

講演発表

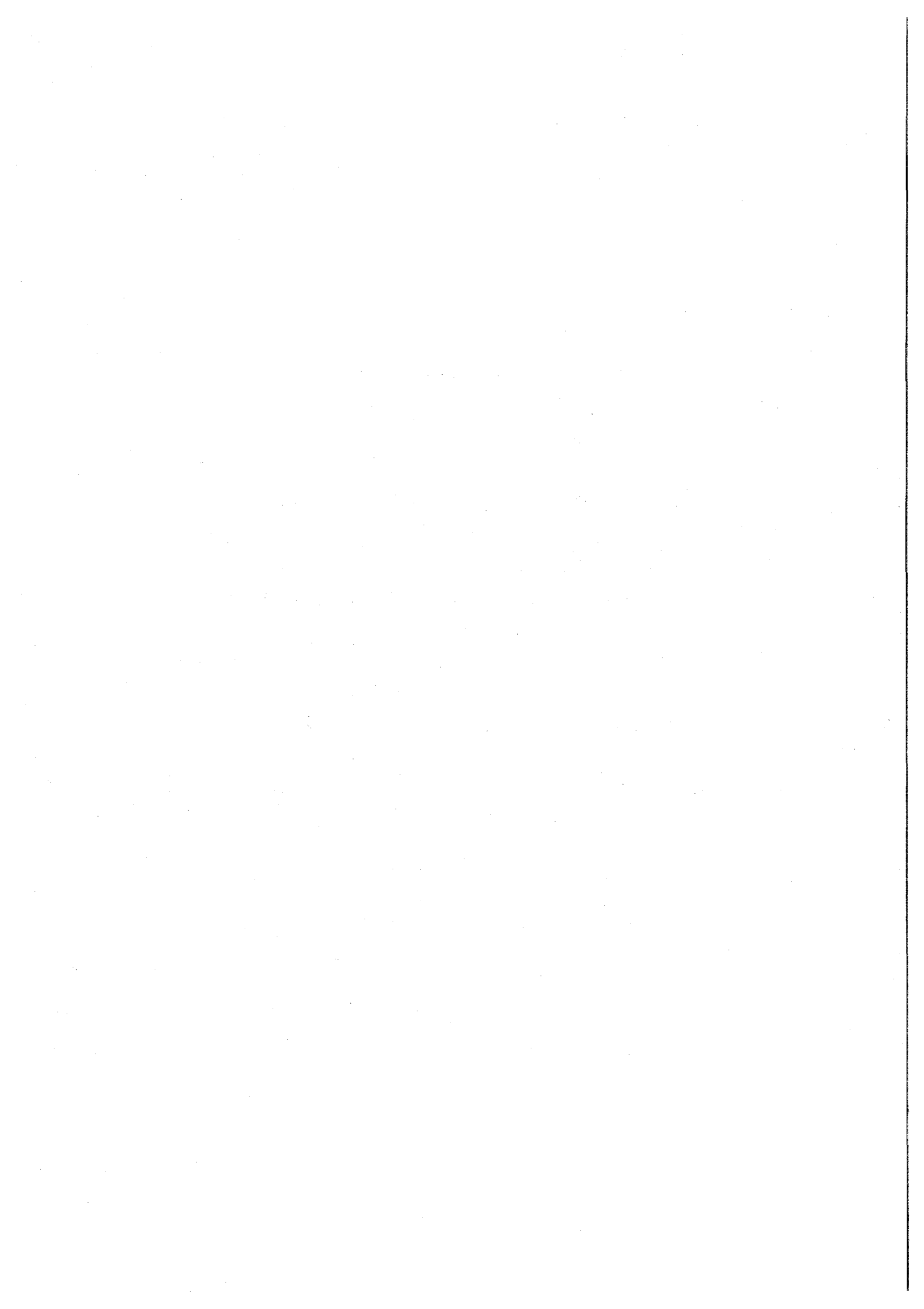
第3日 10月15日(金)

10:30 ~ 12:00

A会場(303室) 3A01 ~ 3A07

B会場(405室) 3B01 ~ 3B06

C会場(406室) 3C01 ~ 3C06



スピントラッピング法を用いたラジカル消去能の新測定法

— 放射線で生成する・OH の茶カテキンによる消去 —

(静岡大、京大原子炉*、静岡県大・環研**)

○吉岡潤江・大橋康典・田中愛子*・赤星光彦*・吉岡 寿**

【はじめに】最近、活性酸素種が発癌、老化、各種の疾病等と深い関わりがあることが明らかになり、生体内で発生する活性酸素種とそれを消去出来る抗酸化物質の研究が、予防医学の面からも盛んになってきた。中でもヒドロキシラジカル(・OH)が大きく、生体に及ぼす影響も大きい。従って抗酸化物質の・OH 消去能を正確に測定することは重要な課題の一つであると考えらる。各種抗酸化物質のラジカル消去能測定法としてスピントラッピング法が用いられているが、従来法には幾つかの問題点があり、見積もられた抗酸化能の値には信頼性がない。そこでこの研究では、これらの問題点を克服出来る新測定法を提案し、その一例として茶カテキンの場合についての解析を行う。

【実験】

茶カテキンとしては、エピガロカテキンガレート(EGCg)を、スピントラッピング剤としては 5,5-ジメチルピロリノキシド(DMPO)を用いた。0.18 M DMPO のリン酸緩衝液(pH=6.8)に 10^{-3} M オーダの種々濃度の EGCg を溶かした試料を京大原子炉 ^{60}Co γ 線照射装置(線量率 186Gy/h)にて2分間照射し、終了後直ちに液体窒素で凍結保存した。凍結サンプルを手早く融解した後、ESR 用フラットセルに入れ、室温で ESR 測定をおこなった。照射完了後の時間と DMPO-OH (DMPO の・OH 付加体)の ESR 強度変化の関係を調べた。

【結果と考察】

図1に照射試料の ESR スペクトルの1例を、図2に DMPO-OH アダクトの時間に対する強度変化を示す。アダクトは EGCg が無くても消失してゆくが、EGCg の存在下では2次反動的に、 $k_{A-E}[\text{DMPO-OH}][\text{EGCg}]$ に従って、消去される。これより k_{A-E} を求めることが出来る。一方、照射中は水の放射線分解で生成する・OH が DMPO によって $k_{\text{DMPO}}[\text{DMPO}][\text{OH}]$ の速度でトラップされると共に、EGCg により $k_{\text{EGCg}}[\text{EGCg}][\text{OH}]$ の速度で、競争反動的に消去すると考えられる。さらにアダクトの EGCg による消去も並行して起こる。以上の要因を考慮して、速度式をつくり、 k_{A-E} の値と、図 2 の時間をゼロに外挿した値(照射停止直後の時間をゼロとする)を用いると、 $k_{\text{EGCg}}/k_{\text{DMPO}}$ の比を計算することが出来る。この値は 22 と計算された。この結果から、EGCg は確かに・OH を消去することが明らかとなり、この方法が各種抗酸化剤の・OH 消去能の研究に有効であることが分かった。

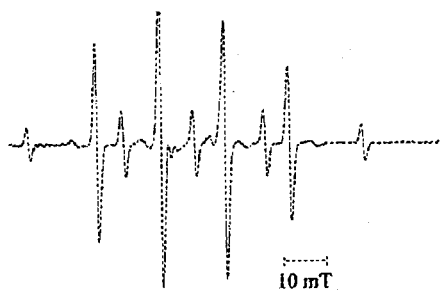


Fig. 1 An example of ESR spectrum of sample solution γ -rays irradiated at room temperature.

