</sub>, and HClO<sub>4</sub>, after leaching of fertilizer with water and HCl (a) batchwise and (b) columnwise. A different width of ROI's depended on filter papers used.

### 参考文献

1) T. Mitsugashira et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **239**, 345-349 (1999).

Detection of uranium and thorium disequilibrium in phosphate fertilizer

ABE, T., SASAKI, K.

## 長崎県大村湾における海底堆積物の環境放射能

(長崎大院環境科<sup>1</sup>、長崎大環境<sup>2</sup>) 藤安得博<sup>1</sup>、吉川勲<sup>2</sup>、  
高辻俊宏<sup>2</sup>、中村成孝<sup>1</sup>

## 1. はじめに

閉鎖性水域における海域の環境変化の痕跡は、順に海底堆積物に保持されていると推測される。この蓄積した海底堆積物に年数を当てはめることができれば、現在の環境汚染がいつ頃始まったのか、過去の汚染状況はどうであったかなどを把握する糸口になりうる。

本研究は、堆積物中における環境要因、主に重金属の定量分析を行い、年代別による環境汚染指標元素と重金属の時間・平面分布を明らかにすることで、閉鎖系水域に対し、人的活動が与えるインパクトを定量的に評価することを目的としている。

## 2. 方法

調査対象は、全国でも類い希な“強閉鎖性内湾”として知られている、長崎県中央部に位置する大村湾である。海底堆積物は、湾内で環境が異なると思われる地点において 10-20cm 程度の堆積物コアを採取した後、1cm 間隔で切断している。堆積速度は、堆積年代測定法 (Pb-210 法) を用いた。また現在、ICP 発光分析装置 (ULTIMA2 HORIBA 社製) にて試料中の重金属元素分析を行っている。

## 3. 結果と考察

大村湾における海底堆積物の堆積速度は  $40\sim 110\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{y}$  程度であったが、浮遊物の堆積が比較的集積していると予想される A・H・I 地点は高値を示した (Table.1 参照)。この結果を踏まえ、堆積物中の重金属、また環境中における放射性核種の経年変化を検討していきたい。

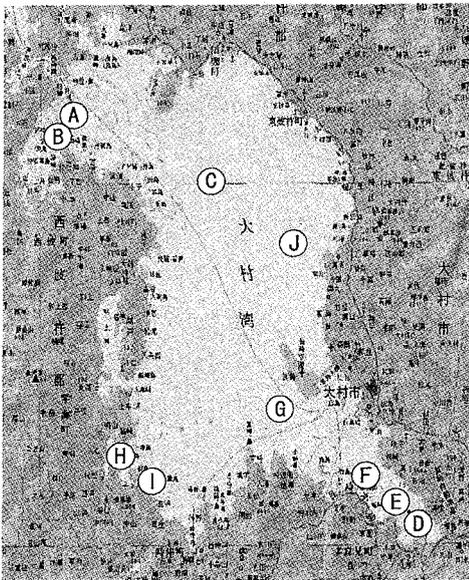


Fig.1 Sampling points in Omura bay

Table.1 Sediment rate and Pb-210 flux at each sampling point

	Water depth (m)	Sediment rate ( $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{y}$ )	Pb-210 flux ( $\text{Bq}/\text{m}^2\cdot\text{y}$ )
A	13.8	$111 \pm 7.8$	$324 \pm 28$
B	14.2	$45.9 \pm 4.8$	$149 \pm 20$
C	17.5	$41.9 \pm 5.2$	$101 \pm 17$
D	6.9	$82.5 \pm 10.9$	$194 \pm 34$
E	10.5	$53.1 \pm 13.6$	$93.3 \pm 29$
F	15.0	$74.3 \pm 15.1$	$114 \pm 28$
G	18.5	$56.6 \pm 12.4$	$101 \pm 27$
H	7.2	$142 \pm 24$	$156 \pm 31$
I	11.6	$140 \pm 40$	$110 \pm 35$
J	8.0	$84.6 \pm 12.8$	$120 \pm 22$

“Analysis of the Nagasaki Omura Bay Bottom Sediment using Environmental Radioactivity”

FUJIYASU, N., YOSHIKAWA, I., TAKATSUJI, T., NAKAMURA, M.

長崎における大気中の $^{210}\text{Pb}$ と $^7\text{Be}$ の挙動

(a長崎大院環境科、b長崎大環境) a中村 成孝、b吉川勲、  
b高辻俊宏、a藤安得博

## 1. はじめに

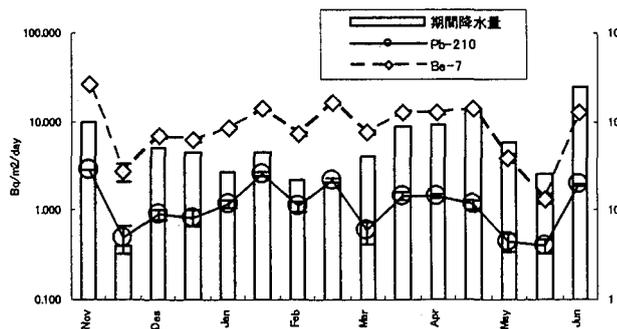
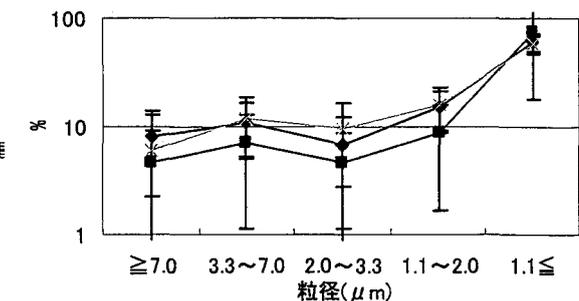
ラドンの壊変生成物である $^{210}\text{Pb}$ と宇宙線生成核種である $^7\text{Be}$ はエアロゾルに付着し挙動を共にしている。長崎県は日本の最西端に位置し、黄砂のような大陸起源のエアロゾルの影響を受けていると考えられる。本研究では、 $^{210}\text{Pb}$ と $^7\text{Be}$ の大気浮遊エアロゾル中濃度と雨水中濃度の測定を行い、それぞれの季節変動を観測し様々な気象要因との関連を考察した。また、放射性核種の粒径依存性を測定し、粒径の違いの挙動への影響についての考察を行った。

## 2. 実験

試料の採取は長崎大学環境科学部屋上で行った。エアロゾル試料はアンダーセンハイボリウムエアサンプラー(AH-600F型 柴田科学製)を用いて、捕集期間を1週間として、吸引流量5660/minで石英繊維フィルター上に $7.0\mu\text{m}$ 以上、 $3.3\sim 7.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\sim 3.0\mu\text{m}$ 、 $1.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 以下に分級し吸着させた。エアロゾルを吸着させたフィルターを折りたたみ、プレス器で加圧し成形した。雨水は、水盤(表面積 $0.2\text{m}^2$ )に採取し、17-18日毎に回収した。雨水試料はイオン交換樹脂(POWDEX樹脂 オルガノ製)に通過させ、乾燥し容器に詰めた。それぞれの試料を高純度ゲルマニウム半導体 $\gamma$ 線検出器を用いた $\gamma$ 線スペクトロメリーにより $^{210}\text{Pb}$ 及び $^7\text{Be}$ の定量を行った。

## 3. 結果と考察

2002年11月から2003年7月までに採取した雨水試料の測定結果と降水量をFig.1に示す。長崎市における雨水中の $^{210}\text{Pb}$ は $0.504\sim 2.90\text{Bq}/\text{m}^2/\text{day}$ の範囲で、 $^7\text{Be}$ は $1.34\sim 26.1\text{Bq}/\text{m}^2/\text{day}$ の範囲であった。両核種共に似たような季節変動を示した。また、 $^{210}\text{Pb}$ の粒径分布とその比率をFig.2に示す。グラフより、粒径が $1.1\mu\text{m}$ 以下は全体の約60-75%を占め、それ以外はおおよそ10%程度であった。一方、 $^7\text{Be}$ は $1.1\mu\text{m}$ 以下が約80%を占め、それ以外は10%以下であった。

Fig.1  $^{210}\text{Pb}$ と $^7\text{Be}$ のFluxと降水量Fig.2  $^{210}\text{Pb}$ の粒径分布とその割合

**The behavior of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  in the atmosphere in Nagasaki.**

Nakamura, M., Yoshikawa, I., Takatsuji, T., Fujiyasu, N.

## 長崎西山貯水池堆積物に記録された環境変遷の調査

(原研東海<sup>1</sup>, 近畿大<sup>2</sup>, 大阪市大<sup>3</sup>, 長崎大<sup>4</sup>)○齋藤陽子<sup>1</sup>, 江坂文孝<sup>1</sup>, 安田健一郎<sup>1</sup>, 間柄正明<sup>1</sup>, 宮本ユタカ<sup>1</sup>,  
桜井 聡<sup>1</sup>, 白田重和<sup>1</sup>, 山崎秀夫<sup>2</sup>, 吉川周作<sup>3</sup>, 長岡信治<sup>4</sup>

## 【はじめに】

長崎では被爆後 50 年以上経過し、原爆の痕跡は風化してきている。吉川らは長崎西山貯水池から採取した堆積物の放射能測定や微粒炭分布の結果から、その周辺域に黒い雨が降ったと推定できることを明らかにした<sup>1)</sup>。本研究では、さらに原爆の痕跡等を探るため、同時期に採取されたもう一本の堆積物コアの分析を行い、堆積物に記録された過去の環境変遷の解明を試みている。本研究では試料中の元素濃度等を平均値として求めるバルク分析と共に、堆積物中の粒子一つ一つに注目したパーティクル分析を行った。本発表では、放射能測定や元素分析、粒子形状観察等の結果を紹介する。

## 【実験】

長崎県西山貯水池で 1999 年 12 月に吉川らが採取した 2 本の堆積物コア (A, B) のうち、B コアを試料とした (図 1)。深さ方向に 2 cm ごとに分割して乾燥し、保存された試料を再度乾燥して、バルク分析、パーティクル分析に供した。バルク分析では、井戸型 Ge 半導体検出器による放射能測定や蛍光 X 線分析装置(XRF)による元素分析を行い、さらに核物質の同位体比測定等を行う予定である。また、パーティクル分析では、走査型電子顕微鏡(SEM)でホットパーティクルの探索や元素の存在形態等を観察した。

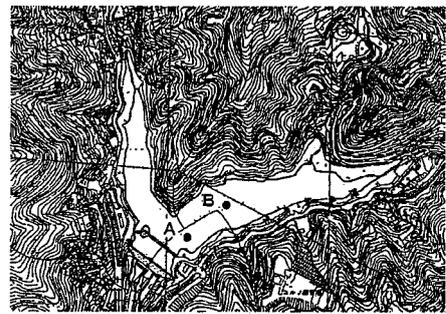


図 1 西山貯水池 コア採取場所

## 【結果と考察】

図 2 に XRF 分析によって得られた Fe に対する各元素の存在割合を示す。Fe は深度方向の濃度分布に変化が見られなかった元素である。Ti, Mn は深度方向に対しほぼ一定の分布を示したが、Cu や Pb は、深さ 109 cm および 225 cm あたりに極大が認められた。この分布は放射能測定で得られた <sup>137</sup>Cs の分布とほぼ一致している。A コアでは、Cu, Pb, <sup>137</sup>Cs に見られるこのような極大は一つであり、B コアに記録された環境変遷の結果は A コアの報告とは異なっていた。また、Cu 等が濃度極大を示した 225 cm 付近の試料を SEM で観察したところ、原爆の直接的な証拠となる Pu を含む粒子は検出されなかったが、Cu を主成分とする粒子が見つかった。これらの粒子は Cu 単体あるいはそこに Sn や Zn を含んでいた。Cu は一般に土壤中で硫化物等の化合物として存在することから、これらは人工的に生成した可能性が高く、被爆痕跡の間接的な証拠となると思われる。

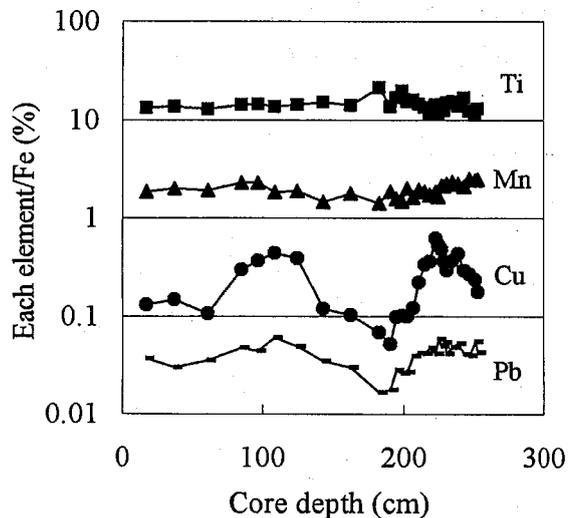


図 2 Fe に対する各元素の存在割合の深度分布

1) S. Yoshikawa et al., *J. Geol. Soc. Japan*, 107(8), 535-538 (2001)

Study on environmental change recorded in sediment of Nishiyama reservoir at Nagasaki  
SAITO, Y., ESAKA, F., YASUDA, K., MAGARA, M., MIYAMOTO, Y., SAKURAI, S., USUDA, S.,  
YAMAZAKI, H., YOSHIKAWA, S., NAGAOKA, S.

赤色及び青色熱ルミネッセンス測定による被爆試料の放射線被曝線量評価  
 (新潟大院自\*<sup>1</sup>・新潟大理学部\*<sup>2</sup>) 野村 幸子\*<sup>1</sup>・橋本 哲夫\*<sup>2</sup>

### 1. はじめに

石英や長石などの絶縁性白色鉱物や、粘土鉱物を焼成し製作されたセラミックス類からは加熱により熱ルミネッセンス(TL)現象が観測される。これらルミネッセンス量は蓄積放射線量に応じた発光を示すことから、自然放射線被曝由来のルミネッセンスによる蓄積線量測定からは年代測定が行われている。また、自然放射線被曝線量に比べ人為的な高線量を被曝した場合、人為的放射線量も評価可能である。本実験では広島被曝瓦片から抽出した石英、長石粒子及び磁器片を用い、赤色や青色熱ルミネッセンス(それぞれ RTL、BTL)測定を行い、放射線被曝線量を見積もり過去の報告結果と比較検討した。

### 2. 実験方法

広島平和記念公園出土の屋根瓦片と碓子片、および広島城二の丸瓦片を用いた。瓦片試料は原爆からの熱線による損傷部位を除去し、粉碎後石英成分および長石成分を抽出し測定試料を調製した。碓子試料は1mm厚の円盤薄片を測定試料とした。これらの試料に予めX線1.2kGyを照射し、TLカラー画像(TLCI)撮影及び微弱光オンライン分光器システム(IPDA)を用い、発光特性(発光色、波長)を確認した。測定前に、不安定成分除去および捕捉電子の拡散を目的としたプレヒート(200℃、5分)処理を行い、昇温速度1℃/秒で50~450℃まで加熱しその間の発光を検出した。単一分画試料に対し人工照射していない試料からのTLを測定後、同じ分画試料へ人工照射を行い、プレヒート後同様に測定を行う操作を繰り返し行う単分画繰り返し測定(SAR)法を適用した。

### 3. 結果および考察

TLCIとIPDA測定の結果では、平和記念公園出土瓦からの抽出石英粒子の場合には赤・青色両方の発光を示すことが確認された。これらの結果を基にBTLとRTL両方の測定を行った。得られたRTLグローブカーブを図に示す。また、広島城二の丸瓦の石英試料からは青色発光のみ、碓子試料からは赤色発光のみ示したので、それぞれBTL、RTL線量評価を適用した。平和記念公園出土瓦からの抽出石英粒子分画で得たRTL、BTL蓄積線量は50Gy程度と互いに一致していた。これらの値および広島城二の丸瓦からのBTL測定による線量については過去に報告されている実測データに近い値であった。また、平和記念公園出土の碓子試料からはほぼ同一地点から出土した瓦からの石英の結果と比較し、約1/10の低線量が得られたが、これは被爆時の家屋による遮蔽効果の影響が大きかったためと考えられた。各試料における自然放射線被曝線量を見積もり比較すると、今回測定された放射線量のほとんどが原爆由来の放射線量であることが確認できた。

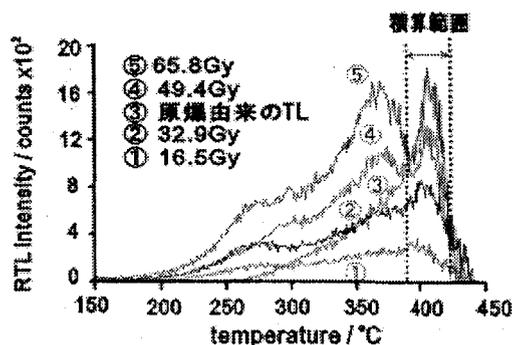


図 広島平和記念公園出土瓦から抽出した石英粒子からのRTLグローブカーブ

- 1) 橋本ら, 分析化学.51, 147-154(2002)
- 2) Y.Ichikawa *et al.*, Health Physics.12, 395-405(1996)

Retrospective dosimetry of quartz and feldspar extracts from atomic bomb-suffered samples using RTL- and BTL-measurements

NOMURA, S., HASHIMOTO, T.