[EGCg] = 1×10^{-3} M
[DMPO] = 1×10^{-1} M
Irradiation time : 2 min

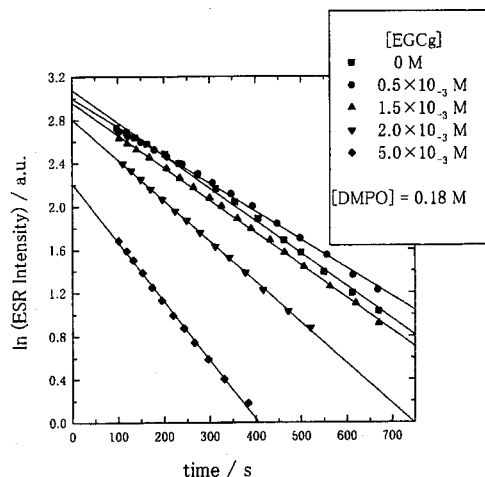


Fig.2 ESR Intensity vs. Time after Melting

A new method for measuring radical scavenging activity using spin trapping method — scavenging of hydroxyl radical generated by gamma-irradiation with a tea catechin —

Yoshioka, H., Ohashi, Y., Tanaka, A., Akaboshi, M., Yoshioka, H.

Co-60 ガンマ線による DNA 鎖切断と鉄(II)クエン酸錯体誘発 DNA 鎖切断に対する茶カテキンの防御効果の比較

(静大理・静岡県大環境研*) ○大橋康典・吉岡潤江・吉岡 寿*

緑茶の渋味成分である茶カテキン類には発癌抑制作用があるということが動物実験等で実証されている。一般に、発癌という現象には DNA 鎖切断という過程が含まれていると考えられている。そこで当研究室では、茶カテキン類の中でも、含有量の多い(-)-エピガロカテキンガレート(EGCg)を用い、放射線および鉄錯体による DNA 鎖切断とそれに対する EGCg の防御機構について、分子レベルの系で調べてきた。

昨年おこなわれた第 42 回放射化学討論会では、以下のことを報告した。鉄(II)クエン酸錯体は、溶存酸素を消費して鉄(III)クエン酸錯体に酸化された。また、鉄(II)クエン酸溶液中に EGCg を添加すると、EGCg 濃度に依存して溶存酸素の消費速度が上昇した。

今回の実験では、この系に DNA を添加して、溶存酸素の消費速度と DNA 鎖切断との関係を速度論的に調べた。また、DNA 鎖切断因子として鉄(II)の代わりに Co-60 ガンマ線を用いた実験も行い、両者の結果を比較した。さらに、 $\cdot\text{OH}$ のトラップ剤として用いられる 5,5-ジメチルピロリンオキシド(DMPO)を EGCg の代わりに用いて同様の実験を行い、DMPO と EGCg の反応速度定数の比を用いて EGCg の抗酸化能を評価した。

【実験】 DNA の SSC 緩衝溶液 ($[\text{NaCl}] = 0.15 \text{ M}$, $[\text{Na-citrate}] = 0.015 \text{ M}$, pH 7.0) 中に、EGCg または DMPO と Fe(II)-citrate(in SSC soln.)を同時混合し、実験 I では、一定時間毎に恒温槽(25°C)より試料を取り出し、アガロースゲル電気泳動後、未切断の CC 形 DNA 残存率を求めた。実験 II では EGCg または DMPO を含む DNA の SSC 緩衝溶液を、-80°C で Co-60 ガンマ線照射し以下同様の操作を行った。

【結果および考察】 実験 I において EGCg を添加したとき、 $[\text{EGCg}] < [\text{Fe(II)}]$ の場合には、溶存酸素の消費速度と同様に DNA 鎖切断の速度も上昇した。ただし、最終的な DNA 鎖切断の量は変化しなかった。 $[\text{EGCg}] > [\text{Fe(II)}]$ の場合には、DNA 鎖切断の速度が遅くなり、切断の量も減少した(Fig. 1)。このことから、Fe(II)は溶存酸素を消費して、 $\cdot\text{OH}$ を発生させ、過剰に存在する EGCg はその $\cdot\text{OH}$ のスカベンジャーとして働くと推定された。DNA 鎖切断を 50%抑制するために必要な EGCg および DMPO の濃度(IC_{50})を求めると、それぞれ、 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ であった(Fig. 2)。従って、EGCg は DNA 鎖切断を DMPO よりも約 10 倍の効率で抑制することがわかった。実験 II では、EGCg および DMPO の IC_{50} はそれぞれ $3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ であった(Fig. 3)。この実験においても、EGCg は DNA 鎖切断を DMPO よりも 10 倍以上抑制した。

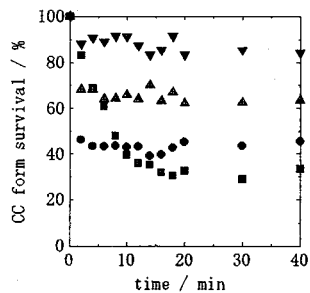


Fig. 1 CC form survival vs. time

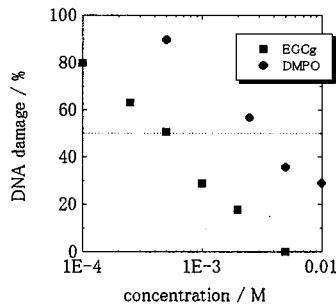
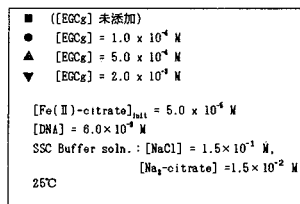


Fig. 2 Inhibition effects of EGCg and DMPO on DNA strand breaks induced by oxidation of iron(II)-citrate

[[Fe(II)-citrate] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
[[DNA] = $6.0 \times 10^{-9} \text{ M}$
[[O₂] = $2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$
SSC:[NaCl] = 0.15 M
[[Na₃-citrate] = 0.015 M

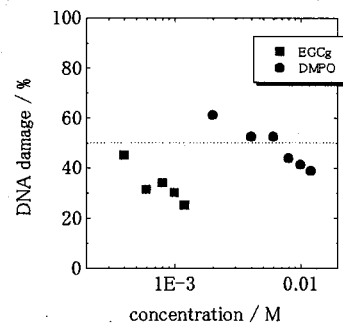


Fig. 3 Inhibition effects of EGCg and DMPO on DNA strand breaks induced by Co-60 gamma ray

exposure dose : 67.5 Gy
exposure rate : 27 Gy/h
[[DNA] = $6.0 \times 10^{-9} \text{ M}$
-80°C

Comparison of Protective Effects of Green Tea Catechins on DNA Strand Breaks Induced by Co-60 Gamma Ray and Iron(II)-citrate

○ Ohashi Y., Yoshioka H., Yoshioka H.

希土類元素と生体分子との結合について
(京大・原子炉)○赤星光彦、田中愛子、中野幸広、藤井紀子

1. はじめに

我々はCe(IV)をはじめとする希土類元素がリン酸モノエステル結合を触媒的に加水分解することを見出した。その作用は極めて強く(0.11 μ mol/ μ mol-Ce(IV) at 20 °C)、原始海洋中に容存するREE濃度から推定すると飽和量のリン酸エステル化合物が約100年で分解することになるので、化学進化の過程としての後の核酸類の合成には至らないことになる。そこで、原始海洋中には希土類元素のリン酸エステル加水分解作用を抑制する機構があったに違いないと考え、種々物理的・化学的要因の作用を調べたところ、蛋白質のみがこの作用を強く阻害することが判った。蛋白質は希土類元素を結合することにより、その加水分解作用を抑制すると考えられる。従って原始海洋中に蛋白質が先に存在するならばヌクレオチド類の集積、核酸類の合成、さらには生命の起源も可能となると推測された。本報告では原子炉を利用して調整した¹⁴¹Ce,¹⁶⁰Tb,¹⁷⁰Tmをトレーサーとして用い、各種生体分子との結合動態を調べた。

2. 実験方法

リン酸エステル切断作用の測定には市販の(Kirkegaard & Perry Lab. Inc.)アルカリホスファターゼ活性測定用キットを用いた。各種RIは原子炉を用いて(n, γ)により調整した。3種類のRI混合液をDNA, RNA, 蛋白質(2 mg/ml)に加えて培養後、60%-EtOH沈殿法で得た分画中の放射能をGe-半導体に付随したマルチチャンネルアナライザーを用いて測定した。

3. 結果及び考察

DNA, RNA, pentaglycine および蛋白質としては Gelatin, Histone, Albumin を被検試料として用いた測定結果はこれらRIが蛋白質に最も早く、大量に結合することを示した。この結合は非常に早く、多くの場合、37°C-1時間の培養において飽和に達した。また蛋白質中では3種の元素ともAlbuminが最も結合率が高く、Histone, Gelatinがそれに続いた。Albuminの場合、アミノ酸分子数に直して結合REEとの分子比を調べると、アミノ酸数が少ない状態では結合率は低いがあミノ酸10:REE1で結合率は最高(飽和)となった。各希土類元素と生体分子類との対応を個別に調べると、多くの分子に対してTm, Tb, Ceの順に結合率が高かったがDNAに対してのみはCeが最も結合率が高かった。すなわち、希土類元素はその結合する相手を認識することが示された。

Binding characteristics of REEs to biomolecules: Study using ¹⁴¹Ce, ¹⁶⁰Tb and ¹⁷⁰Tm.