## 新潟・山形県境域の堆積岩におけるウランの存在形態と ウラン系列核種の挙動

(産総研・地質調査総合センター) 金井 豊・上岡 晃・中嶋輝允・  
塚本 斉

【はじめに】 新潟県と山形県の県境域にはウランの濃集地域が幾つか分布しており、昭和30年代からその調査が行われた。しかし、ウランが堆積層の中で保持されているのか、それとも移動しているのかに関する検討は近年重要な課題となっているにもかかわらず、当時はウランの存在量についての検討が中心であった。そこで本研究では、新潟県側の「中東地区」と山形県側の「金丸地区」において堆積岩路頭を調査し、そこでのウランとウラン系列核種の挙動を検討したので、その結果について報告する。

【試料と分析方法】 関川村中丸地区では、白亜紀の岩船花崗岩類の上に、新第三紀の釜杭層（主としてアルコーズ質砂岩・礫岩）と上位の下関層（泥岩・ベントナイト層）などが堆積している。試料は下関層から釜杭層にかけて下方にM-0, M-1, …, M-13の試料を採取した。金丸地区では、岩船花崗岩類と釜杭層とが不整合に重なる“H路頭”と呼ばれる箇所で、下方に向けH-6, H-5, H-4, H-2, H-1, H-3, H-7, H-8, H-9, …, H-13の試料を採取した。分析は風乾後微粉碎し、 $\gamma$ 線及び $\alpha$ 線スペクトロメトリーでウラン系列核種を定量した。また、中東の試料の一部は、硝酸抽出して酸可溶性部分と残さ部分とに分けて検討した。

【結果と考察】 中東地区ではリン酸塩と関連して産出し、リン酸塩層直下のベントナイト層で高濃度となっていた。リン酸塩層のM-6でウラン系列核種が非平衡となっていた(図1参照)。金丸地区ではウランの濃集部が釜杭層中の2箇所(H-1, H-8)で認められ、また、ウラン系列核種の非平衡がH-2, H-1, H-3で大きかった(図2参照)。また、ウラン系列核種の分布に関しても、核種によって分布形態が異なっていた。さらに、中東地区の試料に関して酸抽出部分と残さ部分とに分けて分析したところ、残さ部分ではU-234/U-238放射能比が1よりも大きくなっていた(図3参照)。これはウランの壊変に伴う反跳効果でU-234が濃集しているものと推定される。今回の試料ではウラン系列の放射非平衡が認められ、その箇所ではウランが30万年以内に移動していることが示唆されたが、全体としての移動に関しては詳細に検討する必要がある。

### Characterization and geochemical behaviors of uranium series nuclides in sedimentary rocks near the boundary area of Niigata and Yamagata Prefectures

KANAI, Y., KAMIOKA, H., NAKAJIMA, T. and TSUKAMOTO, H.

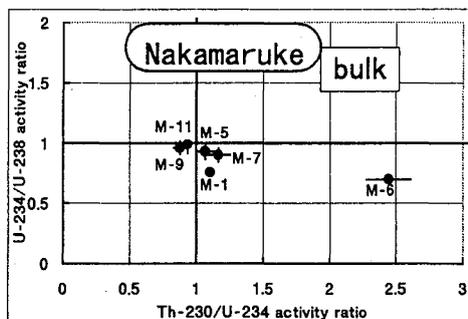


図1 中東地区のU-238—U-234—Th-230の関係

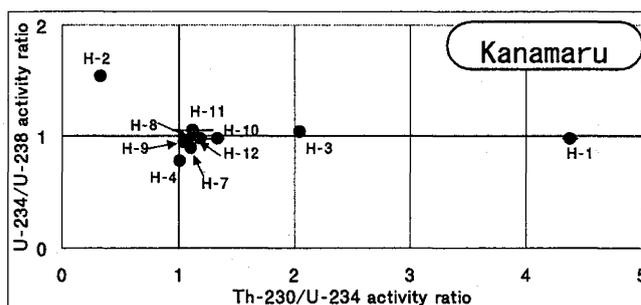


図2 金丸地区のU-238—U-234—Th-230の関係

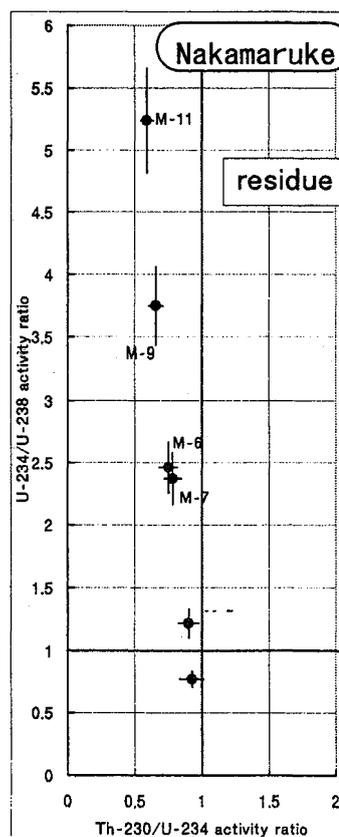


図3 酸抽出残さ(中東)の放射非平衡関係

## 旧尾小屋鉱山古洞水のウラン-異常に高い $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

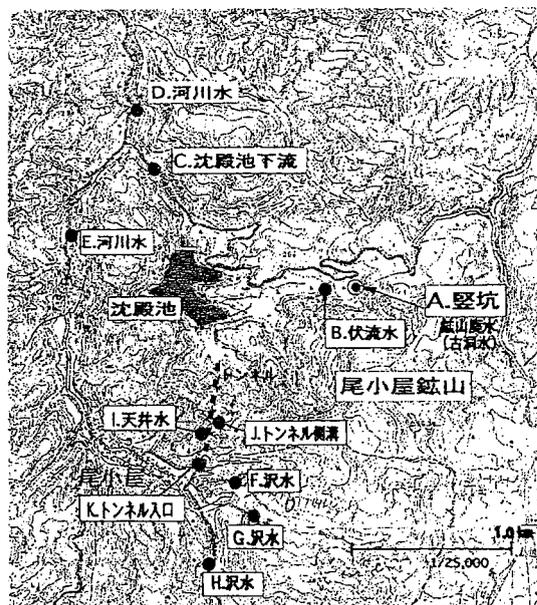
山本 政儀<sup>1</sup>、坂口、綾<sup>1</sup>、小藤 久毅<sup>2</sup>、小田 寛貴<sup>3</sup>、中村 俊夫<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>金沢大 LLRL, <sup>2</sup>日本海洋科学振興財団むつ海洋研究所、<sup>3</sup>名大年代セ)

**緒言：**ウラン系列核種、特に  $^{238}\text{U}$  と  $^{234}\text{U}$  の放射非平衡は、ウランの挙動も含めて地球化学的に興味深い研究対象である。我々は、温鉱泉や河川水中の  $^{238}\text{U}$  濃度及び  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比の測定を継続しており、これまでに  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比が約 50 の異常に高い温泉水（石川県辰口温泉）を見い出してきた。一般に、このような現象は、中性・還元雰囲気中で反跳由来  $^{234}\text{U}$  の岩石等からの優先的なリーチングで説明されてきた。今回、このような研究の一環として、尾小屋鉱山地下放射能測定室周辺の地下水や河川水のウラン同位体を測定してきた結果、特に鉱山からの酸性廃水（古洞水）で 10-15 の高い  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比を検出した。研究地の尾小屋鉱山（石川県小松市）は、1878 年（明治 14 年）に操業が開始され、1971 年（昭和 46 年）に閉山するまでの 93 年間、黄銅鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱等の採掘が行われていた。現在も尾小屋鉱山跡では、竪坑と呼ばれる坑口から高濃度の重金属を含む酸性（pH 約 3.5）の廃水が流出し続けている。昭和 28 年以来、消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）による中和処理が行われており、廃水は沈殿池（昭和 47 年までは選鉱粉体の捨て場）に導入され、さらに処理を行って上澄み液を梯川の支流に流している。本研究では、この地域の周辺地下水や河川水のウラン同位体組成も含めて、この古洞水の高い  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比（AR 値）の成因について検討した結果を報告する。

**実験方法：**右図に示す地点で、水試料を採取して直ちに pH、電導率、酸化還元電位等を測定した。通常 20 L を用いて、収率補正用の  $^{232}\text{U}$  添加-鉄共沈-イオン交換操作によりウランの精製を行い、電着後、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーによりウラン同位体  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  を定量した。竪坑からの廃水については、約 300 L を用いて、トリウム同位体（特に  $^{234}\text{Th}$ ）の測定、さらにこの廃水の滞留時間を推定するために炭素同位体（ $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ ）の測定（AMS）も実施した。

**結果：**竪坑からの廃水（A 地点）は、pH 3.5-4、Eh は 450-500mV でほぼ一定、EC は 500-700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  と高い値を示す。田崎らによれば DO は 0.2-0.5 mg/L と貧酸素状態にある。 $^{238}\text{U}$  は、季節的に大きな変動を示さず 0.5-0.8mBq/L で AR 値は 13-15 と高い。B 地点も A 地点とよく似た傾向を示す。トンネル内の側溝等の水は、中性に近く  $^{238}\text{U}$  濃度は 0.02mBq/L 前後と低い AR 値は 12-16 と高い。他の河川や沢水の  $^{238}\text{U}$  濃度は、概ね 0.1 mBq/L 以下で AR 値は 1.5-4 程度まで変動している。最も興味深いことは、鉱山からの古洞水で、酸性で  $^{238}\text{U}$  濃度が高いにもかかわらず AR 値が高いことである。一般に、古洞水は S を含む黄鉄鉱などが地下水に溶解、地表近くで酸素に触れ  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  になり、S は  $\text{SO}_4^{2-}$  を形成し酸性になると言われている。古洞水の滞留時間（ $^{14}\text{C}$  の測定より推定）も交えて、この高い AR 値の成因を議論する。



Uranium in mine drainage from the disused Ogoya Mine in Ishikawa Pref., Japan - Unusually high  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios -

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Kofuji, H., Oda, H., Nakamura, T.

土壤フミン酸およびフルボ酸中の Pu 濃度と土壤中 Pu 濃度の間の線形関係

(京大炉、大阪産業大<sup>1</sup>) ○藤川 陽子、池田恵美<sup>1</sup>、菅原正孝<sup>1</sup>

**要約** 多数の地点において、核実験由来の Pu につき、土壤中の濃度と、その土壤から抽出・精製したフミン酸およびフルボ酸中の Pu 濃度を測定した。特にフミン酸については両者の間に相関係数 0.9 を超える明白な相関が認められた。フルボ酸の場合の相関はフミン酸のそれよりやや弱かった。一方、Cu や U などの元素成分については、Pu の場合のような明確な線形関係は認められなかった。土壤中の Pu は主にフォールアウト起源であるために他の元来土壤中にある元素に比べ化学形が単純で、土壤溶液のその濃度が土壤中の濃度は相関性があると推定される。その場合、腐植物質と強固に結合した Pu の腐植物質中濃度と土壤溶液中の Pu 濃度の間には、線形関係があることになる。

**実験方法** 褐色森林土(長崎市西山) 4 試料および岡山県の黒ボク土 7 試料を採取し、それぞれ、土壤から腐植物質(フミン酸とフルボ酸)を抽出した。抽出方法の詳細は Fujikawa and Fukui (Water, Air Soil Pollut. 131 (2001) 305-328) 参照。いずれの画分も、抽出の後精製し、特にフミン酸についてはフッ化水素酸および塩酸による洗浄を行って、フミン酸とイオン交換性の結合をしている元素を可能な限り除去した。これら抽出した腐植物質ならびに土壤中に含まれている Pu, U, Cu 等の濃度を測定した。分析方法は、Fujikawa and Fukui (Water, Air Soil Pollut. 124(2000) 1-21) および Fujikawa *et al* (J. Radioanal. Nuclear Chem. 252 (2002) 399-405)を参照。

**実験結果**

Fig.1, 2 に Pu と Cu について土壤中の濃度とフミン酸中の濃度の相関をとったものを示す。

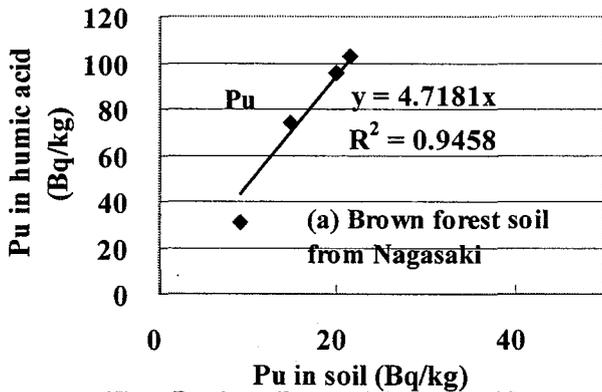


Fig.1 Pu in soil vs. soil humic acid

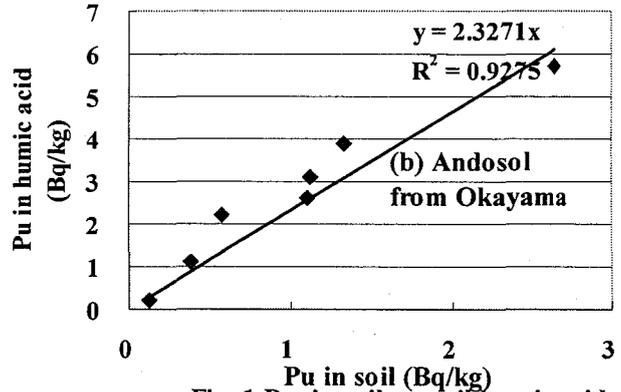


Fig. 1 Pu in soil vs. soil humic acid

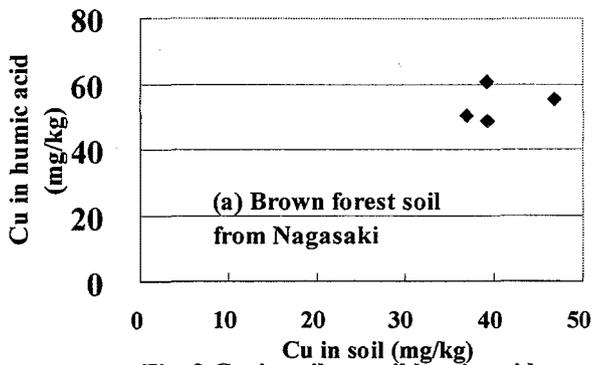


Fig. 2 Cu in soil vs. soil humic acid

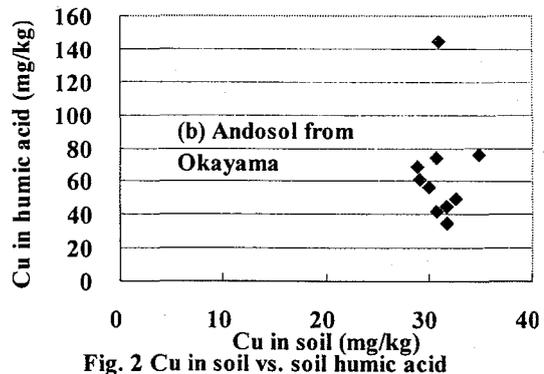


Fig. 2 Cu in soil vs. soil humic acid

Correlation between plutonium concentration in soil and in humic substances from Japan  
FUJIKAWA, Y., IKEDA, E., SUGAHARA, M.

## α線スペクトロメトリーによる鉄化合物中のウラン及びトリウム の定量に関する研究

(武蔵工大工<sup>1</sup> 東北大学金研<sup>2</sup>)

高野 元志<sup>1</sup>, 岡田 往子<sup>1</sup>, 平井 昭司<sup>1</sup>, 三頭 聡明<sup>2</sup>, 原 光雄<sup>2</sup>

### 1. はじめに

本研究では鉄化合物中、特に鉄鉱石中に含有するウラン及びトリウムの各同位体を定量し、これら試料のウランとトリウムによる放射平衡の評価をおこなう分析法の検討を行った。本分析法はフッ化サマリウム共沈法を応用したα線スペクトロメトリーである。

### 2. 実験

分析する試料に JSS805-1 (MBR 産) と JSS803-4 (ハマスレー産) の赤鉄鉱の標準物質を用いた。試料をフッ化水素酸と塩酸の混酸で加熱溶解し、蒸発乾固寸前まで蒸発後、再び塩酸で溶解した。その後、アスコルビン酸と亜鉛溶解の水素発生により U(VI) を U(IV) に還元した。還元後、ウラン及びトリウムをフッ化ネオジム共沈で分離した。ネオジム沈殿をホウ酸飽和濃塩酸で溶解後、アンモニア水を加え、ウランとトリウムを水酸化ネオジム共沈させ、ホウ酸から分離した。沈殿試料を塩酸で溶解し、ウランとトリウムを陰イオン交換分離した。ウランを陰イオン交換樹脂に吸着させ、トリウムを流出させた。その後、ウランは純水で溶離し、還元後フッ化サマリウム共沈させて沈殿をサイクロポアフィルター上に回収した。フィルターをプラスチック板に張り付け、α線測定試料とした。陰イオン交換で分離されたトリウムを水酸化ネオジムで共沈捕集し、硝酸で溶解後、ネオジムと分離するため陰イオン交換樹脂に吸着させた。希塩酸でトリウムを溶離後、フッ化サマリウム共沈させてウラン同様に測定試料を作製した。測定器はα線スペクトロメーターシステム (EG&G ORTEC 社) と検出面積 900mm<sup>2</sup>、厚さ 100 μm の Si 検出器 (Canberra 社) を用い、得られたスペクトルは MCA (Aptec 社) を利用してパーソナルコンピューターで解析した。試料は検出器と 2cm 離して設置し、試料チャンバー内を真空にした状態でα線測定した。

### 3. 結果と考察

分析結果を Table 1 に示す。各核種の放射能はその核種と <sup>147</sup>Sm とのピーク面積比から求めた。回収率は INAA の定量値から求めた放射能との比から求めた。以上の結果から、100%に近い回収率が得られた。<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U の比が両試料において 0.8 に近い値で1以下となっており、<sup>230</sup>Th と <sup>234</sup>U の間で放射非平衡となることが分った。トリウム系列の <sup>232</sup>Th と <sup>228</sup>Th の核種間では放射非平衡は見られなかった。\* S. Suzuki, S. Hirai : BUNSEKI KAGAKU Vol. 44, No. 3, pp. 209-215 (1995)

Table 1 Analytical results of isotopes of U and Th in red iron ore

JSS sample	Decay series	Nuclide	Activity (mBq/g)		Recovery (%)
			This work	INAA*	
805-1	Th-series	<sup>232</sup> Th	1.58±0.29	1.42±0.12	110
		<sup>228</sup> Th	1.52±0.29	—	—
	U-series	<sup>238</sup> U	47.0±1.9	42.3±2.5	110
		<sup>234</sup> U	44.7±1.9	—	—
	Th-series	<sup>230</sup> Th	36.9±1.6	—	—
		<sup>232</sup> Th	10.2±1.7	10.6±1.2	96
803-4	Th-series	<sup>228</sup> Th	11.3±1.8	—	—
		<sup>238</sup> U	17.9±1.8	19.0±1.0	94
	U-series	<sup>234</sup> U	15.9±1.7	—	—
		<sup>230</sup> Th	12.3±1.9	—	—

±: Standard deviation      n = 2~3

Determination of uranium and thorium in iron compounds by alpha spectrometry  
TAKANO, M., OKADA, Y., HIRAI, S., MITSUGASHIRA, T., HARA, M.