Akaboshi, M., Tanaka, Y., Nakano, Y. and Fujii, N.

(金沢大院自・医¹・理²・理研)

○太郎田 融、天野 良平¹、坂本 浩²、榎本 秀一

【はじめに】近年、生体内での元素濃度が疾病や加齢により変動することが明らかになり、加齢や老化に関連した微量元素の研究がますます注目を集めているが、生体内での微量元素の恒常性や加齢による経時変化は十分に明らかにされていない。特に脳において未明な点が多い。本実験において、我々は理研と共同開発したマルチトレーサー法を利用して、生体内の微量元素の挙動、特に幼若および若いマウスの脳におけるマルチトレーサーの取込み率の経時変化について検討した。その結果、成長期における脳及びいくつかの臓器中での微量元素の挙動について興味ある知見を得たので報告する。

【実験】理研リングサイクロトロンで加速した重粒子¹²Cで照射したAgターゲットよりマルチトレーサーを放射化学分離した。投与用マルチトレーサー溶液は生理食塩水にて溶解し調製した。このマルチトレーサー溶液を1週齢、3週齢、8週齢(各20匹、計60匹)ICRマウスに腹腔内投与し、投与後6時間、12時間、24時間、48時間後に脳、頭頂骨、肝臓、脾臓、膵臓、腎臓を摘出し、各臓器を凍結乾燥したのち放射能測定試料とした。腹腔内投与量は体重5g当たり0.1mlの容量とした。試料はGe半導体検出器にて測定し、γ線スペクトルによるエネルギー及び半減期により核種の同定を行い、ピーク面積より放射能強度を決定した。各単位重量当たりの取込み率(%dose/g)は、投与放射能の1%の比較標準線源を作成し、ピーク面積を比較することによって算出し検討した。投与用マルチトレーサー溶液の放射能濃度も定量した。

【結果及び考察】今回使用した投与用マルチトレーサー溶液1ml当りの放射能強度を表1に示した。

表1 マルチトレーサー1ml当りの放射能強度 単位 ×10³ Bq/ml

| ⁷⁵ Se | ⁹⁷ Ru | ^{101m} Rh | ⁸³ Rb | ⁵⁴ Mn | ⁶⁵ Zn | ⁸⁵ Sr | ⁸⁸ Zr | ⁵⁸ Co | ⁴⁶ Sc |
|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 11.7 | 26.3 | 56.8 | 23.5 | 4.5 | 4.3 | 35.7 | 37.0 | 7.9 | 0.6 |

本実験にて脳内で7核種(⁷⁵Se, ⁵⁴Mn, ⁶⁵Zn, ⁸³Rb, ⁵⁸Co, ⁸⁸Zr, ^{101m}Rh)の挙動が同時に追跡することができた。ここでは⁷⁵Se, ⁵⁴Mn, ⁸³Rb, ⁶⁵Znに注目し、週齢による4トレーサーの取込み率の経時変化を図1に示した。1週齢のマウスでは3週齢、8週齢マウスに比べどのトレーサーも脳への取込みが著しく高いことが判った。これは幼若期の新陳代謝が高く、この時期は脳が成長するために多くの微量元素を取込んでいることと関連していると考えられる。またどの週齢においても必須ミネラル(微量元素)といわれるSe, Mn, Znに比べRbの取込みが高いことも判る。RbはKと同族であることに関連している可能性がありさらなる検討(Kとの比較)が必要である。またMnに注目してみると他の元素に比べ1週齢での取込み率が著しく高い。これはMn含有酵素(SODなど)の発生と関係している可能性があり興味深い。

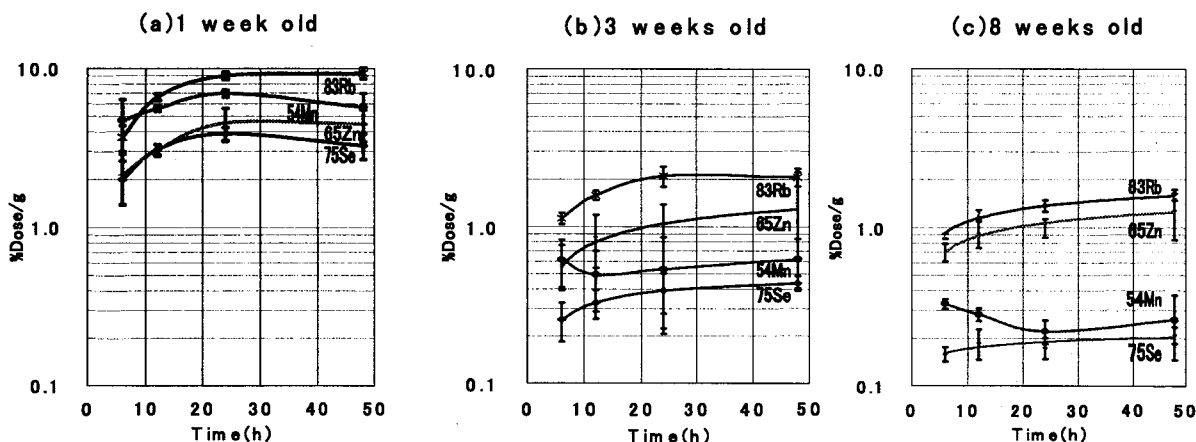


図1 1, 3, 及び8週齢におけるMn, Zn, Se, Rbの経時変化

Biobehavior of multitracer in brain and other organs of baby and young mice.
Tarouda, T., Amano, R., Sakamoto, K., Enomoto, S.

3A05

蛍光 X 線法を用いた地衣類の多元素同時定量

(筑波大院環境・筑波大院理工¹・国立環境研²・筑波大化³) ○山口 智寛・齋藤 陽子¹・久米 博²・関 李紀³

【はじめに】

環境中には様々な有害物質が存在しており、重金属や硫黄酸化物などもその一つである。これらの中長期的なモニタリングには指標生物を用いるのが有効であり、なかでも地衣類は高等植物に比べ環境中の物質を蓄積することが知られているため、地衣類中の元素濃度を測定することは興味深い。しかしながら、地衣類を試料として用いる場合、地衣標本が貴重であるために ICP のような化学的前処理を行うことなく多元素同時定量を行うことが望ましい。このような測定法には機器中性子放射化分析(INAA)、荷電粒子励起 X 線分析(PIXE)、蛍光 X 線分析(XRF) などがあるが、機器中性子放射化分析では大気汚染物質に関して重要な元素である S、Pb 等の元素が測定困難であること、荷電粒子励起 X 線分析ではスペクトルの解析が非常に煩雑なことから、本研究では蛍光 X 線分析を用いて分析を行った。

【実験】

試料は日本各地で採取した樹枝状地衣の *Cladina rangiferina*, *Cladina arbuscula*, *Cladina stellaris* および葉状地衣の *Flavoparmelia caperata*, *Parmotrema tinctorum*, *Rimelia clavurifera* を主に用いた。採取した地衣は洗浄した後凍結乾燥させ、約 0.1g を錠剤成型器で加圧成形したものを測定試料とした。測定条件は X 線管電圧を Ti までの元素については 30kV、V 以降の元素については 50kV とし、どちらも電流を 1.0mA とした。定量は SPEC 社製 Custom Multielemental Standard を用いた検量線法によって行った。