## 六フッ化ウランからの中性子放出について

古川路明（四日市大）、小村和久（金沢大 LLRL）、今中哲二（京大原子炉）

## 1. はじめに

1999年9月30日に臨界事故を起こしたJCO（株）東海事業所の構内に事故後に置いた金の中に生成したミリベクレル程度の $^{198}\text{Au}$ の $\gamma$ 線測定によって、中性子線強度が通常の場合より高いことが明らかになった。その後の調査研究によって、軽水炉の燃料に用いられる低濃縮ウランを含む六フッ化ウランを保管している場所では一般的に認められる現象であることが分かってきた。ここでは、中性子発生之源として自発核分裂と核反応の寄与について考察した結果を報告する。

## 2. 自発核分裂に夜中性子の発生

中性子発生之源として $^{238}\text{U}$ の自発核分裂を考慮せねばならない。自発核分裂の半減期を $8.3 \times 10^5$ 年とすると、1kgの $^{238}\text{U}$ は毎秒6.7回の自発核分裂をおこなう。核データにともなう誤差を考えると、発生中性子数は14 - 16/秒となる。

3.  $^{19}\text{F}(\alpha, n)$  反応による中性子の発生

低濃縮ウラン( $^{235}\text{U}$ , 4.0%)中に含まれる $^{234}\text{U}$ は $^{238}\text{U}$ の6倍の壊変率をもち、アルファ線エネルギーが4.7MeVであって $^{238}\text{U}$ の場合より高いことも考えると、 $^{234}\text{U}$ からの $\alpha$ 線がフッ素に入射するとき起こる $^{19}\text{F}(\alpha, n)$ 反応を考えればよい。この反応は-1.949MeVのQ値をもち、2.5MeVで反応が起こり始め、断面積は4MeVで80mb、5MeVで140mbに達する。

この際の中性子発生率は無限大媒体中に点状中性子源の存在として次のように計算できる。

$$(\text{中性子発生率}) = (\alpha \text{線発生率}) \times (\text{単位面積あたりの標的核数}) \times (\text{反応断面積})$$

低濃縮ウラン( $^{235}\text{U}$ , 4.0%)1kgに含まれる $^{234}\text{U}$ の壊変率は $7.2 \times 10^7 \text{Bq}$ であり、「 $\alpha$ 線発生率」は $7.2 \times 10^7 / \text{秒}$ となる。「単位面積あたりの標的核数」は、有効な $\alpha$ 線飛程を $3 \text{mg}/\text{cm}^2$ とすると、 $3.0 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ になり、「反応断面積」を60mbとすると、中性子発生率は、

$$(\text{中性子発生率}) = (7.2 \times 10^7) \times (3.0 \times 10^{19}) \times (6 \times 10^{-26}) = 130 / \text{秒} \text{となる。}$$

上の数値は予備的な値であり、様々な誤差を考えると、発生中性子数は110 - 150/秒となる。この値は上記の自発核分裂の場合より大きい。

なお、低濃縮ウランを酸化物として保管する場合はフッ化物として保管する場合より核反応による中性子の発生は非常に少ない。

## 4. おわりに

核反応による中性子の発生が自発核分裂に基く発生を上回ることが示された。解析の詳細、施設外における中性子流束および保管施設周辺における金の中に生成した $^{198}\text{Au}$ の $\gamma$ 線測定の結果については学会当日に報告する。

## 自覚と自主性に基づく放射線学習／関与

(サイエンス・ボランティアR<sup>1</sup>・財・環境研<sup>2</sup>) ○村林久美子<sup>1</sup>・荒谷美智<sup>2</sup>

【はじめに】約30年前に開始された青森県下北半島（原子力半島）における「むつ小川原開発」や原子力関連施設の建設は進行しており、今なお様々な利用法、例えば「特区」構想にみられるように積極的に検討されている。一方、一般市民の側では、茨城県における民間核燃料製造会社JCO東海事業所における中性子臨界事故を機に「知らされる存在」から「知ろうとする存在」へと変り、積極的に学習する態度を見せ始めている。ここでは青森県における市民の自主的な放射線学習の取り組みと、それらをめぐる関与について報告する。

【市民の自主的な取り組み】①下北半島活性化研究会：平成3年に自主生活圏を意識した地域づくりを推進するため青年会議所、交通会社等および下北半島を形成する11市町村が一体となって発足。「長期ビジョン」を作成し、観光とエネルギーを軸に研究者や県の担当者を招いて勉強会を開き、地場産業の活性化と地域の安全に向けて柔軟に活動している。②六ヶ所村読書愛好会：平成7年、六ヶ所村文化協会の設立に際して新サークルとして発足。村内にある研究所の女性科学者らの関与を機に「原子力について正しく知ろうとする」意識が村民の間で高揚。同年創刊の「読書愛好会会誌」（最新号：156号）には、県内外の会員はじめ趣旨に賛同する投稿者が読書感想文、開拓や巨大開発の体験、エネルギー講演会や原発立地県視察への参加と交流、県内の子供たちへの科学教育の一端を担うなど、多彩な動きが活写されている。また、会誌が一年分毎に編集された『六ヶ所村女性たちの発信』（全7巻）が平成8年より発行されている。③特定非営利活動法人 資源循環型社会発信地域創造グループ（NPO法人エッグ）：平成12年に環境とエネルギーをテーマとする地域づくりの活動を目的に発足。その活動の一つとして青森県のボランティア基金「青い森ファンド」を使い六ヶ所村において環境中性子の測定を金沢大学 小村和久教授の指導のもとに実施。定期開催の「青い森・地球エネルギーフォーラム」では国内外の環境・エネルギー関連の第一人者らを招いて地域住民が学び、児童・生徒が研究発表を行い、併催の科学教室は、新しい科学の一端に触れる場となっている。④青い森・科学BBL（Brown Bag Lunch）：国際ソロプチミスト青森（奉仕団体）周辺の人々が主に中心になって平成14年に設立。県内の幼稚園児（親と一緒に）から一般人を対象に「自然放射線も花鳥風月の内」と捉え身近なものから科学に入っていく活動を展開。日本女性科学者の会会員や、県内の研究所の科学者を招いて勉強会の開催、青森県との提携事業（平成15年4月「あおり県民カレッジ連携機関」に指定）など幅広く活動している。

【考察】科学技術の急速な発達に伴わない人々の科学的素養（リテラシー）の欠如は度重なる人為的事故、国や企業による情報公開の遅れ、マスコミ情報による惑い、遠因として青少年の理科離れを惹起している。その中であって地域住民は＜国策におけるエネルギーの最重要拠点で生活している＞という意識から「正しく知ろうとする」至極当り前の姿勢を見せてきている。長年の要望に基づいて、今年5月には「資源エネルギー庁青森原子力産業立地調整官事務所六ヶ所連絡室」が開設された。また同時期に認定された青森県南における「環境・エネルギー産業創造特区」は、地場の特色を最大限に活かす住民による提案であり、主導権をとりつつ地域づくりの情報発信が国内外に向けて活発に行われている。ここで述べた活動には、国や行政、企業などから情報の一方向的な流れによる従来の方法を超えた創造的な面があると言えよう。

Learning of and Participation in Radiations based on awareness and voluntarism

Murabayashi, K., Aratani, M.

## 原研におけるCTBT関連技術開発のための研究活動状況

(原研) 篠原伸夫、広田直樹、伯耆田貴憲、井上洋司、熊田政弘、黒澤義昭、  
宮本ユタカ、中原嘉則、小田哲三、打越貴子、山本洋一

### 1. CTBTの概要

1996年9月に国連総会で採択された包括的核実験禁止条約(CTBT)は、「いかなる場所においても核兵器の実験的爆発及び他の核爆発を禁止し及び防止する」ことを目的とし、その発効に向けて、既に多くの国で国際検証体制の整備が進められている。

### 2. CTBT国際検証体制

CTBTの国際検証体制は大きく分けて次のように分類される。

(1)国際監視制度(IMS)：放射性核種監視(観測所、公認実験施設)、微気圧振動監視、地震学的監視、水中音波監視 [図1参照]、(2)国際データセンター(IDC、在ウィーン)、(3)国内データセンター(NDC)：日本の場合；第1国内データセンター(微気圧振動、地震学的データ解析)、第2国内データセンター(放射性核種データ解析)、(4)現地査察制度。

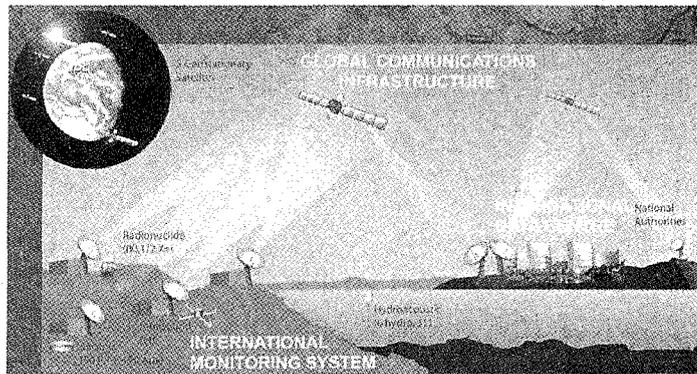


図1. CTBT国際監視システムの概要

これらの検証体制のうち、原研は放射性核種監視施設並びに第2国内データセンターの整備・運用を担当している。

### 3. CTBTへの原研の貢献

**放射性核種監視観測所**：現在CTBT機関準備委員会から原研が受託する形で高崎研構内及び宇宙開発事業団沖縄宇宙通信所敷地に整備・運用を進めている。

**放射性核種公認実験施設**：上記の放射性核種監視観測所で核分裂に係わる異常なデータが検出された場合にその観測所の大気捕集フィルター、又は現地査察で採取した塵などの試料は、CTBT機関が指定する公認実験施設に送られる。条約上、原研東海研に放射性核種公認実験施設を設置することが定められており、現在その整備を進めている。

**第2国内データセンター**：国際監視制度の施設で観測されたデータは、毎日ウィーンにある国際データセンターに送られる。国際データセンターは、そのデータを整理・分類し、各国の国内データセンターに発信するが、そのデータが核実験によるものかどうかの判断は一切せず、判断は各国の国内データセンターに委ねられる。我が国では、国内検証体制の運用に向けて原研が放射性核種データの解析を目的に国内データセンターを整備している。本討論会では、原研におけるこれらCTBT関連技術開発のための研究活動状況を報告する。

#### Recent Status of Research Activities for Development of CTBT-Related Technologies at JAERI

Nobuo SHINOHARA, Naoki HIROTA, Takanori HOUKIDA, Yoji INOUE, Masahiro KUMATA, Yoshiaki KUROSAWA, Yutaka MIYAMOTO, Yoshinori NAKAHARA, Tetsuzo ODA, Takako UCHIKOSHI, Yoichi YAMAMOTO

## サマリウム共沈法で作成したアルファ線源の電子顕微鏡観察

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 東北大金研・大洗<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>, 京大炉<sup>4</sup>,  
東北大・核理研<sup>5</sup>, 金沢大理<sup>6</sup>)

○菊永英寿<sup>1</sup>, 三頭聰明<sup>2</sup>, 原光雄<sup>2</sup>, 笠松良崇<sup>3</sup>, 篠原厚<sup>3</sup>, 高宮幸一<sup>4</sup>,  
大槻勤<sup>5</sup>, 結城秀行<sup>5</sup>, 木下哲一<sup>1</sup>, 横山明彦<sup>6</sup>, 中西孝<sup>6</sup>

【はじめに】 我々は Th-230 または Th-232 を制動放射線または陽子で照射し、その核反応で生成する Th-229m と Th-229g の  $\alpha$  線測定を行っている。 $\alpha$  線源を調製する方法としては蒸発法、電着法、共沈法などがあるが、我々の実験では迅速かつ簡便に目的核種を高収率で上質の線源に調製する必要があり、サマリウム共沈法を用いている。サマリウムには天然の  $\alpha$  放射性核種 (Sm-147, 148) が存在するので、既知量のサマリウムを  $\alpha$  線スペクトロメトリーの内標準に出来るという利点もある。しかし、上質の  $\alpha$  線源をつくるための条件・手法は十分に検討されていない。そこで本研究では、種々の条件下で  $\alpha$  線源を調製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察及び  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行ってサマリウム共沈法による  $\alpha$  線源調製の最適条件を探ってみた。

【実験及び結果】 まず、サマリウム共沈法で調製した線源の均一性を  $\alpha$  トラック法で確認した。約 10 Bq の Am-241 を 30  $\mu$ g のサマリウムの水酸化物に共沈させ、アルミナ製の実効直径 18 mm, 孔径 0.02  $\mu$ m のメンブレンフィルタ (Whatman, Anodisc 25) でろ過し、130°C で 10 分間乾燥させ  $\alpha$  線源を調製した。固体飛跡検出器用プラスチック板 (永瀬ランダウア, バリオトラック) を線源から約 0.5mm の位置で 17 時間  $\alpha$  線に曝した後、50°C の 6M 水酸化ナトリウムで 46 時間エッチングを行い Am-241 の分布を観察した結果 (図 1), 均一な線源であることが確認された。さらに、水酸化サマリウム、フッ化サマリウムの沈殿について同様に調製した  $\alpha$  線源を SEM で観察した (図 2)。水酸化物はフィルター表面のほぼ全面に均一に捕集されており、 $\alpha$  線スペクトロメトリーにおける Sm-147 のピークの分解能も良い。フッ化サマリウムについては、沈殿の析出を完全に目的で沈殿を 30 分間熟成した後にろ過した結果、沈殿が大きくなりピークの分解能が悪くなった。その他の条件についてもデータを取得し、サマリウム共沈法の最適条件を明らかにしていく。

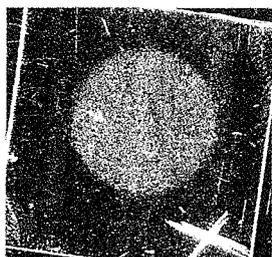


図 1.  $\alpha$  放射能の分布

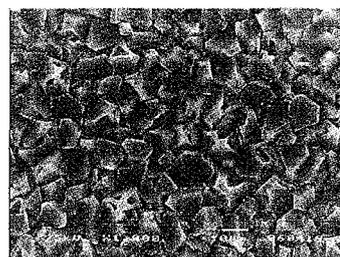
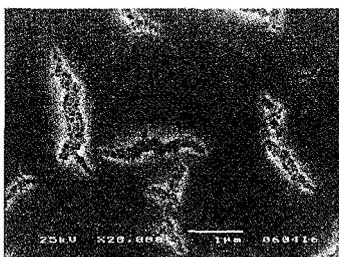


図 2. 水酸化サマリウム(左)とフッ化サマリウム(右)の SEM 写真

An examination of the alpha sources prepared by samarium coprecipitation method under a scanning electron microscope

KIKUNAGA, H., MITSUGASHIRA, T., HARA, M., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A., TAKAMIYA, K., OHTSUKI, T., YUKI, H., KINOSHITA, N., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

## 山地小流域流出地下水中ラドン濃度の経年変化

<sup>a</sup>大妻女子大・社会情報, <sup>b</sup>大阪教育大学 堀内公子<sup>a</sup>, 小林正雄<sup>b</sup>

## 1) はじめに

一般に地質環境が地下水の化学成分に反映してくることは充分予想されることで、地下水の水質は地質的な情報を提供してくれる可能性がある。地すべり地域における地質条件は、地域によって異なり、地下水の水質は各地すべり地域の地質条件の特性を指示するものと考えられる。