【結果及び考察】

筑波山で採取した *Rimelia clavurifera* の蛍光 X 線スペクトルを図 1 に示す。測定スペクトルから Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb が検出され、そのうち Na, Mg, Al, Si, Cl を除く 14 の元素について定量を行った。S, Pb や他の重金属のモニタリングに地衣類を用いることが有効であることが示された。

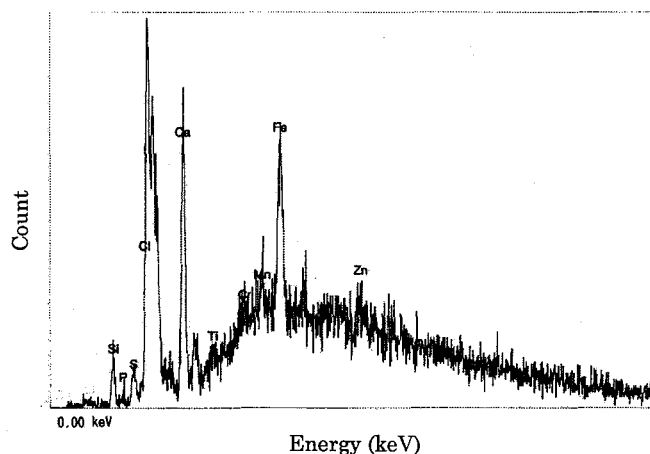


図 1 *Rimelia clavurifera* の XRF スペクトル

Multi-elemental analysis in lichens using X-Ray Fluorescence.

YAMAGUCHI, T., SAITO, Y., KUME, H., SEKI, R.

(阪府大先端科学研) ○朝野武美

【はじめに】放射線について、科学的、合理的な考え方ができる知識の育成が必要である。放射線に関する物理量を明確に教え、生体分子の放射線作用などの化学的な考え方を取り入れ、医学的な放射線影響の結果と併せると合理的な考え方ができるのではなかろうか。また、放射線の挙動や生体分子との相互作用はナノスケールの世界のでき事である。そのような知識も放射線影響の理解に役立つ。放射(核)化学や放射線化学の果たすべき役割はそこにある。

1. 放射線に関する単位と物理量

基本単位として、a) esu と C の関係、b) 電気素量、c) V と C の関係、d) eV と erg の関係が重要である。これらの単位や関係を理解するには、 $\{(1\text{esu})(1\text{esu})\}/(1\text{cm})^2 = 1 \text{ dyn}$ 、 $\{(1\text{C})(1\text{C})\}/(1\text{m})^2 = 8.987 \cdot 10^{14} \text{ dyn}$ 、 $1 \text{ J} = 1\text{V} \cdot 1\text{C}$ 、 $1 \text{ V} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{C}^{-1}$ などの関係式を知らねばよい。それらの基本単位を用いることにより、a) 放射線エネルギー E 、b) 吸収線量 D 、c) 照射線量 X における R と $\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ の関係、d) 照射線量 X (R) と吸収線量 D の関係、e) 照射線量 1 R における水の吸収線量、f) 照射線量率 \dot{X} 、g) 照射線量率における $R \cdot \text{h}^{-1}$ と $\text{A} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ と $\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ の関係を導くことができる。

2. 放射線影響

2. 1. 致死線量 4 Gy における生成イオン対の数と自然放射線による生成トラックの数

致死線量 4 Gy とは、細胞核の総重量を 64 pg として算出すると、細胞核に 53000 個のイオン対を生じさせる線量であることが分かる。核中の DNA 鎖(重さ 5.6 pg)の原子の数 10^{11} 個に比べて、生成イオン対の数は僅かであるが、致死をもたらす重要な引き金となる。

自然放射線を 1 年間に 1 mSv 受けると 100 兆個のイオン・トラックが生じる。われわれの体の中の細胞(約 60 兆個)のどれも 1 年に一度の放射線のイオン・トラックの洗礼をうけることになる。放射線で傷ついた細胞は常に代謝されている。

2. 2. 放射線の飛跡と DNA の大きさ

トリチウム β 線による水のイオン化で生じたスプール(イオン対集団、直径 2 nm、スプール間隔 40 nm) からなる放射線の飛跡は DNA 分子上を走る。放射線の人体影響はナノスケールの世界のでき事であり、このことが放射線影響の原因を作り出している。

【まとめ】放射線に関する単位については、力学、エネルギー学、電気学、電気化学でも学習するが、放射線について学べば、それらの分野で学習する基本単位の意味が良く理解できる。また、ICRP は放射線影響の程度を評価するためにリスクの概念を導入している。放射線教育に、生体分子の放射線作用における化学的・量論的考え方を取り入れることにより、医学的な放射線影響に対する科学的・合理的な見方がより容易に可能になる。リスク論の理解にも役立つ。

A method of education of radiation related units and quantities and of biological effects of radiation with the incorporation of chemical knowledge.

Asano, T.

(財・環境研) 荒谷美智

1. はじめに

青森県六ヶ所村は高度成長期に石油コンビナートの誘致をめざしたむつ小川原巨大開発で知られるが、実際には国家石油備蓄基地という極めて縮小された形に終り、のち核燃料サイクル事業を受け入れ、現在に至っている。日本原燃(株)が、核燃料関連”倉庫業”の①低レベルドラム缶埋設施設、②使用済み核燃料貯蔵施設(プール)、③再処理済み海外返還高レベルガラス固化体キャニスター貯蔵施設を操業中、化学工場の④ウラン濃縮工場を稼働中、⑤使用済み核燃料再処理工場を建設中である。使用済み核燃料は現在、全国の原子力発電所内に貯蔵され、ウラン工場は他にもあることを考慮すると、六ヶ所村を今後特徴づけるのは③高レベルガラス固化体キャニスターと⑤再処理工場と考えることができる。なお③は30～50年に限り中間貯蔵されることになっており、最終貯蔵地乃至処分地は今後の研究の結果を待って決定される。現在、日本の発電量は原子力35%といわれている。この割合が将来どの方向にどう変わろうと核・放射化学者はその固有の視点で、少なくとも30～50年間、本邦初の商業的核燃料産業コンビナートとしての六ヶ所村から目を離さないことが必要と考えられる。

2. 方法 —観察と実践—

いわゆる原子力PA(Public Acceptance = 国民的合意形成)という形で地域住民は、かなり長期間にわたって多種多様な情報を受けている。しかしながら、それらは上意下達の情報であり、自治体の自由で自主的な計画による社会教育の一環ではない。形式はワンパターン、内容は原子炉工学、発電工学、再処理工学、放射線など実際の、応用的なものが多く、ある種の動員体制のお話というような面は否めない。とはいえ、多年にわたる原子力PAは、講師や担当者の人柄、熱意、誠実という人間的要素に支えられて着実に成果があったと考えられる。学校教育は最近、急速に変わりつつあるが、平成5～6年頃の傾向では外部からの働きかけに対し概して閉鎖的であった。これらの観察や調査に基づき、一つの方策として我々が政府機関として行う①一般的な科学普及事業(刊行物の出版と配布、科学図書・科学ビデオの貸出)に加えて②次世代を見透した女性・児童を対象とする日常の社会教育に核・放射化学教育を融かし込むよう、また相互交流的な人間関係が構築されるよう、この数年間、実践に努めてきた。ここでは主として②について述べる。

3. 結果および考察

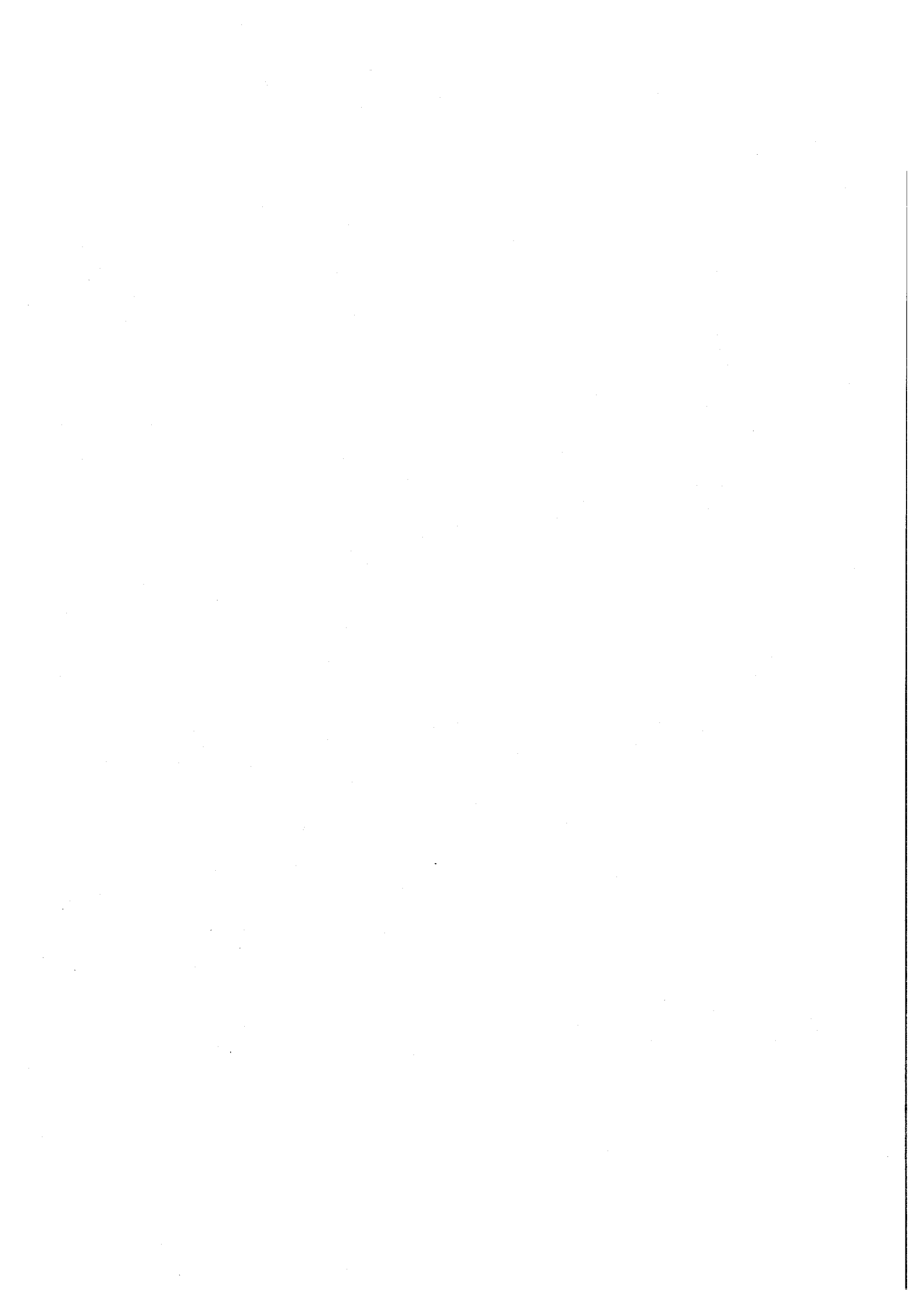
平成7年7月に社会教育課のイニシアチブで「六ヶ所村文化協会」が新しく設立された。これは「村民図書館」と「文化交流プラザ」という二つの文化施設が平成8年7月に完成するに当り、既存の各種文化サークルの再編成であったが、新設のサークル「六ヶ所村読書愛好会」も創られ、その発足と立ち上げに、それまでの経緯から環境研が協力することになった。こうして社会教育と核・放射化学教育との接点へ端緒が開かれた。以来、読書愛好会の月例会が開かれるようになり、科学図書を標的に紹介記事、書評、感想、その他の意見等の発表の場として「会誌」が随時発行された。一年後これらをまとめて自費出版する動きが若い人から出てきて、会員は対外的にも自信を深めた。この時期に八戸で開かれた「第35回核化学夏の学校」の懇親会で交流会を持つことができ、これが社会教育としての核・放射化学教育の第一歩となった。核化学者・放射化学者とはどういう人たちなのか、どういう考えでどういう活動をしてきたのか、から始まり、X線・放射能・ラジウムと続く発見百年史から核分裂発見、軍事利用、戦後日本の平和利用にいたる近代科学技術百年史はそのまま核・放射化学百年史であるなど、機会あるごとに語っている。これらの歩みから会員は村の役割に誇りを持ち、対外的な諸活動の中でその地位を高めつつある。

参考文献

- (1) Aratani, M., Sasagawa, S., Proceedings of International Symposium on Radiation Education, Hayama, 1998.
 (2) Aratani, M., Proceedings of 11th Conference of Women Engineers and Scientists, Chiba, 413, 1999.

Nuclear and radiochemistry through social education.

Aratani, M.



金属マトリックス中における ^{133}Cs のメスバウア異性体シフト(信州大教育・原研物質科学¹・高エネ研²)○吉川広輔・下村晴彦・石井寛子・田中栄司・村松久和・渡辺智¹・長明彦¹・小泉光生¹・関根俊明¹・三浦太一²

【はじめに】

本研究の目的は、メスバウア異性体シフトとイオン注入されたホスト金属の物理的および化学的性質との関係を調べることであり、異性体シフトが依存しているパラメータを明らかにすることである。そこで、種々の金属中にイオン注入した ^{133}Cs について、原子核位置での電子密度を直接反映する量である異性体シフト (I.S.) を遷移金属を中心に測定した。これまで ^{133}Cs の異性体シフトと体積弾性率および Wigner-Seitz セルの境界における電子密度との間に相関関係が見出され、それらから異性体シフトが金属マトリックス中での伝導電子と関係していることが推測されてきている。

【実験】

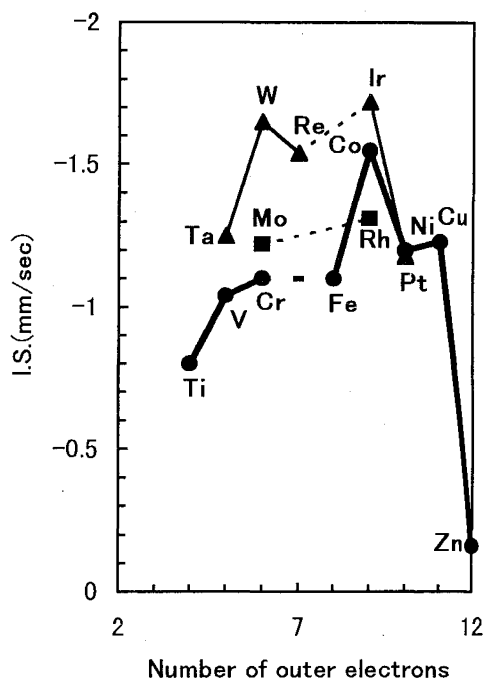
同位体分離装置を用いて、 $^{133}\text{Xe}^+$ (半減期 5.25 日) を 20 あるいは 40keV に加速し、イオン注入法により測定試料を作製した。ホスト金属には Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Mo、Pt、Rh、W の foil を用いた。メスバウアスペクトルは作製した試料を線源に、CsCl (Cs で 360 mg/cm^2 厚) を吸収体として、液体ヘリウム温度 (4.2K) において測定した。解析では ^{133}Cs における $5/2^+$ から $7/2^+$ の 81keV 遷移での四極子分裂を考慮に入れ、測定したスペクトルを 3 つの singlet と 2 つの triplet に分解し、メスバウアパラメータを求めた。一部のホストについては文献値を参照し、I.S. として置換位置での値を採用した。

【結果及び考察】

異性体シフト (I.S.) は典型元素で小さく、遷移元素で大きくなる傾向が見られ、Cs 化合物のそれに比べて異常に大きな値を示した。ホスト金属の外殻電子数が大きく変化する遷移元素について、I.S. を外殻電子数の関数としてプロットしたのが右図である。前半部分で電子密度が増加、後半部分で電子密度が減少する傾向が見られる。 ^{57}Fe についても同様な傾向であった。これはホスト金属の対電子数に関係しているように見え、重なり合うバンド中での $p_{\text{Cs}} \rightarrow d_{\text{M}}$ 電子移動が起こっていると推測される[1]。しかし、Re における I.S. の減少のように、 d 電子の half-filled 状態に I.S. の値を減少させる他の要因があるのかもしれない。Mn については現在実験中である。

参考文献

[1] H. Muramatsu et al., Phys. Rev., B58, 11313 (1998)



外殻電子の数とI.S.の関係

Mössbauer isomer shifts of ^{133}Cs in metallic hosts

Yoshikawa, K., Shimomura, H., Ishii, H., Tanaka, E., Muramatsu, H., Watanabe, S., Osa, A., Koizumi, M., Sekine, T., Miura, T.