近年、宅地開発やゴルフ場造成にみられるように、大規模な土地開発が上流域にまで及んでいる。これらの土地改変は自然の水循環系を変化させるだけでなく、山地崩壊や、河川水・地下水汚染などの災害や水質循環変化の要因にもなっている。これまで、山地小流域の流出に関して数多くの調査・研究が行われ、山地部では降雨流出時における総流出量の約90%が地下水流出成分によって占められていることが分かって来た。しかし、土地人工改変地域や地滑り地域を含む流域の流出過程や水循環系の変化が顕在化するまでの期間は相当長期に及ぶと予想され、そのような流域の流出特性を把握するためには長期間の調査・研究が必要である。

本研究では地形・地質及び土地利用形態など、場の条件が異なる3つの小流域の流出特性を明らかにすることを目的とし、1998年6月(ラドンは10月)より調査を開始し現在も継続中である。調査はラドン濃度、降水量、流量、地下水位の観測および水質調査等である。

## 2) 対象流域の概要と調査方法

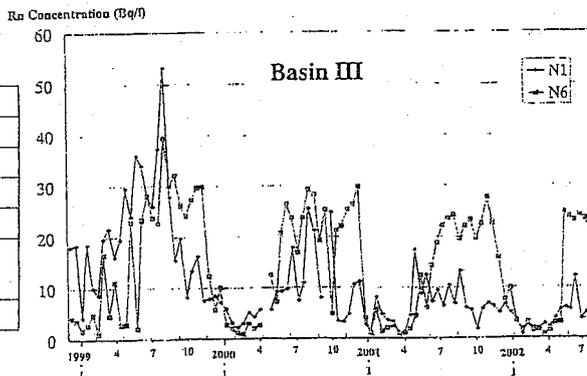
調査流域は大阪府柏原市域に位置する3流域で、第1は流域内に断層が分布する地すべり地を含む流域(流域Iとする)、第2は自然流域(流域II)、第3は山地の一方の斜面を削った土、岩石で谷筋を埋めた人工改変流域(流域III)である。各流域の面積、地質条件などを表に示した。ラドンは月2回、その外は毎週1回ほぼ定期的に行なったが多降雨時には随時実施した。

## 3) 結果および考察

調査の結果総濃度は、流域Iが最も高く、流域III、流域IIの順に低い結果が得られた。ラドン濃度測定濃度は流域ごとに差が見られ、浅層地下水では夏高く冬低い季節的変動が見られた(図)。その他、ラドン濃度を中心にそれぞれの流域の経年変化を報告する。

Table 1 Profile of three basins

Name	I	II	III
Basin area(km <sup>2</sup> )	0.035	0.068	0.042
Av. Height (m)	131	131	70
Av. Slope (degree)	13	13	10
Area	Thick woods	Artificial change	Fruit farm
Geological features	Terayama desite		Osaka group Andesite
Flow	River water	Artificial drain	Artificial drain



Variation of radon concentration in the groundwater flowing out from small mountainside area  
HORIUCHI, K., KOBAYASHI, M.

川崎市における大気中の $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度の連続観測

(明治大理工) ○久木田 和彦、小池 裕也、中村 利廣、佐藤 純

## 1 はじめに

大気中の $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ は、それぞれ地殻から放出されたラドンとトロンの変生成物で、エアロゾルに付着している。川崎市多摩区にある明治大学生田校舎で一ヶ月間(2003年4月)4時間おきにエアロゾルを捕集し、 $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度を観測した。 $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度と観測地点付近の降水量や風速などとの関係について検討した。

## 2 実験

エアロゾルの捕集には、柴田 HVC-500 型ハイボリュームエアサンプラーを用いた。この時の空気吸引速度は $600\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ であり、捕集時間は4時間である。また、捕集に用いたフィルターは Toyo GB-100R ガラス繊維フィルターである。試料中の $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ の定量にはそれぞれ $238.6\text{ keV}$ と $351.9\text{ keV}$ の $\gamma$ 線を用いて非破壊 $\gamma$ 線スペクトロメトリーによった。

## 3 結果と考察

2003年4月1日から30日まで4時間おきの捕集を一ヶ月間連続して行った。大気中の $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度と風速の変動を併せてFig. 1に示す。

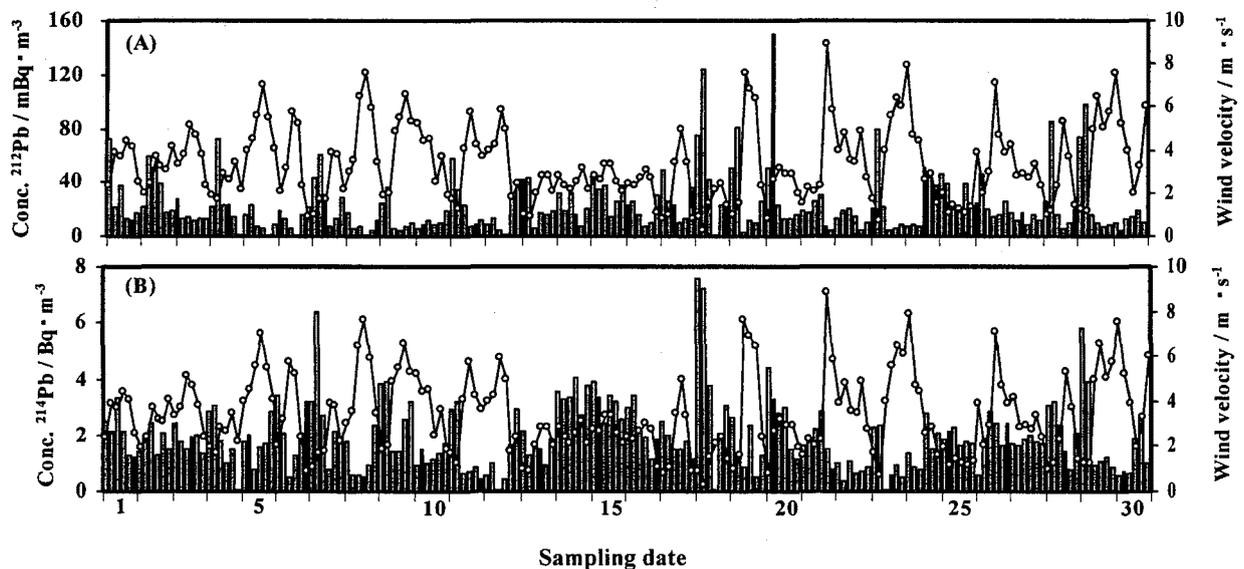


Fig. 1 Variations in the atmospheric concentrations (■) of  $^{212}\text{Pb}$  (A) and  $^{214}\text{Pb}$  (B), and the wind velocity (○) with sampling date for a month (Apr. 2003).

$^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度は、一日の間で明け方に最大値と日中に最小値を示す傾向にあった。大気中の $^{212}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Pb}$ 濃度の最大値はそれぞれ $149\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ と $7.6\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。最大濃度を観測した時を含め高濃度を示した時間帯には降水はなく、風は穏やかであった。風速と $^{212}\text{Pb}$ ・ $^{214}\text{Pb}$ 濃度の相関はわずかに認められた。特に、 $4\text{ m/s}$ 以上の風速のとき低濃度を示していた。また、両核種とも降雨による濃度の減少は明瞭であり、この傾向は特に $^{212}\text{Pb}$ で顕著であった。

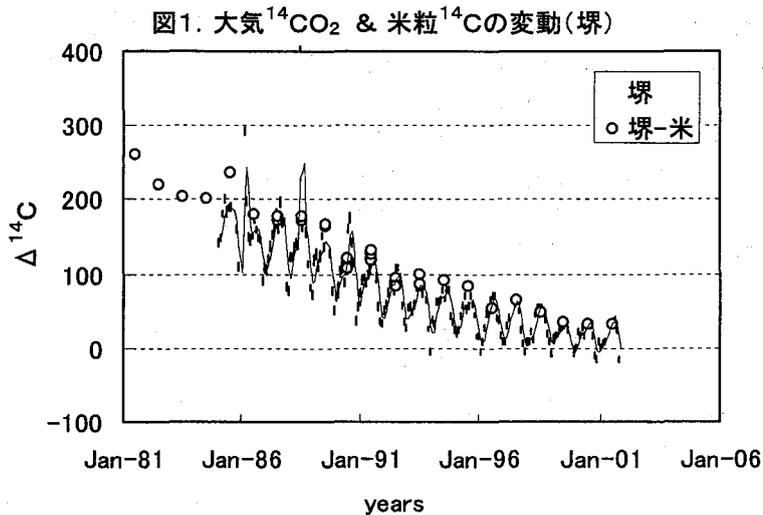
Continuous observation of atmospheric concentrations of  $^{212}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Pb}$  in Kawasaki, Japan.

KUKITA, K., KOIKE, Y., NAKAMURA, T., SATO, J.

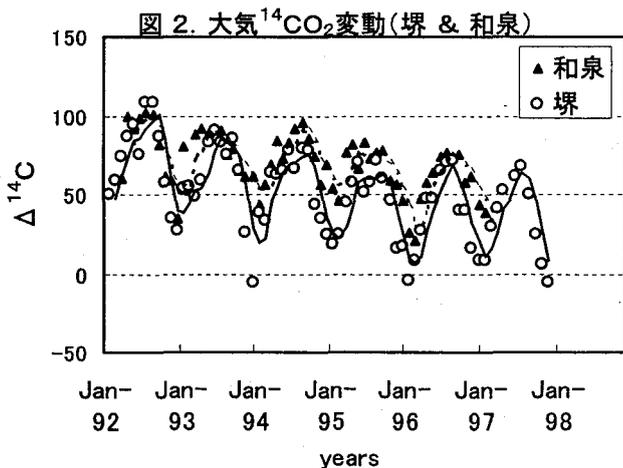
南大阪における大気炭酸ガス $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化 II

阪府大先端研、 柴田せつ子、川野瑛子

我々は全国的から収集した米粒 $^{14}\text{C}$ 濃度から大気炭酸ガス $^{14}\text{C}$ 濃度( $^{14}\text{CO}_2$ )の地域変動、経年変化を調べてきた(1)。一方、1985年から2001年の16年間、堺市に位置する大阪府立



大学先端研、放射線総合センターにおいてNaOH吸収法により月単位で大気 $\text{CO}_2$ を補集、その $^{14}\text{C}$ 濃度変動を追跡、学内圃場で収穫された米粒 $^{14}\text{C}$ 濃度と比較してきた。 $^{14}\text{C}$ 濃度測定にはLSC法を用いた(2)。1993年までの結果は第38回放射化学討論会(1994)で報告している。図1のグラフから、アーバンエリア特有の夏高冬低傾向が明瞭に伺える。米粒 $^{14}\text{C}$ 濃度は夏季大気 $^{14}\text{CO}_2$ と良く一致し、米粒



$^{14}\text{C}$ 濃度が夏季大気 $^{14}\text{CO}_2$ の有効な指標となることを示す。1992年から5年間、堺との比較を目的に、同様の方法を用いて和泉市住宅地域で大気 $^{14}\text{CO}_2$ 測定を行った。図2に示す。堺市は人口80万(P.D.; 5794)の中核都市、一方和泉市の人口は17万(P.D.; 2056)、和泉測定地点は堺測定地点から凡そ南方に15km離れ、ともに平野部に位置する。図2のグラフは、人口800万の超過密地域、大阪府(P.D.; 4650)において隣接する堺市

と和泉市で、大気 $^{14}\text{CO}_2$ 変動に極わずかに差の有ることを示す。和泉では冬季の落ち込みが少なく、夏季 $^{14}\text{C}$ 濃度は若干高い傾向がある。幾つかの周辺地域で産する米粒 $^{14}\text{C}$ 濃度の測定も併せて行った。

(1) 第46回放射化学討論会(2002)

(2) J. Appl. Radiat. Isot., vol. 45 815-816

Secular change in atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  in the south area of Osaka Prefecture II.  
SHIBATA, S., KAWANO, E.

## 冬季雷活動時の環境ガンマ線モニタリングデータの変動特性

(新潟県放射線監視セ<sup>1</sup>, 新潟県保環研<sup>2</sup>, 新潟大理<sup>3</sup>)

○山崎興樹<sup>1</sup>, 大高敏裕<sup>2</sup>, 藤巻広司<sup>1</sup>, 殿内重政<sup>1</sup>, 田邊廣和<sup>1</sup>,  
橋本哲夫<sup>3</sup>

### 【はじめに】

新潟県柏崎刈羽地域は日本海に面し、冬季には降雨雪に伴って雷が多く発生する。冬季雷は、エネルギーがきわめて高いものや正極性落雷が多いなど、夏の雷とは異なる特徴を持っているが、放射線測定器の指示値に上昇をもたらす場合があることも知られている<sup>1,2)</sup>。新潟県では、昭和58年10月から東京電力柏崎刈羽原子力発電所周辺地域において環境ガンマ線の連続測定を実施しているが、測定開始当初から冬季雷活動時に線量上昇がしばしば観測されている。上昇は、電気的ノイズの可能性もある電離箱検出器ばかりではなく、NaI(Tl)シンチレーション検出器や、TLD、蛍光ガラス線量計でも認められている。線量計を鉄塔に設置して、冬季雷に起因すると思われる上空での線量増加現象を捉えた事例は既に報告した<sup>3,4)</sup>。ここでは、最近5年間に観測された線量率10分値の上昇パターンをまとめて報告する。

### 【方法】

9局(2002年2月までは7局)の自動観測局において、地上1.5mに設置した加圧型電離箱検出器(IC)及び2"φ×2"NaI(Tl)シンチレーション検出器(NaI)により空間線量率を連続測定し、テレメータシステムにより降水量、積雪深等の気象観測結果とともに10分毎にデータを収集した。また、NaIに接続したMCAにより、1時間毎にガンマ線スペクトルを測定した。

### 【結果】

冬季雷の影響と考えられる線量率10分値の上昇は、過去5年間に延べ58回観測され、うち10回はNaIも同時に上昇した。IC、NaIとも1点ピークとして現れるが、打点間隔30秒の記録紙上では数点でピークに達し、短時間に放射線の照射を受けたことを示している。NaIが上昇した10例について、ピーク前後の平均値を減じた正味の増加量と比較すると、ICが100nGy/h程度以下ではNaIはICの約1/2、ICが数1000nGy/hに達した場合は1/150以下であった(Fig.1)。

両検出器の増加量に差を生じた理由は、短時間大量照射に対する応答特性の差や3MeV以上の高エネルギー光子の入射量が多かった可能性等が考えられる。上昇ピークを含むガンマ線スペクトル(0.005~5MeV及び5MeV以上)は、全チャンネルで計数が増加したが、3MeV以上の計数の増加量とICの増加量との間には明確な相関が認められなかった。また、2002年1月23~24日に発生した事例では、上昇地点が、海岸線に沿って6時間で段階的に北から南へ約10km移動しており、雷雲活動域の移動に対応して放射線発生源が移動したことを意味している。これらの現象は、雷雲中の強電界とそこを通過する電子との相互作用で発生した制動X線の照射<sup>2)</sup>に起因すると考えるのが合理的であるが、なお今後解明されるべき点が多く残されている。

### 【文献】

- 1) 吉岡満夫他, 福井県環境放射線監視センター年報, 16, 129-132 (1994). 2) Torii, T., et al., J. Geophys. Res., 107, No.D17, 4324 (2002). 3) 山崎興樹他, J. Nucl. Radiochem. Sci., Suppl., 3, p139 [3P23] (2002). 4) 山崎興樹他, 新潟県保健環境科学研究所年報, 17, 94-98 (2002).

Significant features of gamma-ray dose increase associated with winter thunderstorms.

YAMAZAKI, K., OHTAKA, T., FUJIMAKI, H., TONOUCHE, S., TANABE, H., HASHIMOTO, T.

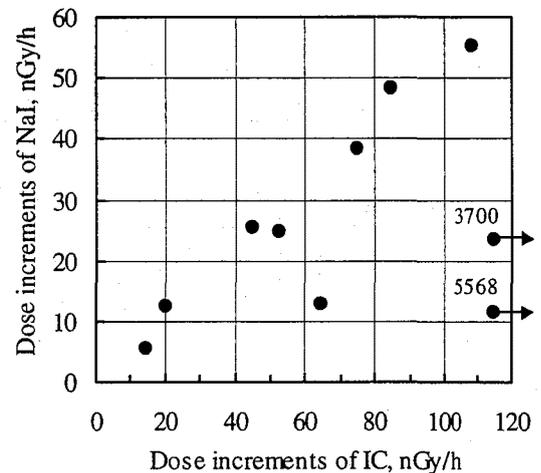


Fig.1. Correlation of dose increments between IC and NaI detectors. These data were compiled from Dec. 1998 to Jan. 2003.

## 大気水蒸気の枯葉への移行—重水による取り込み実験

(熊大理、熊大院自) ○百島則幸、松下力示、長尾雄作

(茨大理) 一政祐輔、一政満子

核融合炉では大量のトリチウムが使用されることから、周辺環境におけるトリチウムの挙動を予め明らかにしておくことが必要である。土壌表層を覆っている枯葉への大気からのトリチウム水の移行に関する知見を得ることを目的として、枯葉への重水水蒸気取り込みを調べた。

【実験】大学構内で4種類の葉(ウメ、カエデ、クス、サザンカ)を採取し、葉の裏側について単位葉面積当たりの気孔数を顕微鏡で数えて求めた。重水曝露実験には、一度乾燥したのち純水に浸し再び湿らせた状態にした葉(枯葉試料と呼ぶ)を用いた。枯葉の裏側が大気に接するようにビニールハウス内に置き、加湿器で重水水蒸気をビニールハウス内に放出し、ハウス内の重水濃度が一定に達したあとに1時間(昼)あるいは2時間(夜)曝露させた。曝露終了後、葉の水分を回収し重水濃度をガスクロで定量した。

【結果と考察】枯葉の含水率は曝露開始時は生葉より高く、葉表面はかなり濡れた状態であった。曝露終了時の葉の含水率は、昼の曝露(相対湿度57-61%)では大きく減少していた(乾燥が進行した)が、夜の曝露(相対湿度99%)では変化は少なかった。枯葉中の重水濃度は大気中重水濃度の4%~87%に達したが、図1に示すように枯葉試料の乾燥が起こった昼の曝露の方が重水の取り込みは小さかった。曝露終了時における重水濃度は昼と夜の実験では大きく異なっていたが、植物葉の気孔数と重水濃度には明らかに同じ傾向が見られ、気孔数が多い植物ほど重水を多く取り込んでいることを図は示している。生きている葉の重水取り込みは気孔を通して起こることが知られているが、結果は枯葉においても気孔が重水取り込みを支配する因子の一つであることを示唆している。

気孔は表皮細胞が特殊化した孔辺細胞2個からできており、その下に呼吸腔と呼ばれる細胞間隙がある。孔辺細胞では気孔側の細胞壁は厚く、反対側の表皮細胞に接した外側の細胞壁は薄い。孔辺細胞が十分に吸水し膨圧(細胞の圧力)が高くなると、外側の薄い細胞壁が内側より伸長するために、孔辺細胞は湾曲して気孔が開く。このように気孔の開閉は孔辺細胞の吸水と脱水による膨圧変化で起こることから、枯葉でも高い含水率の場合は気孔が開いており、乾燥して含水率が低下すると気孔は閉じることになる。昼の曝露における低い重水取り込みは、葉の乾燥が進行し気孔が閉じたことと関係していると考えられる。

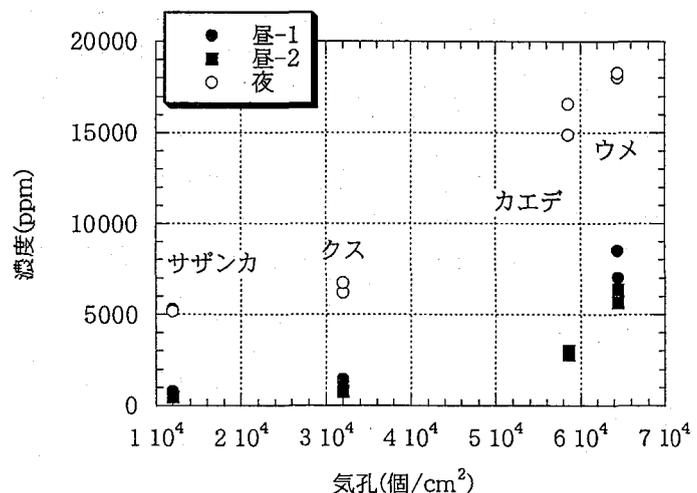


図1 気孔数と重水濃度の関係

Transfer of atmospheric water vapor to dead leaf - experiments using deuterium

MOMOSHIMA, N., MATSUSHITA, R., NAGAO, Y., ICHIMASA, Y., ICHIMASA, M.,

## 大気中トリチウムモニターの開発

(核融合研)佐久間洋一,(名大院工)小金澤孝之, 飯田孝夫,(名大保健)緒方良至 青山隆彦,  
(富大水素研)鳥養祐二,(日本空調サービス)田中将裕,(新大工)太田雅壽, 高見実智己

## はじめに

大気中のトリチウムは、ほとんど水蒸気状(HTO)、水素分子状(HT)、メタン状(CH<sub>3</sub>T)の3つの化学形として存在する。これまで、それらの弁別測定は3つの化学形を別々に水の形で集めて、液シン測定で行ってきた。しかし、この方法は測定に人手と時間を要する上に、結果が出るまでの時間的な遅れもかなり大きい。分子状とメタン状のトリチウムの比放射能は大きく、それらを集めることができれば、比較的簡単に測定できると考えられる。水素収集の基礎的な実験についてはすでに報告している[1]。今回は、その知見を基に全体のシステムの検討を行ったので、それについて報告する。

## 検討及び結果

分子状水素やメタンのトリチウムの比放射能は表1に示すような大きな値である。前回報告した結果等を基に、図1に示したフロー図のようなシステムを考えた。大気からO<sub>2</sub>を除去後、H<sub>2</sub>を添加し、パラジウム合金水素透過膜(Pd膜)でH<sub>2</sub>を分離する。分離したH<sub>2</sub>を比例計数管で測定する。次いでTを含まないCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oを添加して、触媒還元してCH<sub>4</sub>をH<sub>2</sub>に変換し、同様に収集し測定する。O<sub>2</sub>除去には高分子気体分離膜と脱酸素剤を用いる方式を検討中である。

表1 大気中化学形別トリチウム濃度と比放射能

	濃度[mBq/m <sup>3</sup> -air]	比放射能[TU]
分子状水素 HT	~25	5~10×10 <sup>5</sup>
メタン CH <sub>3</sub> T	~12	3~5×10 <sup>4</sup>
水蒸気 HTO	~20	~1.5×10 <sup>1</sup>

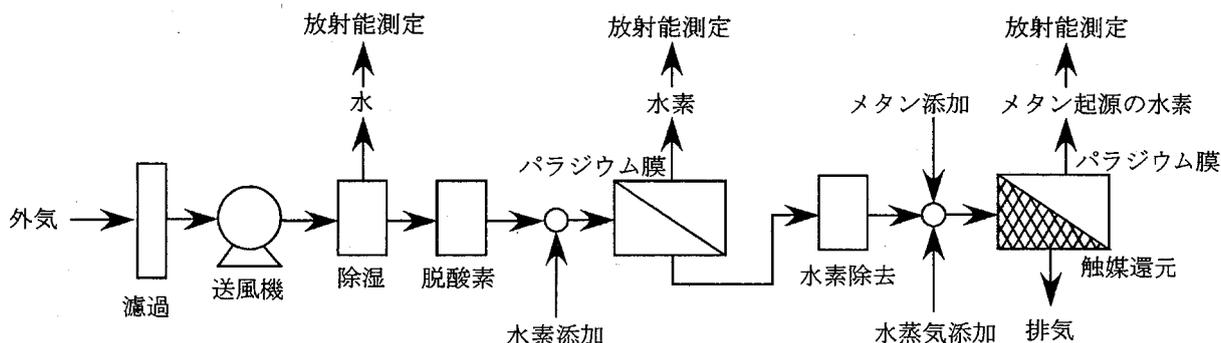


図1 トリチウムモニター装置のフローチャート

試算では、基礎実験に用いた80 cm<sup>2</sup>のPd合金水素透過膜の装置でも、4時間程度で1回の測定ができることになった。

## まとめ

大気中の希薄な分子状水素とメタンを集めてそれぞれのトリチウム濃度を測定するトリチウムモニター装置の概念設計ができた。

参照:[1]佐久間洋一他、第46回放射化学討論会(講演要旨集112頁:3C04)(2002)

Development a Tritium Monitor in the Air

Sakuma Yoichi, Koganezawa Takayuki, Iida Takao, Ogata Yoshimune, Aoyama Takahiko, Torikai Yuji, Tanaka Masahiro, Ohta Masatoshi, Takami Michiko.

放射線による脂質過酸化に対する天然抗酸化物質の抑制効果  
—開始ラジカルの発生場所の影響—

(静岡大理・放射研<sup>1</sup>、京大・原子炉<sup>2</sup>、静岡県立大・環境研<sup>3</sup>)

○土屋春樹<sup>1</sup>、田口英之<sup>1</sup>、齊藤毅<sup>2</sup>

藁科哲男<sup>2</sup>、吉岡寿<sup>3</sup>、吉岡潤江<sup>1</sup>

【はじめに】

近年、健康志向の高まりとともに、老化、発癌、種々の疾病の原因となる活性酸素種を消去できる、天然抗酸化物質の研究が盛んになってきている。当研究室においても、DNA 鎖切断を指標として、茶カテキンの活性酸素消去能について研究してきた<sup>1)</sup>。前回の発表においては、<sup>60</sup>Co ガンマ線照射によって引き起こされる脂質過酸化に対する茶カテキン類の抑制効果を調べた。ここではガンマ線により、脂質膜表面近くの水相で生成したヒドロキシルラジカル(HO・)が、過酸化反応の開始剤として働くと考えた。しかし、開始剤となるラジカルには色々のものがあり、それが水中で発生するか、膜中あるいは膜表面で発生するのか、等により共存する同じ抗酸化剤でも効き方に違いが生ずると考えられる。そこで今回は、脂質膜内でラジカルを発生させ、それによって脂質過酸化を引き起こし、茶カテキンを初めとする抗酸化剤の抑制効果が、ガンマ線による場合とどのように異なるかを調べた。

【実験】

本実験では細胞膜のモデルとして単膜リポソームを用いた。まず卵黄レシチン(95%、日本油脂)に、スピンプローブとして 16-doxylstearic acid (16-NS、Aldrich)、及びラジカル発生剤として AMVN(2,2'-azo bis(2,4-dimethylvaleronitril))(和光純薬)を加えてリポソーム懸濁液を調製した。これに種々の濃度の天然抗酸化物質(epigallocatechin gallate(EGCg),  $\alpha$ -tocopherol( $\alpha$ -Toc), sodium ascorbate(Na-ASC.))を加えた後、ESR 測定用のキャピラリーに採取し、封入した。この試料を 50 °C 恒温槽で加熱し反応させた後、室温で ESR 測定を行なった。

【結果および考察】

抗酸化剤と 16-NS は、過酸化を開始するラジカルおよび生成した脂質ラジカルと、競争的に反応すると考えられる。従って脂質過酸化に対する抑制能の判定は、16-NS の強度の減少が遅いものほど抑制能が大きいとした。ガンマ線照射、つまり・OH により脂質過酸化を開始した試料と、脂質中において AMVN により脂質過酸化を開始した試料では、その傾向に大きな違いが見られた。 $\alpha$ -Toc は、ガンマ線を用いた時よりも AMVN を用いた時の方が、同濃度においても大きな脂質過酸化抑制効果があった。この理由としては、 $\alpha$ -Toc は脂溶性であるために、脂質膜内に位置するラジカルに対しては有効に消去するが、水中や膜表面のラジカルに対しては効果的に働かないということが考えられた。

【参考文献】 1)Y. Ohashi et al. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66(4), 847-852 (2002)

**Protecting Effect of Natural Antioxidants against Lipid Peroxidation induced by Radiation.**

**—Effect of the Location of Initiating Radicals—**

TSUCHIYA, H., TAGUCHI, H., SAITOH, T., WARASHINA, T., YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

## ヒドロキシルラジカルとの反応で生成する 短寿命の DNA 塩基ラジカル (II)

(静岡大理<sup>1</sup>、静岡県大環境研<sup>2</sup>)

○田口英之<sup>1</sup>、土屋春樹<sup>1</sup>、吉岡寿<sup>2</sup>、吉岡潤江<sup>1</sup>

### 【はじめに】

生体内で生成した活性酸素種は、人の遺伝情報を担う DNA を切断するなど様々な障害を引き起こすことが知られている。したがって、その反応の機構を解明することは、非常に重要であると考えられる。水の放射線分解生成物であるヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )による DNA の損傷機構については、今まで電子スピン共鳴(ESR)法を用いた多くの研究が報告されている。しかしこの際に出来る DNA ラジカルは短寿命である為に、通常の方法で、室温でその ESR スペクトルを測定するのは困難である。従って低温における固体状態で測定されたものが殆どであるが、この場合はスペクトルがブロードになり、詳細な解析に向かない。我々は、このような短寿命ラジカルのスペクトルを測定する方法として高速フロー法を開発し、 $\cdot\text{OH}$  との反応で生成する短寿命のデオキシリボースラジカルの解析結果を報告した<sup>1)</sup>。本研究では DNA の構成成分である塩基に注目し、 $\cdot\text{OH}$  との反応により生成する DNA 塩基ラジカルの ESR スペクトルを測定し、その構造を解析した。

### 【実験】

$\cdot\text{OH}$  発生系としては、水の放射線分解で生成する  $\cdot\text{OH}$  と同様の  $\cdot\text{OH}$  を発生することの出来る ( $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ )を用いた。ESR スペクトルは、Bruker 社の ER4117D-MVT dielectric mixing resonator を用いた高速フロー法により測定した。この装置は、一定の流速で 2 液を流し、混合部位から 9.5 mm 離れた測定部分で ESR 測定を行うため、混合から測定までに要する時間が約 1 ms と非常に短く、短寿命ラジカルの検出が可能である。混合する溶液として、A 液( $\text{Ti}^{3+} + \text{DNA}$  塩基 +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )および B 液( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )を用意した。DNA 塩基にはプリン塩基のアデニンとグアニンおよびピリミジン塩基のチミンとシトシンを用いた。

### 【結果及び考察】

$\cdot\text{OH}$  とチミンとの反応により生成したチミンラジカルの ESR スペクトルは 1:1:3:3:3:3:1:1 の強度比をもつダブルカルテット、シトシンラジカルの ESR スペクトルは 1:2:1 の強度比をもつトリプレットであった。スペクトルを解析した結果、 $\cdot\text{OH}$  はピリミジン塩基の C=C 二重結合に付加したと考えられる。スペクトルに N 核との相互作用による分裂がみられないことから、不対電子は炭素原子上に局在していると推定した。更に超微細結合定数の解析から  $\cdot\text{OH}$  は、チミンでは 6 位、シトシンでは 5 位の炭素に結合したことが分かった。一方、 $\cdot\text{OH}$  とプリン塩基との反応では、ESR スペクトルは、未反応の  $\cdot\text{OH}$  のピークにブロードなシグナルが重なったものが測定された。プリン塩基は C=C 二重結合を持たない為に二重結合への付加反応は起こらず、脱水素でラジカルが生じ、その結果、不対電子が局在しない構造になり、ブロードなシグナルを与えたと推定した。

### 【参考文献】

- 1) Y. Ohashi et al. 磁気共鳴と医学, 13, 35-38 (2002)

Short-lived radicals of DNA bases formed by the reaction with the hydroxyl radical (II)

TAGUCHI, H., TSUCHIYA, H., YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

制動放射線照射による  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ナノ粒子の生成機構

(東北大院理) 関根 勉、鈴木崇雄、高山 努、工藤博司  
(東大院工) Mingzhang Lin, 勝村庸介

【はじめに】 過テクネチウム酸イオン ( $^{99}\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ ) を含む水溶液に放射線を照射すると酸化テクネチウム(IV)水和物 ( $^{99}\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) コロイドが生成する。<sup>1)</sup> このコロイド粒子は多数のナノ粒子 (約 2 nm) の集合体であって、放射線によるナノ粒子の生成機構に興味もたれる。粒子が生成するのは弱酸性～中性の水溶液を照射した場合であり、これは  $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$  から  $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  への Tc の還元過程において、水の放射線分解で生成する水和電子 ( $e_{\text{aq}}^-$ ) が重要な役割を果たしていることを意味する。一方、酸性水溶液中では高い還元能力をもつ水素ラジカル (H) が水和電子に代わって多く生成するのにもかかわらず、コロイドは生成せず、その原因はわかっていなかった。そこで、酸性水溶液を対象として分析を進めたところ、 $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ナノ粒子の前駆体を見出したので報告する。

【実験】 照射には、東北大学原子核理学研究施設の LINAC から得られる制動放射線 ( $E_{\text{v,max}} = 30$  MeV、パルス幅 3  $\mu\text{s}$ 、パルス繰返し数 27.3 pps) を用いた。 $^{99}\text{TcO}_4^-$  水溶液 ( $10^{-4}$  M) は硫酸酸性とし、Ar ガスでバブリングした後、ポリプロピレンバイアルに封入してターゲットとした。吸収線量はセリウム線量計を用いて評価した。照射試料の分析には、限外ろ過 (Molecular cut off 10000)、紫外可視吸収測定、ペーパークロマトグラフィーを用いたほか、コロイドの生成した試料については透過型電子顕微鏡により粒径観察を行った。

【結果と考察】 照射試料 (pH 1.8) の紫外可視吸収スペクトルを図 1 に示す。吸収線量の増加にともない  $\text{TcO}_4^-$  由来の吸収ピークが減少するが、それとともに 320 nm 付近に新たに強い吸収ピークが現われ、コロイドとは異なる可溶性のテクネチウム化学種が生成した。最近、

$\text{TcO}_4^-$  酸性水溶液を電解還元した際に

$\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2$  をユニットとするポリマー

が生成することが報告された。<sup>2)</sup> その

吸収スペクトルが本試料のスペクトルと

酷似していることから、放射線照射によ

ってもこのポリマーが生成したと考えら

れる。また、①照射した溶液の pH を 8 に

上げると  $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  コロイドが生成

すること、②pH 2.7 に調整して照射した

溶液中にはポリマーとコロイドが共存し

て生成したことがわかり、このポリマー

がコロイド粒子の前駆体であることがわ

かった。

Tc(VII) から Tc(IV) への還元過程を、

$\text{TcO}_4^-$  の H による還元反応に続く

Tc(VI) 及び Tc(V) の不均化反応とし

て取り扱い、FACSIMILE プログラム

によりシミュレーションを行ったところ、

線量増加に伴う  $\text{TcO}_4^-$  の減少をよく再現

できることがわかり、 $\text{TcO}_4^-$  と H の反応

速度定数は  $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求め

られた。

文献

[1] T.Sekine *et al.*, *Radiochim. Acta*, 90 (2002) 611.