(甲南大・理) ○酒井 宏、世木 隆、町田信也、重松利彦

1. はじめに

メスバウアースペクトルより得られる異性対シフトや四極子分裂などのパラメータは、原子核(共鳴核)の周りの電子状態を反映している。この電子状態はその化合物のシュレディンガー方程式(厳密にはディラック方程式)を解くことにより波動関数として得られる。しかし、化合物は多くの原子核と電子を含むので、シュレディンガー方程式を正確に解くことはできない。そこで種々の近似計算法が開発されてきた。我々はパソコンでも容易に計算できるDV-X α 分子軌道法に着目し、計算結果とメスバウアーパラメータとの比較を行った。対象とした化合物はヨウ素の最も簡単な化合物であるヨウ化メチル、ジヨードメタン、ヨードホルムおよび四ヨウ化炭素である。これらの化合物は既に I-129 あるいは I-127 のメスバウアースペクトルが測定されている。¹

2. 計算方法

目的としたヨウ素化合物の結晶構造は未知なので、まず分子について計算を行った。それぞれの分子の原子座標をMM2法(CS Chem3D)で最適化した。計算プログラムは京都大学の足立裕彦氏らによって開発されたSCAT²を使用した。離散変分点1000点/原子、井戸型ポテンシャルの仮定の下、誤差 ± 0.001 以内で収束したところで解とし、Mullikenの電子密度解析法を用いて電子密度を求めた。

3. 結果および考察

計算の結果得られた各化合物のヨウ素の5sおよび5p電子密度をTable 1に示す。

Table 1. CH_xI(4-x)におけるヨウ素原子の5sおよび5p電子密度

| | CH ₃ I | CH ₂ I ₂ | CHI ₃ | CI ₄ |
|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| 5s | 1.9416 | 1.9433 | 1.9479 | 1.9502 |
| 5p ₋₁ | 1.9938 | 1.9935 | 1.9857 | 1.9848 |
| 5p ₀ | 1.1770 | 1.1480 | 1.1399 | 1.1201 |
| 5p ₊₁ | 1.9940 | 1.9817 | 1.9842 | 1.9813 |

Table 2. 四極結合定数(e^2Qq)および異性体シフト(δ)の計算値と実験値との比較

| | CH ₃ I | CH ₂ I ₂ | CHI ₃ | CI ₄ |
|----------|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| e^2Qq | -1873 | -1925 | -1938 | -1979 |
| () | -1739 | -1920 | -2029 | -2102 |
| δ | 0.187 | 0.265 | 0.326 | 0.383 |
| () | 0.20 | 0.40 | 0.53 | 0.65 |

これらの値より、Townes-Dailey近似を用いて四極結合定数(e^2Qq)を求めた結果をTable 2に示す。単位はMHzである。()内の数値はI-129あるいはI-127メスバウアースペクトルから得られた実験値である。また、Bukshpanら¹によって得られた、異性体シフトと5s, 5p電子密度との関係式を用いて異性体シフト(δ): ZnTe基準、単位mm/secを求めた結果をTable 2に示す。()内の数値は同様にメスバウアースペクトルから得られた実験値である。この計算結果はかなり良く実験値を再現していると思われる。計算値と実験値とのずれは、計算では分子について行われたのに対し、実験では結晶(85K)で測定されたもので、分子間相互作用が存在するためではないかと考えられる。CI₄分子で結合距離を伸ばすと、四極結合定数や異性体シフトの値は実験値に近づく。

参考文献

- (1) S. Bukshpan and T. Sonnino, J. Chem. Phys., **48**, 4442 (1968).
- (2) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 875 (1978).

DV-X α Calculation of Iodine Compounds—Comparison with I-129 Mössbauer Parameters—
Sakai, H., Segi, T., Machida, N., Shigematsu, T.

金属内包フラーレン研究への γ - γ 摂動角相関法の応用 (II)(都立大院理・京大原子炉¹・理研²・電通大³)○佐藤渉・末木啓介・菊地耕一・鈴木信三・阿知波洋次・中原弘道・
大久保嘉高¹・安部文敏²・浅井吉蔵³

【はじめに】

金属内包フラーレンは、炭素の五員環と六員環のネットワークからなる球殻中に金属原子が取り込まれた特異な構造をもつ新規物質である。1991年の発見以来^[1]、構造、物性、また生成機構等、多角的にこれらの分子に関する研究が行われてきている。我々はこれまでLa原子を内包するフラーレンの固体物性に着目し、 γ - γ 摂動角相関法によってこれらの分子の物理的・化学的性質を探求してきた^[2,3]。本研究ではこのほど、新規金属内包フラーレン La@C₈₀の単離・生成に成功した。これまでの La@C₈₂ および La₂@C₈₀の実験と同様の手法を用いて、分子の物理的・化学的性質の一端を解明すべく実験を行った。

【摂動角相関】

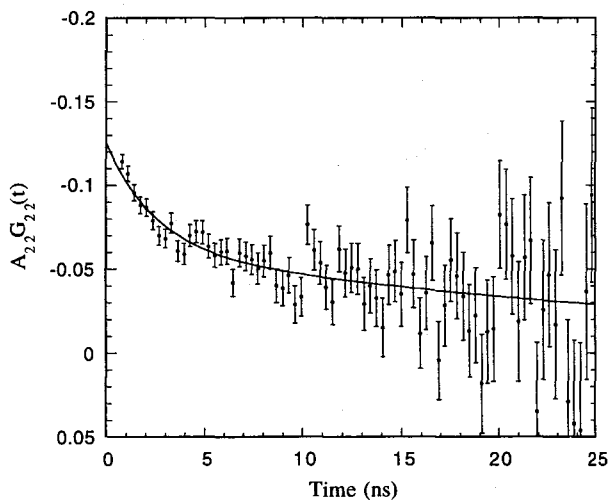
励起状態にある原子核からカスケード状に2本の γ 線が放出される場合、それらの放出方向の角相関は、そのカスケード遷移に特有の異方性をもつ。 γ 線摂動角相関法は、この異方性の乱れを観測することによって、プローブ核をとりまく電氣的・磁氣的環境、さらには核と核外場の相対的な運動に関する知見を与え得る一種の分光法である。

【実験と結果】

酸化ランタン混合炭素棒のアーク放電によって生成した煤から目的化学種である La@C₈₀を抽出し、複数のカラムによる HPLC 法で精製した。得られた粉末試料を日本原子力研究所 JRR-3M 及び京大原子炉にて中性子照射 (中性子束 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、照射時間 5~20 時間) し、放射性 ¹⁴⁰La@C₈₀を生成した。核励起状態にある ¹⁴⁰Ce (\leftarrow ¹⁴⁰La) から放出されるカスケード γ 線を 180° 方向と 90° 方向に設置した4つの BaF₂シンチレーションカウンターを用いて、時間微分型摂動角相関測定を行った。

データ解析の結果、La@C₈₂と同様に角相関の異方性の時間変化を示すスペクトルには2つの異なる成分が存在しており、室温で固体分子が回転運動をしていることが明らかとなった (Figure)。また、この分子運動が凍結する低温においても、ある割合で分子中のプローブ原子が炭素ケージ内で運動をしていることがスペクトルから示唆された。本稿では、物性研究の一環として行った NMR 測定と ESR 測定の結果も交えて La@C₈₀の動的挙動、化学状態等について議論する。

Figure. Time-differential perturbed angular correlation of ¹⁴⁰Ce in solid Ce@C₈₀ at room temperature. The spectrum is fitted with least squares by using a theoretical equation.[2,3]



【参考文献】

- [1] Y. Chai *et al.*, J. Phys. Chem. **95**, 7564 (1991).
- [2] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 133 (1998).
- [3] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 10850 (1998).

Application of TDPAC to Metallofullerenes (II)

Sato, W., Sueki, K., Kikuchi, K., Suzuki, S., Achiba, Y., Nakahara, H., Ohkubo, Y., Ambe, F., Asai, K.

摂動角相関による LiNbO_3 および LiTaO_3 中の $^{117}\text{Cd} \rightarrow ^{117}\text{In}$ と
 $^{111\text{m}}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ プローブの化学の研究

(京大炉・阪大院理¹・阪大RIセ²)○大久保 嘉高・村上 幸弘¹・斎藤 直²・
 上原 進一・横山 明彦¹・柴田 誠一・川瀬 洋一

1. はじめに

LiNbO_3 および LiTaO_3 はそれぞれ $T_C = 1483 \text{ K}$, 938 K の強誘電体で重要な非線形光学材料である。その光学的特性は金属不純物をドーピングすることにより変化する。例えば、In の添加は光学的損傷を軽減することが知られている。不純物効果を理解するためには不純物の格子環境や化学状態の情報が必要である。我々は $\text{Li}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{NbO}_3$ および $\text{Li}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{TaO}_3$ 多結晶試料中に導入した ^{117}Cd および $^{111\text{m}}\text{Cd}$ から生じる ^{117}In および ^{111}Cd に対して $4.2\text{--}1243 \text{ K}$ の温度範囲で γ - γ 摂動角相関の測定を行った (予備実験から ^{117}In および ^{111}Cd は Li 位置を占めることがすでに結論されている [1])。

2. 試料の調製

京都大学原子炉実験所において、濃縮 ^{116}CdO あるいは ^{110}CdO の中性子照射後、放射性 CdO を Li_2CO_3 , Nb_2O_5 (Ta_2O_5) と混合し、空气中 1100°C で焼成して、それぞれ、 ^{117}Cd あるいは $^{111\text{m}}\text{Cd}$ を含む $\text{Li}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{NbO}_3$ ($\text{Li}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{TaO}_3$) を調製した。

3. 結果と考察

Figures 1 と 2 に、それぞれ、 $\text{Li}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{NbO}_3$ と $\text{Li}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{TaO}_3$ 中の ^{117}In (□) と ^{111}Cd (■) の $\omega_Q(T)/\omega_Q(0)$ の温度変化を示す。図中の直線は ^7Li -NMR によって測定された電気 4 重極結合定数の温度変化を示す。また、点電荷モデルと x 線回折データにもとづく Li 位置での電場勾配 (EFG) の温度変化を星印で示す。 ^{117}In に対する電気 4 重極振動数 ω_Q と ^{111}Cd に対する ω_Q の温度依存性は室温を含む低温では同じであるが、高温では明らかに異なる。例えば、 LiNbO_3 では ^{117}In に対する ω_Q は温度上昇とともに単調に増加するが、 ^{111}Cd に対する ω_Q は単調に増加した後、 1000 K 付近で減少に転ずる。この差異をプローブ核の非対称振動、プローブと酸素の化学結合、 Cd^{2+} の大きなイオン半径による格子緩和によって考察する [2]。

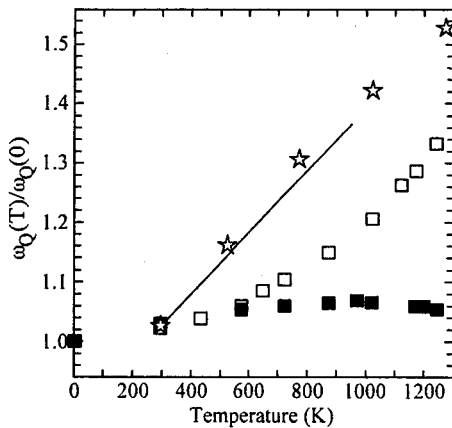


Fig. 1. Temperature dependences of ω_Q of ^{117}In (□) and ^{111}Cd (■) in $\text{Li}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{NbO}_3$ together with those of ω_Q of ^7Li (solid line) in LiNbO_3 (Ref. 3) and of the calculated EFG at the Li site (☆).

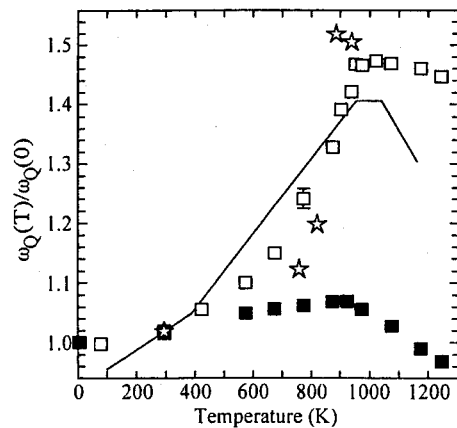


Fig. 2. Temperature dependences of ω_Q for $\text{Li}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{TaO}_3$ together with those of ω_Q of ^7Li (solid line) in LiTaO_3 (Ref. 4) and of the calculated EFG at the Li site (☆).

References

- [1] Y. Ohkubo *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 10730 (1997).
- [2] Y. Ohkubo *et al.*, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [3] T. K. Halstead, *J. Chem. Phys.* **53**, 3427 (1970).
- [4] D. Slotfeldt-Ellingsen and B. Pedersen, *Phys. Status. Solidi. A24*, 191 (1974).

OHKUBO, Y., MURAKAMI, Y., SAITO, T., UEHARA, S., YOKOYAMA, A., SHIBATA, S., KAWASE, Y.

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程
に関する研究 (II)
—Si 中の高エネルギー重水素の化学的挙動—

(静大・理 放射研¹) ○森本泰臣¹ 井口一成¹ 島田亜佐子¹ 奥野健二¹
(原研²) 中村博文² 西 正孝²

〔緒言〕 将来のエネルギー源として期待されている一つに D-T 核融合がある。将来、核融合炉運転時には、プラズマ対向壁に D-T プラズマから高エネルギーおよび高フルエンスのトリチウムが打ち込まれることが予想される。打ち込まれる高エネルギートリチウム原子およびイオンの化学的挙動についての知見は、トリチウムインベントリー管理、廃棄物処理および固体における高エネルギー化学の視点から大変興味深い研究課題である。そこで本研究室では、プラズマ対向壁の候補材である低 Z 材中における高エネルギー水素同位体の化学的挙動の研究を行っている。本研究は、実験手法として昇温脱離法 (TDS) および X 線光電子分光法 (XPS) を用い、低 Z 材である Si 単結晶中における高エネルギー水素同位体の化学的挙動の解明を目的とした。

〔実験〕 TDS 実験は、イオン銃を用いて重水素イオンを室温で打ち込んだ Si 単結晶を等速昇温し、放出される重水素ガスを四重極質量分析計で測定した。昇温速度を 10, 15, 20, 30, 50 K/min と変化させ、得られた結果と Redhead⁽¹⁾ の式を用いて放出の活性化エネルギーを求めた。また、イオン打ち込みにおけるエネルギーを 0.5–2.5 keV およびフルエンスを $1.0\text{--}12 \times 10^{21}$ D/m² と変化させ重水素放出におけるそれぞれの依存性を調べた。

XPS 実験では、室温でイオン銃を用いて重水素を Si 単結晶に打ち込み、Si-2s および 2p 軌道電子の結合エネルギーピークについて調べた。また、Si-1s 軌道電子の結合エネルギーピークについて調べるために高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL-27A において放射光を用いた XPS 実験も行った。