[2] L.Vichot, PhD thesis. The University of Paris XI Orsay (2001).

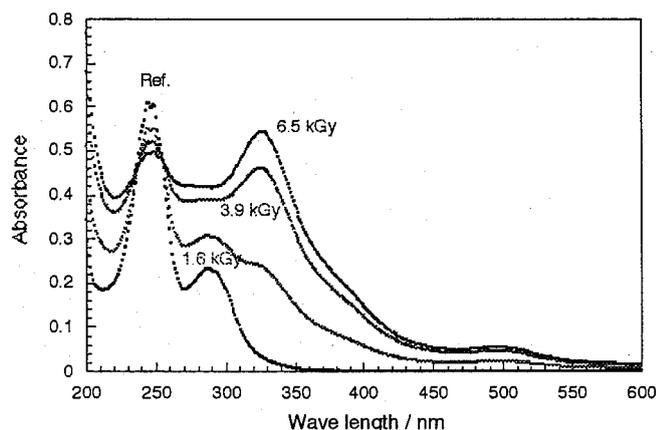


図 1.  $\text{TcO}_4^-$  水溶液 ( $[\text{TcO}_4^-]_0 = 10^{-4}$  M, pH 1.8) の放射線照射による吸収スペクトルの変化。図中、Ref. は未照射試料。

Formation mechanisms of  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles by bremsstrahlung irradiation of  $\text{TcO}_4^-$ .

SEKINE, T., SUZUKI, T., TAKAYAMA, T., KUDO, H., LIN, M., KATSUMURA, Y.

$^{227}\text{Th}$ -EDTMP 錯体の合成と生体内挙動

(金沢大医、東北大金研\*)

○鷲山幸信、絹谷清剛、三頭聰明\*、天野良平

【はじめに】我々はこれまでにネプツニウム系列核種の  $^{225}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}=14.9\text{d}$ ) をマウスに投与し体内生成娘核種の分布を調べその結果、娘核種  $^{225}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=10.0\text{d}$ ) は骨に保持されているのに対し  $^{225}\text{Ac}$  の娘核種  $^{221}\text{Fr}$  ( $T_{1/2}=4.9\text{m}$ ) は骨から遊離することを確認した[1]。これに対しアクチニウム系列核種  $^{223}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}=11.435\text{d}$ ) ではほとんどの娘核種が骨に保持されることが報告されている。また  $^{223}\text{Ra}$  は転移性骨腫瘍に対する有効な治療用核種として基礎や臨床の研究が行われている[2, 3]。この  $^{223}\text{Ra}$  の親核種である  $^{227}\text{Th}$  ( $T_{1/2}=18.72\text{d}$ ) は  $\alpha$  壊変核種であり、半減期も適度に長いため、選択的に骨に集積させることができれば  $^{223}\text{Ra}$  以下の娘核種を利用した更なる治療効果が得られることが期待される。したがって本実験では  $^{227}\text{Th}$  と骨親和性のキレート剤である EDTMP (エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸) との錯体を合成するための最適条件の設定を行い、マウスによる体内挙動を調べた。

【実験】 $^{227}\text{Th}$  は東北大学金属材料研究所大洗施設にて親核種  $^{227}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=21.77\text{y}$ ) と平衡状態にあるものから化学分離を行い調製した。錯体は合成の最適条件を求めるためにマイクロチューブに  $^{227}\text{Th}$  の塩酸溶液と EDTMP 溶液を加え、pH, EDTMP 溶液濃度, 攪拌時間, 温度を変化させて行った。 $^{227}\text{Th}$ -EDTMP 錯体の収率はペーパークロマトグラフィによる分析から行った。その後、最適条件で動物実験用の  $^{227}\text{Th}$ -EDTMP 錯体を合成し、7 週齢 ICR 系雄マウスに 0.1mL を尾静脈投与、15, 30 分, 1, 3, 6, 12 時間, 1, 3, 5, 7, 10, 14 日後に解剖を行った。肝臓、腎臓、脾臓、肺、筋肉、大腿骨、頭頂骨、血液を摘出・採取し重量を測定後、 $\gamma$  線スペクトロメトリーを行い  $^{227}\text{Th}$ -EDTMP の各臓器における単位重量当たりの注射量に対する取込み率 (%dose/g) を算出した。

【結果と考察】投与後 15 分後から 14 日後までの取り込み率では特徴的な結果が得られた。 $^{227}\text{Th}$ -EDTMP は大腿骨において投与 15 分後に 6.6%dose/g の取り込みを示し、その後 14 日後まで取り込み率は有意に変化しなかった。一方、軟組織、血液では 15 分後以降、取り込み率が有意に減少していく傾向が見られた。 $\text{Th}^{4+}$  イオンを投与した場合は肝臓への取り込み率が大きいことが知られているのに対し、本化合物は骨への選択的な集積を示したことと長期間にわたる取り込み率の維持が確認されたことから、転移性骨腫瘍治療に対する放射性薬剤としての可能性が示唆された。討論会では合成法や体内動態の詳細について報告する。

## 【参考文献】

[1] Washiyama *et al.*: Proceedings of International Symposium on Bio-Trace Element 2002, 173 (2003). [2] Henriksen *et al.*: Cancer Res., **62**, 3120 (2002). [3] Henriksen *et al.*: J. Nucl. Med., **44**, 252 (2003).

Synthesis of  $^{227}\text{Th}$ -EDTMP and measurement of its biodistribution.

Washiyama. K., Kinuya. S., Mitsugashira. T., Amano. R.

## 壊変系列中の Bi 同位体の核医学応用のために

—サイクロトロン製造  $^{206}\text{Bi}$  による検討—

(金沢大医、理化学研究所加速器基盤研究部)

○鷲山幸信、金山洋介、絹谷清剛、羽場宏光\*、榎本秀一\*、天野良平

【はじめに】天然・人工放射性壊変系列中の Bi 同位体 ( $^{210-213}\text{Bi}$ ) は親核種と平衡状態をとることや壊変に際して Bi もしくは娘核種が  $\alpha$  線を放出することから核医学的治療に対する応用が期待されている。これまでに  $\alpha$  線放出核種を利用する放射免疫療法において  $^{212}, ^{213}\text{Bi}$  が利用されており、 $\beta$  線や  $\gamma$  線と異なる  $\alpha$  線固有の物理的性質 (短飛程、高 LET) による高い治療効果が期待されてきた。しかし  $^{212}, ^{213}\text{Bi}$  は半減期が短いためキレート化合物の安定性や動物実験での体内挙動を正確に把握することや、特に線量評価を行う際の基礎的データを得ることは困難であった。

サイクロトロンで製造できる  $^{206}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=6.24\text{d}$ ) はどの壊変系列にも属さない同位体であり半減期や  $\gamma$  線のエネルギーの観点から短半減期 Bi 同位体の挙動を把握するための代替同位体としての可能性を持つ核種であることが期待されている。本実験では理化学研究所 AVF サイクロトロンの陽子線ビームを利用した  $^{208}\text{Pb}(p, xn)^{206}\text{Bi}$  核反応による  $^{206}\text{Bi}$  製造および照射済み Pb から  $^{206}\text{Bi}$  無担体分離、動物を用いた  $^{206}\text{Bi}$  の代謝実験や  $^{213}\text{Bi}$  を利用した実験結果との比較を行い、壊変系列核種中の短半減期 Bi 同位体の線量評価ができるかを検討した。

【実験】 $^{206}\text{Bi}$  の製造は理化学研究所 AVF サイクロトロンから得られる 14MeV の陽子ビーム ( $3\mu\text{A}$ ) を純度 99.999% の PbO 粉末 79.7mg (高純度化学製) に 4 時間照射して行った。照射済みの PbO 粉末に 1M  $\text{HNO}_3$  を加えて溶かした後、蒸発乾固させ 0.1M  $\text{HCl}$  を加えて塩酸系にした。溶液は 5mL の 0.1M  $\text{HCl}$  に調製した後、陰イオン交換樹脂カラムに通した。次いで 15mL の 0.1M  $\text{HCl}$  をイオン交換樹脂に通しターゲットの Pb を溶離させ、0.1M  $\text{HNO}_3$  を 20mL 加えて  $^{206}\text{Bi}$  を溶離した。溶離液は蒸発乾固後、生理的食塩水 5mL を加えて動物実験用溶液とした。動物実験では 8 週齢 ICR 系雄マウスを使用した。マウス一匹あたりに  $^{206}\text{Bi}$  溶液 0.1mL (4.4kBq 相当) を尾静脈投与した。マウスは投与後 5, 15, 30, 60, 120 分に解剖し肝臓、腎臓、胃、脾臓、大腿骨、血液を摘出・採取した。試料は重量を測定後、 $\gamma$  線スペクトロメリーを行い、各組織における単位重量当たりの注射量に対する取り込み率 (%dose/g) を算出した。

【結果と考察】 $^{206}\text{Bi}$  は投与後 5 分で腎臓に 60%dose/g 集積し、その後 120 分までは 100% dose/g を越えてほぼ一定の値を示した。これに対し、他の組織での取り込み率は 5%dose/g を超えるものはなく、時間の経過とともに減少していった。 $^{213}\text{Bi}$  を用いて得られた同様の実験結果では取り込み率の値に差異が見られたものの、経時的な様相は  $^{206}\text{Bi}$ ,  $^{213}\text{Bi}$  ともに同じであった。このことから長時間にわたる Bi の体内動態はサイクロトロン製造  $^{206}\text{Bi}$  を利用して調べることが可能であり、壊変系列中の Bi 同位体の線量評価に利用できる代替同位体であることが示された。

An application of bismuth isotopes for nuclear medicine.

Washiyama. K., Kanayama. Y., Kinuya. S., Haba. H., Enomoto. S., Amano. R.

アルカリ金属イオンは鼻腔から脳実質に直接移行するか (1)  
—Rb<sup>+</sup>およびCs<sup>+</sup>の挙動について—

(金大医・保<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>)○金山洋介<sup>1</sup>, 柳田智廣<sup>1</sup>, 天野良平<sup>1</sup>, 榎本秀一<sup>2</sup>

【はじめに】嗅覚系を介して鼻腔内から脳内または脳脊髄液内へ至る物質移行を嗅覚輸送という。その移行経路は、嗅神経経路、嗅上皮経路、全身性(systemic)経路の3種に大別される。中でも嗅神経経路では、物質は鼻腔内から嗅神経細胞内に取り込まれ、その神経軸索内を移行して嗅球に到達する。つまり、嗅覚輸送によって物質は鼻腔内から脳内へ、血液脳関門を通ることなく直接移行する。我々はこれまでに、<sup>7</sup>Be, <sup>46</sup>Sc, <sup>48</sup>V, <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn, <sup>56</sup>Co, <sup>59</sup>Fe, <sup>65</sup>Zn, <sup>74</sup>As, <sup>75</sup>Se, <sup>83</sup>Rb, <sup>85</sup>Sr, <sup>88</sup>Y, <sup>88</sup>Zr, <sup>95m</sup>Tc 及び <sup>103</sup>Ru の16核種を含むマルチトレーサーによるRI投与方法スクリーニング実験によってRbのみ鼻腔から脳へ直接移行することを発見し<sup>1)</sup>, さらに<sup>86</sup>Rb シングルトレーサー実験によってその挙動が嗅覚輸送によることを明らかにしてきた<sup>2,3)</sup>。このことは、アルカリ金属イオンもしくはK類似性イオンにおける嗅覚輸送の可能性を示しており、これらイオンの嗅神経経路による移行を明らかにすることが出来れば、脳神経科学領域における重要な発見になると考えている。本研究は、アルカリ金属イオン全般についてこの嗅神経経路の嗅覚輸送挙動の有無を明らかにし、その機序に迫ることを目的として行うものであり、本討論会ではこれまでの結果に加えて<sup>137</sup>Cs シングルトレーサー実験の結果を示し、アルカリ金属イオンのうちRb<sup>+</sup>およびCs<sup>+</sup>の挙動について明らかにする。

【実験】正常8週齢雄のICRマウスを対象とし、<sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>生食溶液を右側のみから片側性に鼻腔内投与した。さらに、全身性経路からの血流による取込影響を検討するため別群に尾静脈投与を行った。投与後3, 6, 12, 24時間後に解剖し、血液採取の後灌流し、肝臓および頭部を摘出した。頭部はさらに左右に分割し、それぞれより鼻粘膜2部位および脳を5部位に分割して採取した。NaI(Tl)オートウェルカウンターにて放射能計測し、取込量(%), 取込率(%dose/g)を算出した。

【結果と考察】<sup>137</sup>Cs 鼻腔内投与群では、鼻粘膜中及び嗅球に高取込みがあり、嗅球から離れた部位になるほど低取込みとなった。鼻粘膜及び嗅球では右側、つまり投与側が反対側に比べ有意に高取込みを示した。一方、尾静脈投与群では顕著に高取込みを示す部位はなく、左右差も見られなかった。さらに、脳内取込率において、嗅球に片側性に取り込まれた<sup>137</sup>Csは時間経過とともに脳のさらに奥、海馬を含む脳部位まで片側性に分布する挙動を示した。これらの結果から、<sup>86</sup>Rbと同様に、<sup>137</sup>Csが嗅覚輸送挙動を示すことが明らかであり、さらにその輸送経路は嗅神経経路であることが強く示唆される。このように、<sup>86</sup>Rbと<sup>137</sup>Csは同様の取込挙動を示したが、その絶対値は大きく異なり、<sup>137</sup>Csはより全身へ分布しにくく、嗅覚輸送によって脳内へ集積しやすいことが示唆された。現在我々はさらにその他のアルカリ金属イオンやK類似性を示すTlイオンに関して嗅覚輸送挙動の有無の検討を行っている<sup>4,5)</sup>。

1)11th Conference of the International Society for Trace Element Research in Humans, 2)International Symposium on Bio-Trace Elements 2002, 3)第46回放射化学討論会, 4)15th International Symposium on Radiopharmaceutical Chemistry, 5)European Association of Nuclear Medicine Annual Congress 2003.

Olfactory transport of alkaline metal ions by intranasal administration (1) —Direct brain uptake of <sup>86</sup>Rb<sup>+</sup> and <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>—

Kanayama, Y., Yanagida, T., Amano, R., Enomoto, S.

## Rf(Z=104)およびその同族元素(Zr, Hf)の オンライン等温ガスクロマトグラフ挙動

(原研<sup>1</sup>, 新潟大理<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>, 大阪大院理<sup>4</sup>) ○金子哲也<sup>1</sup>, 塚田和明<sup>1</sup>, 秋山和彦<sup>1</sup>, 浅井雅人<sup>1</sup>, 石津秀樹<sup>2</sup>, 小野佐和子<sup>2</sup>, 平井利之<sup>2</sup>, 後藤進一<sup>2</sup>, 羽場宏光<sup>3</sup>, 西中一朗<sup>1</sup>, 豊嶋厚史<sup>4</sup>, 市川進一<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>1</sup>, 工藤久昭<sup>2</sup>

【はじめに】最初の超アクチノイド元素であるラザホージウムは、周期表上では4族に属し、そのハロゲン化物は同族のZr, Hfと同様、高い揮発性を持つと考えられている。これらの塩化物の揮発性は、オンラインでのトレーサー実験によればZr~Rf≧Hfと報告されており、RfがZrと同等で、かつHfよりも高い揮発性をもつ理由として相対論効果があげられている[1]。一方マクロ量ではZr, Hf塩化物の熱力学的性質は非常によく似ており、トレーサー量で求めた結果とは異なる。そこで、新たにオンライン等温ガスクロマトグラフ装置を開発し、Zr, HfおよびRfについて、揮発性の差異について検討した。

【実験】実験は、原研タンDEM加速器施設で行った。Zr, HfおよびRfの同位体は <sup>nat</sup>Ge (<sup>18</sup>O, xn) <sup>89</sup>Zr, <sup>nat</sup>Gd (<sup>18</sup>O, xn) <sup>169</sup>Hf および <sup>248</sup>Cm (<sup>18</sup>O, 5n) <sup>261</sup>Rf 反応で同時に生成し、化学分離に供した。化学分離装置への核反応生成物の移送には、He/KClガスジェット搬送法を用いた。

化学分離装置は、目的元素を塩素化する反応室、一定温度に保たれた分離カラム(等温カラム)、および分離された揮発性化合物を測定系へと再搬送するためのリクスター槽からなり、一続きの石英製である。反応室温度はあらかじめオフラインで決定した1000°Cとし、等温部は内径 3 mmφ×1500 mm のスパイラル状とした。

反応室内にKClエアロゾルと共に導入された核反応生成物は、塩素化剤であるCl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>混合ガスと反応し、塩化物を生成する。反応生成物はその揮発性に依りて等温カラムを通過し、リクスター槽に運ばれ、さらに別のHe/KClガスジェット搬送システムにより検出部へと運ばれる。Zr, Hf同位体については、HP-Geによるγ線スペクトロメトリーを用い、Rfについてはα線連続測定装置によるα線スペクトロメトリーを用いて検出・同定を行った。

【結果】Zr, HfおよびRfについて、得られた等温カラム温度-収率曲線をFig. 1に示す。各曲線はともに、約300°C周辺から急速に立ち上がり、350°C手前で最大となり、以降は一定となった。文献[1]と比べると高温側にシフトしている。酸素が4族塩化物の揮発挙動に影響を与えることが知られているが、酸素濃度計によるモニタリングによれば、系内の濃度は十分に低く、また反応ガスに用いたCCl<sub>4</sub>が酸素ゲッターとして機能することから、この影響は考えにくい。一方、エアロゾルに用いたKClによってカラム表面が部分的にコーティングされてしまい、揮発挙動に影響を受けた可能性がある。この場合、本実験結果と文献[1]の結果を直接比較することができない。しかしながら、同一表面上に対する揮発挙動としてみれば、Zr, Hf, Rf間の相対的な比較は可能である。

Zr, Hfについてみると、マクロ量の熱力学的性質の類似性から予想されるように、非常によく似た挙動を示し、熱クロマトグラフ法による結果[2]と一致した。また、RfについてもZrやHfと同様な挙動をとることがわかった。

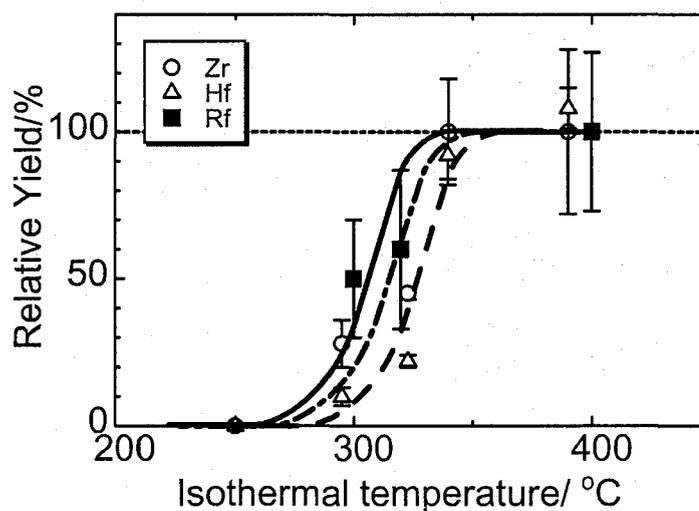


Fig.1 等温カラム温度に対する収率の変化。(○:Zr, △: Hf, ■: Rf)  
反応室温度 1000°C, He/KCl流量2.0L/min, Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> 150 mL/min

[1] Kadkhodayan, B. *et al.* :

Radiochim. Acta **72**, 169 (1996)

[2] Domanov, V. P., *et al.* : Radiokhimiya, **31**, 19 (1989)

On-line Isothermal Gas Chromatographic Behaviour of Rf (Z=104) and its Homologs (Zr, Hf)

KANEKO, T., TSUKADA, K., AKIYAMA, K., ASAI, M., ISHIZU, H., ONO, S., HIRAI, T., GOTO, S., HABA, H., NISHINAKA, I., TOYOSHIMA, A., ICHIKAWA, S., NAGAME, Y., KUDO, H.

## 原研 - KEK共同RNB計画の現状

(原研) ○金子哲也, 松田 誠, 長 明彦, 市川進一, 吉田 忠

JAERI-KEK合同短寿命核加速実験計画 (RNB計画) に基づき、再加速型の短寿命核加速装置の構築が原研タンデム加速器施設で進められている。本計画では、タンデム加速器を1次ビーム源として生成した短寿命核を線形加速器群で再加速し、2次ビームとして様々な研究に供する。最終的には核子あたり8MeVの短寿命核ビームの供給を予定しており、第一段階として2004年度に核子あたり1.1 MeVのビーム加速と利用を目指している。

2次ビームである短寿命核は、重イオン核融合反応によって陽子過剰核を、核子移行反応で安定領域近傍の軽い核を、そしてウランの陽子誘起核分裂反応によって中性子過剰核を、それぞれ生成する。これらの短寿命核をイオン化して目的の核種を引き出すために、迅速かつ効率よくイオン化するイオン源の開発は、本RNB計画を進めるにあたりもっとも重要な要素と位置づけることができる。

現在、ウラン標的装着型FEBIADイオン源と表面電離型イオン源の開発を進めており、ともに  $2.6 \text{ g/cm}^2$  のウラン炭化物を装着できる構造としている。表面電離型の例を図1に示す。標的はこれまでの表面電離型と同様、電子衝撃による加熱を基本とした。これにより2700 Kまでの昇温が可能であり、アルカリ、アルカリ土類、希土類元素の効率のよいイオン化が期待できる。一方FEBIAD型では11族から18族までの元素をイオン化することができる。したがって、この2種のイオン源を用いることで、ウランの陽子誘起核分裂で生成するCoからDyまでの40元素のうち約30元素のイオン化が可能である。さらに分子イオン化法を組み合わせ、元素選択性を目指す。

以上のイオン源開発と平行して、周辺設備の整備も進めている。まず、新しいイオン源の設置のために、イオン源ハウジングごとISOLの加速箱に脱着できるよう、イオン源ハウジングおよび加速箱周辺を一新した。変更に伴うイオンの引き出し・加速電極やレンズ等の再配置については、OPTIC2を用いて検討を行った。

なお、イオン源ハウジングはバルブによって加速箱から切り離し、架台上をスライドすることで脱着することができる。照射後の高線量のイオン源を安全に取り扱うことができるよう、遠隔脱着機構や一時保管庫などの安全取扱のための設備を設計中である。

本報告では、原研-KEK共同のRNB計画における原研タンデムでのイオン源開発の現状ならびにウラン炭化物標的を使用した照射実験について報告する。

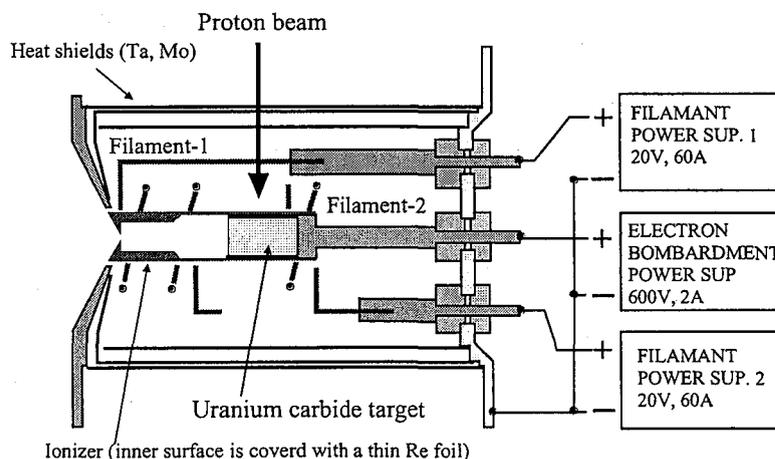


Fig. 1. Schematic drawing of the surface ionization type ion source.

JAERI - KEK joint RNB project

KANEKO. T., MATSUDA. M., OSA. A., ICHIKAWA S., YOSHIDA T.

Re-186 放射性薬剤の反応収率に及ぼすハロゲン化水素酸の影響  
 東大 RI 総合セ ○野川憲夫、奥田有恒、巻出義紘、森川尚威  
 原研・研究炉部 佐藤彰

### はじめに

疼痛緩和や癌治療に有効と期待されている Re-186 ( $\beta^-$  1.07MeV,  $T_{1/2}$  3.8d) 放射性薬剤の合成は、同族元素で化学的に類似する Tc-99m 放射性薬剤の合成と比較すると、反応液の酸性度が高い、過剰の  $\text{SnCl}_2$  が必要、反応温度が高い、反応時間が長い等の厳しい条件を必要とする。

反応収率(収率)は、反応液中に  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などがあると低下し、 $\text{Cl}^-$  濃度が高いと上昇することを明らかにしてきた。今回、Re-186 放射性薬剤をより穏和で簡便に合成するために、Re-186 と、Tc-99m 放射性薬剤として使用されているジエチレントリアミン-N,N,N',N'',N'''-五酢酸(DTPA)、meso-2,3-ジメルカプトコハク酸(DMSA)及び D-ペニシラミン(D-Pen)等との反応において、溶媒にハロゲン化水素酸を用いた場合の収率に与える影響について調べた。

### 実験

原研で製造された  $^{186}\text{ReO}_4^-$  溶液とこれら 3 種の化合物との反応で、溶媒に HF、HCl、HBr 及び HI を用いた場合の収率を求めた。還元剤としての  $\text{SnF}_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnBr}_2$  及び  $\text{SnI}_2$  は、溶媒のハロゲンイオンに合わせて適宜使用した。反応温度は DTPA と DMSA : 約 95°C、D-Pen : 室温で、それぞれ反応時間は 60 分である。収率は、シリカゲル/アルミプレートを用い、DTPA と DMSA はアセトン、D-Pen はブタノール-酢酸-水 (4:1:1) により展開後、イメージングプレート (FUJI BAS1500) で放射能を測定して求めた。

### 結果と考察

DTPA : 収率は、溶媒に HCl や HBr を用いると高く、HF、HI では低く、HCl、HBr 共に 0.05M に比べ 0.1M の場合の方が高かった。また、収率は HCl に NaCl を添加すると向上した。

DMSA : 収率は、0.05M HCl を溶媒とした場合に比べ、NaCl を添加すると向上した。

D-Pen : 1M の HF、HCl、HBr 及び HI を用いた場合の収率は、 $\text{SnCl}_2$  が Re に対してモル比 1.4~2.2 の範囲で反応時間 10 分で 90%以上を示した。0.1M ではハロゲン化水素酸の種類によらず、DTPA や DMSA の場合に比べて高い収率を示した。

全体を通して、収率は、溶媒に HF や HI を用いるよりも HCl や HBr を用いた方が高かった。これは、溶媒中の  $\text{Cl}^-$  又は  $\text{Br}^-$  が、濃度が高いと Re イオンに  $\text{OH}^-$  に代わり配位することで Re イオンの反応性が高まり、結果として収率が向上したと考えられた。溶媒中のハロゲン化物イオンの種類と濃度によって Re イオンの反応性が異なることから、今後、反応性の高い Re イオンの調製法についてさらに検討したい。

The effect of the hydrogen halides on the yield of Re-186-labelled radiopharmaceuticals

NOGAWA, N., OKUDA, A., MAKIDE, Y., MORIKAWA, N., SATO, A.

がんの内用放射線治療に有用な二官能性配位子 MAG3 の  
 $^{188}\text{Re}$  標識

(原研<sup>1</sup>, マレーシア原子力庁<sup>2</sup>)

橋本和幸<sup>1</sup>, W. H. B. B. Wan Kamal<sup>2</sup>, 松岡弘充<sup>1</sup>

【はじめに】 がん治療に有効な核的特性を有するラジオアイソトープ (RI) をがんへ集積する性質を有する生理活性物質 (モノクローナル抗体等) に標識した化合物は、がんの内用放射線治療への応用が期待されている。メルカプトアセチルトリグリシン (MAG3) は、生理活性物質の RI 標識に有用な二官能性配位子のひとつである。本研究では、がん治療に有効な核的特性を有する  $^{188}\text{Re}$  による MAG3 標識について、直接合成法[1]及び中間体を生成させる transfer 配位子 (クエン酸[2]及びグルコン酸) を用いた合成法による標識条件の違いを詳細に比較検討した。

【実験】  $^{188}\text{Re}$  (半減期: 17.0 時間) は、原研 JMTR (照射時間: 26.52 日) を用いて製造した  $^{188}\text{W}$  (半減期: 69.4 日) をアルミナカラムに吸着させた  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  ジェネレータから生理食塩水によるミルクキングによって得た ( $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$  Bq/ml)。  $^{188}\text{Re}$  溶液には、必要に応じて  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  を担体として添加した (標識時の Re 濃度: 0.02 mg Re/ml)。標識は、反応容器に Benzoyl-MAG3、pH 調整用溶液 (HCl, NaOH)、塩化スズ溶液、transfer 配位子及び  $^{188}\text{Re}$  溶液を加えて室温または沸騰水中で反応させた。標識率は、HPLC (カラム: Hypersil C18, 溶離液: 4% エタノール-96% 0.01 M リン酸緩衝液) による分析から求めた。

【結果と考察】 塩化スズ濃度、反応温度、反応時間、MAG3 濃度、transfer 配位子濃度、pH 及び担体の添加などの反応条件を変化させて、 $^{188}\text{Re}$ -MAG3 の標識率変化を調べた。一例として、transfer 配位子の違いによる標識率の pH 依存性を図 1 に示す。transfer 配位子としてクエン酸を用いた場合とグルコン酸を用いた場合では、pH 依存性に差があることが明らかになった。また、室温での反応性について違いが見られ、グルコン酸を用いた場合は、反応時間 30 分で、85%以上の標識率であったが、クエン酸を用いた場合は、15%以下であった。他の反応条件についても検討し、各々の合成法における最適標識条件を求めた。最適条件下では、いずれの方法によっても 90%以上の標識率が得られた。発表では、合成法の違いによる標識条件の相違点について詳細に報告する。

(参考文献) [1] G.W.M. Visser *et al.*, *J. Nucl. Med.* 34, 1953(1993). [2] S. Guhlke *et al.*, *Nucl. Med. Biol.* 25, 621(1998).

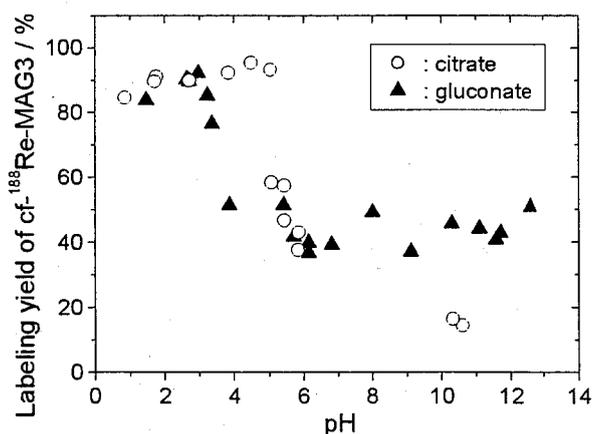


図 1 無担体 (cf)  $^{188}\text{Re}$ -MAG3 標識率の pH 依存性 (沸騰水中, 1 h)

Labeling of a bifunctional chelating agent, MAG3, with  $^{188}\text{Re}$  for radiotherapy  
 HASHIMOTO, K., WAN KAMAL, W. H. B. B., MATSUOKA, H.

## 原子炉圧気輸送管から放出される放射性エアロゾルの粒径測定

(京大院工<sup>1</sup>、京大原子炉<sup>2</sup>) 尾崎 陽<sup>1</sup>、金藤泰平<sup>1</sup>、○沖 雄一<sup>2</sup>、  
高宮幸一<sup>2</sup>、柴田誠一<sup>2</sup>、山崎敬三<sup>2</sup>

【緒言】原子炉においては、圧気輸送管(気送管)を用いた照射実験が多く行なわれているが、ホットセル内での照射カプセルや試料の開封時に発生する放射性ダストやガスが放射線モニターによりしばしば検知され、放射線管理上は特に注意を要する。その他にあまり知られていない事象として、圧気輸送管で炉心よりカプセルが返送される際に、放射性エアロゾルが放出されることが挙げられる。エアロゾルとして放出される核種は複数あり、管理上注意を要すると同時に、その起源は非常に興味深い。

今回、圧気輸送管より放出されるエアロゾルを捕集し、放射性エアロゾルの粒径を測定して、放射性核種の起源とその生成に関する考察を行なったので報告する。

【実験】実験は、京都大学原子炉実験所のホットラボで行なった。京大炉には複数の圧気輸送管が設置されているが、カプセルの輸送にはいずれも圧縮炭酸ガスが用いられている。今回の実験では、圧気輸送管 Pn-2 において、照射カプセルが管内を返送され、ホットセル内に放出される際に、低圧インパクト(東京ダイレック、LP-2015J)により排出ガスをサンプリングした。圧気輸送管の排出口からは、1~2秒で約100Lの炭酸ガスが照射カプセルと共にホットセル内に排出されるが、インパクトのサンプリング速度は約23L/minに限られるため、排出口のルーレット上に円錐状の捕集器等を設置し、できるだけエアロゾルの拡散を防ぎ、効率的な捕集ができるように配慮した。捕集後、インパクトの各ステージの捕集フィルターをGe半導体検出器により測定し、核種ごとの粒径分布を求めた。

【結果】フィルター上に捕集された放射性核種は、複数あり、<sup>88</sup>Rb (17.8m)、<sup>89</sup>Rb (15.2m)、<sup>90</sup>Rb (2.6m)、<sup>138</sup>Cs (32.2m)、<sup>139</sup>Cs (9.3m)、<sup>139</sup>Ba (1.38h)、<sup>24</sup>Na、<sup>56</sup>Mn などであった。これらはFP起源の核種とその他の<sup>24</sup>Naなどの核種とに分けられた。炉心部の圧気輸送管にAlが用いられており、不純物としてUを含むことが知られている。このためFP核種はUから管内に反跳により放出されたものであると推定される。それに対し、<sup>24</sup>Naなどは管内に存在するダストの放射化により生成すると考えられる。短半減期の核種が多く、粒径分布を求められた核種は限られたが、FP起源の核種は<sup>24</sup>Naなどに比べて、粒径が明らかに小さい傾向が認められた。(図1)

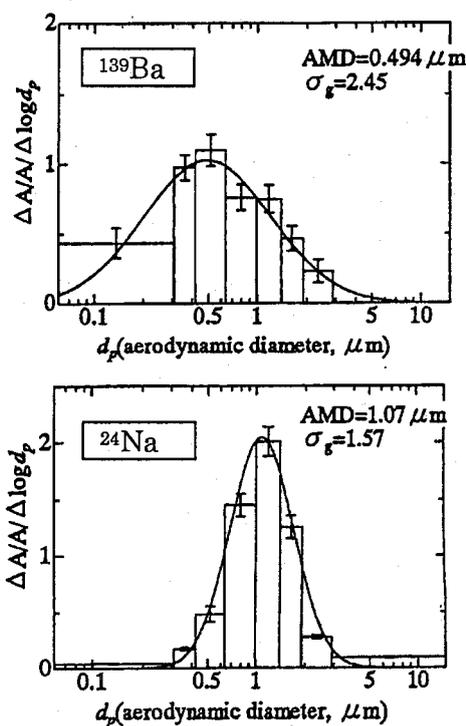


図1 捕集された放射性エアロゾルの粒径分布

Particle size measurement for radioactive aerosols released from pneumatic tubes in research reactor facilities

OZAKI, A., KANETO, T., OKI, Y., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., YAMASAKI, K.

KENSにおける遮蔽透過高エネルギー中性子スペクトルに関する検討  
 (高エネ研, 日大院総合基礎科学\*) ○松村宏, 榊本和義, 中尾徳晶,  
 王慶斌, 豊田晃弘, 川合将義, 阿瀬貴博\*, 藤村匡胤\*

【はじめに】

高エネルギー陽子加速器施設の遮蔽設計のためには, 二次中性子が遮蔽物質を透過する際のスペクトル及びその強度を知る必要がある。経験式やシミュレーションにより見積もられているが, 実験により検討した例は少ない。本研究では, KEKにおける500MeV陽子ビームを用いた中性子照射コース(KENS)で発生する二次中性子の0度方向のスペクトルとその強度, そして遮蔽コンクリート中の減衰について放射化の手法を用いて検討した。

【実験】

照射粒子源は, 500MeV陽子が11.67cm厚のW標的に衝突して発生する二次粒子を用いた。その主要粒子である中性子は, 10cmのSUSを透過後, 鉄でコリメートされ, 陽子ビーム軸上の下流にある照射スペースに到達する(slot1)。さらに下流に置かれた遮蔽コンクリート中に作られた照射スペース slot2, slot3, slot4を透過する。コンクリート入射から各slotまでの距離は40cm, 80cm, 130cmである。金箔(10mmφまたは3x3mm<sup>2</sup>, ~0.22g/cm<sup>2</sup>)をslot1~4に配置し, 7日間, 一次陽子ビーム電流4.7μA下で照射した。照射後, γ線スペクトロメトリーで核破砕生成核の生成率を調べた。

【結果と考察】

結果の一例として, 図1に本実験で得られた<sup>197</sup>Au標的における核破砕生成核の生成率の生成核質量数依存性をMARS14コードによるモンテカルロシミュレーションの結果と共に示した。実験値は白抜き印, 計算値は黒塗り印で示し, それぞれ実線と破線でポイントの間を通した。MARS14コードによる結果は, 計算により得られた中性子スペクトルに励起関数を掛け合わせたものを積分して求めた。ここで, 中性子誘起の励起関数がわかっていないため, 陽子誘起の励起関数を代用した。slot1で実験値が計算値よりかなり高く出ているが, slot2以降についておおよそ計算値は実験値を再現することがわかった。slot1の不一致は, 現在のところ照射場の不具合が原因と考えている。slot2以降の詳細を見ると, しきい値の小さい反応は実験値と計算値の一致は良いが, しきい値の高い反応について計算値は過大評価している傾向があることがわかった。つまり, 150MeV付近以上の高エネルギー中性子の透過または生成をMARS14コードは過大評価していると考えられる。本発表では, さらに詳細にスペクトルに関する考察を行う。

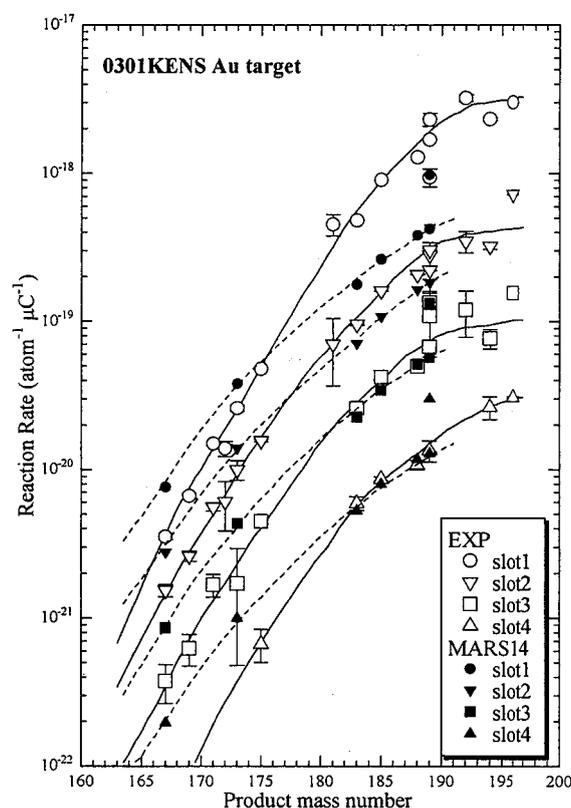


図1. <sup>197</sup>Au標的における核破砕生成核の生成率の生成核質量数依存性

Spectra of high energy neutrons at the high energy neutron irradiation facility of KENS

MATSUMURA, H., MASUMOTO, K., NAKAO, N., WANG, Q., TOYODA, A., KAWAI, M., AZE, T., FUJIMURA, M.

高エネルギー加速器施設の迷路における  
放射線ストリーミング実験

(高エネ研<sup>1</sup>, 原研<sup>2</sup>, TNS<sup>3</sup>) 中村 一<sup>1</sup>, ○三浦太一<sup>1</sup>,  
沼尻正晴<sup>1</sup>, 中尾徳晶<sup>1</sup>, 中島 宏<sup>2</sup>, 松田規宏<sup>2</sup>, 渡部伸一<sup>3</sup>

1 はじめに 高エネルギー加速器施設遮蔽設計においては、迷路場からの漏洩放射線線量を評価することは重要な問題である。漏洩放射線線量を評価する方法として、簡易式やモンテカルロ計算を用いた手法が提唱されている。これらの評価法は MeV オーダーの加速器において検討されている。本実験は GeV オーダー加速器での場合の検討のために行なわれた。

2 実験概要 高エネ研 12GeV 陽子加速器施設ニュートリノビームラインに 1mm 厚の銅板を設置し、ビームラインに付随する迷路 (図 1) 上の 8 ケ所で放射化検出器、TLD、レムカウンター、電離箱及びボナボー用いて、中性子フラックス、中性子線量、 $\gamma$  線線量、中性子エネルギースペクトル等を測定した。本発表では TLD を用いた測定結果について述べる。

3 測定方法 Panasonic 製 TLD バッジ(UD813PQ4)および同社製中性子線量当量モニターケースを用いた。TLD バッジは蛍光体にホウ酸リチウムの濃縮系  $^6\text{Li}_2^{10}\text{B}_4\text{O}_7(\text{Cu})$  と  $^7\text{Li}_2^{11}\text{B}_4\text{O}_7(\text{Cu})$  を用いており、それぞれの蛍光体の熱中性子に対する感度の違いから、熱中性子の線量を求めることができる。また中性子線量当量モニターケースはポリエチレンのケースで、高エネルギーの中性子を熱中性子まで減速させる。したがってそのケースの中に TLD を入れることによって中性子線量を測定することができる。

4 測定結果 測定結果を図 2 に示す。線量値は 1 proton 当りに換算してある。測定は迷路の上流側と下流側の 2 回に分けて行われたが、共通する測定点 4 での値は再現性良く一致していた。計算値 (MCNPX) との比較では、上流側は計算値より高く、下流側では低かった。上流側ではポリエチレンのケースでは熱中性子まで減速しない高エネルギー中性子の存在のため、測定値が低めに出ることを予想していたが実際は違っていた。

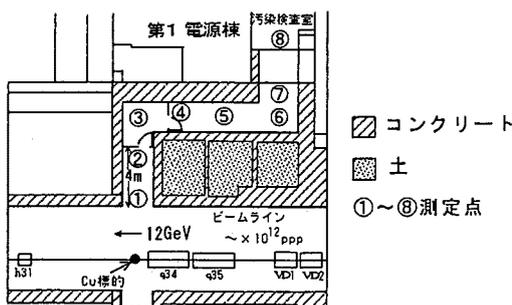


図1 第1電源棟 迷路 測定点

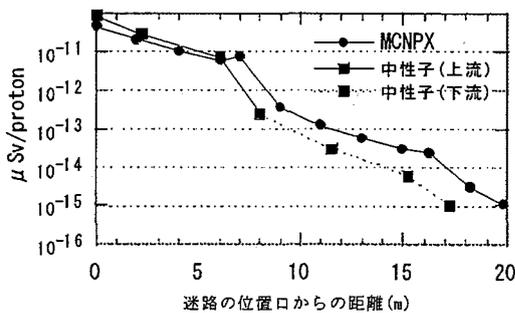


図 2

“Radiation Streaming Experiment Through a Labyrinth of the High Energy Accelerator Facility”

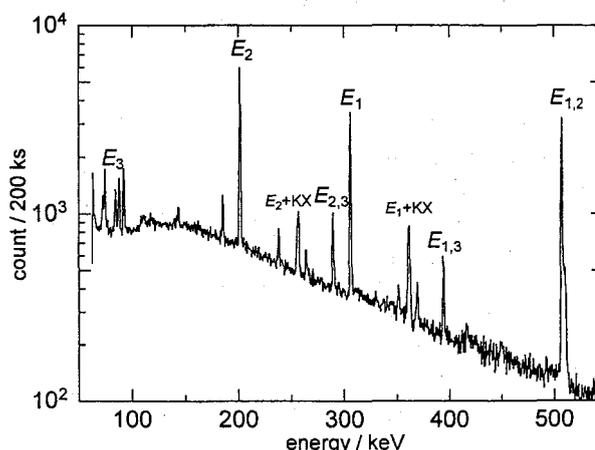
Nakamura, H., Miura, T., Numajiri, M., Nakao, N., Nakashima, H., Matsuda, N., Watanabe, S.

$^{176}\text{Lu}$  を内標準とした井戸型 Ge 検出器による  $\gamma$  線測定(京大炉<sup>1</sup>, 京大工<sup>2</sup>, 新潟大理<sup>3</sup>) 高宮幸一<sup>1</sup>, 佐々木隆之<sup>2</sup>, 後藤真一<sup>3</sup>

環境中に分布する放射性物質の挙動を把握する上で、その非常に微弱な放射能を高精度で定性・定量するための方法の開発が不可欠である。例えば井戸型 Ge 半導体検出器は、測定試料を  $4\pi$  に近い立体効率で測定することができるので、高い検出効率での  $\gamma$  線測定が可能であるが、その精密な定量には測定試料とまったく同じ幾何学的形状をした標準線源の測定か、内標準線源を用いた測定が必要となる。しかし、環境試料には多種多様な化学的・物理的状態の天然および人工核種が混在することが多いため、前者による方法は自己遮蔽効果を考慮すると標準線源の作成が容易ではない場合が多いし、後者の場合には、試料に化学精製などの前処理を施し、点線源として調製することには困難が伴う。そこで我々は井戸型 Ge 検出器を用いた簡便な定量法として、天然のルテチウムを用いた内標準線源法を考案した。天然のルテチウムには長寿命の放射性同位体  $^{176}\text{Lu}$  (半減期  $3.78 \times 10^{10}$  y) が 2.59% の比率で存在し、放出される主な  $\gamma$  線のエネルギーが 306.78 keV(94%)、201.83 keV(86%)、88.34 keV(13.3%) とほぼ 100keV ごとに等間隔である。これらの  $\gamma$  線のスペクトルを利用して、井戸型 Ge 検出器における低エネルギー領域の  $\gamma$  線の検出効率の測定を試みた。

Lu 内標準法の有効性を考慮するために、Lu のコインシデンスサミングの効果と検出限界についての検討を行った。1 または 10 mg の  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  の試料を PE 製容器に封入し、井戸型 Ge 検出器(EG&G ORTEC, GWL-120230)を用いて  $\gamma$  線スペクトルの測定を行った。200 ks の測定によって 307( $E_1$ ), 202( $E_2$ ), 88( $E_3$ ) keV の光電ピークと、サムピークである 395( $E_{1,3}$ ), 290( $E_{2,3}$ ) keV の光電ピークが得られた(図)。最もコインシデンスサミング効果の大きいと考えられる 509( $E_{1,2}$ ) keV の光電ピークは消滅  $\gamma$  線の光電ピークと重なり、定量は困難であった。これらの光電ピークの面積からコインシデンスサミングの効果を見積もり、各  $\gamma$  線エネルギーにおける検出効率を得る方法については現在検討中である。検出限界については 1 ヶ月間の測定において約 10 mg の  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  を内標準として用いることにより、約 1% の誤差での定量が可能であることがわかった。

標準環境試料や実際の環境試料などの Lu 内標準線源を用いた定量を試み、その適用可能性についても併せて報告する。

図.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (10 mg) の  $\gamma$  線スペクトル“ $\gamma$ -ray spectrometry by well-type Ge-detector using  $^{176}\text{Lu}$  as internal standard”

Koichi.TAKAMIYA, Takayuki SASAKI, Shin-ichi GOTO

プルトニウムの土壌中における存在形態と  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比

(放射線医学総合研究所) 村松康行、吉田 聡、  
(東京ニュークリアサービス) 山崎慎之介

土壌中に存在するプルトニウムは主として核実験フォールアウトに起因するものである。プルトニウムの同位体のうち環境中における存在量が多いものは  $^{239}\text{Pu}$  (半減期: 24110 年) と  $^{240}\text{Pu}$  (半減期: 6580 年) であるが、 $\alpha$  スペクトロメトリーでは  $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  の分離測定は困難なこともあり、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比に関するデータは少なかった。我々は、化学分離後、ICP-MS で測定する方法を用い、チェルノブイリ周辺やマーシャル諸島などの汚染地の土壌試料の分析を行った。その結果、各汚染地において Pu の起源に対応し、0.03 - 0.4 と広い範囲の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比が観察された<sup>1)-3)</sup>。

また、日本各地の土壌中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を調べたところ、原爆投下のあった長崎を除き、0.17-0.18 程度 (平均 0.18)<sup>4)</sup> であり、Krey ら (1976) が報告している世界各地 (60 ヶ所) の平均値 ( $0.176 \pm 0.014$ ) に近い値が得られた。世界各地の土壌中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比がほぼ同様といっても、はたして均一な化学形態で土壌中に加わったのか? さらに、土壌中ではどのような化学形態で存在するのか? は不明である。

ここでは、土壌から酸の濃度を変え逐次抽出したフラクションを ICP-MS 法で  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を測定した結果や、深度別の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比の違いを調べた結果について紹介する。

土壌からの Pu の分離は、硝酸抽出の後、イオン交換樹脂 (Dowex 1×8) で分離濃縮する方法をとった<sup>1)</sup>。測定は二重収束型 ICP-MS (Finnigan MAT ELEMENT) を用いた。検出感度は、測定溶液中の濃度として、0.001 ppt (pg/ml) であった。またマイクロフローネブライザーを用いることにより、試料溶液の量を 0.4mL まで下げることができた。

土壌中における Pu の存在形態を調べるために、抽出剤の濃度や種類を変え、土壌から抽出されるフラクション別の Pu 同位体比を調べた。試料としては、青森の土壌と長崎西山地区の土壌 (Pu 爆弾の影響が見られる試料) を用いた。酸の濃度 (硝酸 0.3M, 4M, 8M) を変え、逐次抽出される Pu 量と  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を測定した結果は次の通りである。青森の土壌では、0.3M 硝酸を加え 2 時間室温で放置することにより約 10% の Pu が抽出され、次に、4M 硝酸を加え 2 時間おくと合計約 60% が抽出された。更に、8M 硝酸で煮ることにより合計約 95% が抽出された。(西山地区の土壌では硝酸に溶けにくいフラクションはこれよりも多い傾向にあった。) また、抽出後の残渣をフッ化水素酸+過塩素酸で分解し、次に残りを、アルカリ溶融をし、硝酸で溶解し難い Pu の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を調べた。逐次抽出されるフラクションと  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比の関係を見ると、薄い酸で抽出されるものは比が高く、濃い酸で抽出されるものの方が低い値であった。これらの結果から、土壌中には異なる  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を持った Pu の分画が異なる形態で存在することが推定された。また、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比と深度分布の関係から、形態別にみた Pu の動態についても基礎的なデータが得られた。

<参考文献> 1) Y. Muramatsu, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999) 859-865; 2) Y. Muramatsu, et al., *Environ. Sci. & Technol.*, **34** (2000) 2913-2917; 3) Y. Muramatsu, et al., *Sci. Tot. Environ.*, **278** (2001) 151-159; 4) Y. Muramatsu, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 477-480, (2003).

Determination of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ratios in soil related to its chemical species  
Muramatsu, Y., Yoshida, S. and Yamazaki, S.