〔結果及び考察〕 TDS 実験で得られたスペクトルの一例を図 1 に示し、得られた放出の活性化エネルギーと Si における水素の脱離および拡散の活性化エネルギーに関する文献値を表 1 に示す。これらの値およびイオン打ち込みにおけるエネルギー、フルエンス依存性から、重水素の放出過程を仮定した。ピーク 1 は、格子間拡散、ピーク 2 は、Si-D 結合を持つ Si 表面からの D₂ 脱離、およびピーク 3 は、空孔拡散に起因するものであるとそれぞれ仮定した。今回は、特にピーク 2 の状態に着目し、XPS を用いて実験を行っている。発表においては、TDS 実験および XPS 実験で得られたデータの両方から重水素の存在状態を考察する。

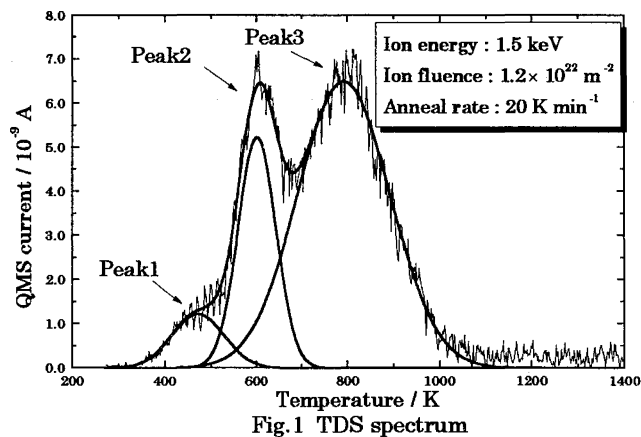


Table 1 This work of release activation energy and literatures

| | Peak1 | Peak2 | Peak3 |
|-------------|--|--|-----------------------|
| This work | 0.34 ± 0.12 eV | 0.52 ± 0.06 eV | 1.07 ± 0.18 eV |
| Literatures | Diffusion of interstitial D ⁽²⁾ 0.50 eV | H ₂ desorption from Si surface ⁽³⁾ 0.53 eV | — |

(1) P.A.Redhead, *Vacuum*, 12, 203 (1966)

(2) R.A.Causey et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61, 221 (1978)

(3) Z.Jing and J.L.Whitten, *Phys. Rev.*, B46, 954 (1992)

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (II)

-Chemical behavior of energetic deuterium ions in Si single crystal-

Morimoto, Y., Iguti, K., Shimada, A., Okuno, K., Nakamura, H. and Nishi, M.

水溶性大環状金属錯体系における反跳効果 (続)
(水溶性金属フタロシアニン系について)

(筑波大化) 莊司 準

【はじめに】 金属ポルフィリンや金属フタロシアニンなど大環状金属錯体の多くのものは、その π 電子共役などからくる安定性のため、耐放射線性に優れ、原子核反応の際の核の反跳に伴う化学効果を、同時に起きる可能性のある他の副次的効果から区別して、はっきり観察し得る系を提供している。近年上記大環状金属錯体に、カルボキシル基、スルホン基、N-メチルピリジル基などの親水性のグループを導入して、錯体を水溶性に変える試みがなされている。その結果、中心金属と配位子とのより多くの組み合わせが容易に期待出来るようになり、ある場合には、錯体イオンの会合体も得られている。さらに、錯体に高い水溶性を持たせたことにより、原子炉などによる照射後の錯体試料の湿式化学処理が、以前に比べて極めて容易に短時間で完了するようになった。その一つの典型的な例が水溶性金属フタロシアニンであり、今回は、その実験例を報告する。

【実験】 深田の方法を主とし、これにイオン交換による精製を加えて、テトラアンモニウム銅フタロシアニンテトラスルホン酸およびテトラアンモニウムコバルトフタロシアニンテトラスルホン酸を合成した。数十mgのこれら粉末試料をJRR-3M炉気送管で2分間ドライアイス温度で照射した。照射試料は担体を加えない水に溶解し、一定量をそれぞれ陰陽イオン交換樹脂カラムに通し、錯体イオンと金属イオン成分とに分離し、各々の γ 線スペクトルを測定・解析した。銅試料については ^{64}Cu の放射能の減衰を待ってICP発光分光分析により、一方コバルト試料については、1-ニトロソ-2-ナフトールを用いた比色分析により、それぞれの元素を定量した。

【結果および考察】 試料の合成については、純品を得るのにかなりの修練を必要としたと言えるであろう。照射後の試料の化学分離は、水による溶解ならびにイオン交換分離ともまことに迅速かつ容易であった。

化学分離によりえられた金属イオンの放射化学収率(η)、リテンション値(R)および濃縮係数(E)をTable 1に示す。 η とRの和が100%に達しないが、陽イオンが流出

Table 1. Results of wet chemical separation.

| Nuclide | η (%) | R (%) | E |
|------------------|----------------|---------------|------|
| ^{64}Cu | 95.7 ± 0.7 | 3.2 ± 1.8 | < 10 |
| ^{60}Co | 94.0 ± 3.2 | 2.6 ± 0.1 | ~ 4 |

Statistics represent standard deviations from the repetition.

する際かなり tailing するのもその一因であろう。金属陽イオン部分に大部分の放射能が集まることは、以前の結果から予想できたが、ここでの濃縮係数の低さは驚きであり、目下その因につき検討中である。

Recoil effects in water-soluble macrocyclic metal complex systems (continued). (In water-soluble metal phthalocyanine systems).

Shoji, H.

深海堆積物におけるPu-238/Pu-239, 240放射能比

(金沢大院自然) 堀田 和男 ・ M. A. Haque
(金沢大理) ○中西 孝

【はじめに】1964年4月, SNAP 9A装置を搭載した人工衛星が軌道に乗りそこねて落下し, インド洋上空約50 kmで自爆装置により破壊されるという事故が発生した。この事故により, SNAP 9Aに内蔵されていた629 TBq (17 kCi) の ^{238}Pu ($T_{1/2} = 88\text{ y}$) が環境に放出された。現在までに, 大気圏内核実験からも約300 TBq (約8 kCi) の ^{238}Pu が環境中に放出されたと見積もられているが(大気圏内核実験による $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比は約0.024), 環境に放出されたPu同位体の中で, SNAP 9A起源のものは, 同位体組成(100% ^{238}Pu)や放出の量・時刻・位置が比較的良好に分かっている放出である。SNAP 9A事故で放出された ^{238}Pu の大気圏内での挙動及び陸上への降下量分布は比較的良好に調べられており, 1970年までには, 対流圏内に約5%を残して降下してしまい, ‘北半球への降下量: 南半球への降下量’は約‘3:10’と報告されている(J. H. Harley, *J. Radiat. Res.*, 21, 83(1980))。しかし, 海面に降下した ^{238}Pu が海洋でどのような行方をたどったかについては, あまり分かっていない。海水中の ^{238}Pu 濃度が極めて低く, 定量が困難なためである。

一方, 我々は1984年以降, 採取点を広範に分布させながら良好な状態で採取されるようになった海底堆積物を入手してきていたので, 海水柱を経由して ^{238}Pu がどのように海底に到達しているかを調べることが可能になった。そこで, 現在までに得られた結果をここに報告する。

【実験】今回 $^{239,240}\text{Pu}$ と ^{238}Pu の定量結果を示す深海堆積物試料は, 1984年, 1988年, 1996年に太平洋・インド洋及びそれらの隣接海で行われた東大海洋研・白鳳丸の研究航海に参加して得たもので, 試料の状態の良否を確認しながら入手した。各採泥測点(水深2,500~5,600 m)で入手したコア試料(12 cm×12 cm×L<40 cmまたは8 cmφ×L<60 cm)を1~5 cm間隔で深さ別に切断し, 乾燥・粉碎・混合してPu同位体の分析に用いた。数gずつの堆積物粉末試料にトレーサーを添加後, アルカリ溶融で全分解し, 沈殿法による主要元素の除去および陰イオン交換樹脂カラム法によるPuの分離・精製を行った後, 電着線源の調製およびα線スペクトロメトリーを行って, $^{239,240}\text{Pu}$ と ^{238}Pu を定量した。

【結果と考察】 $^{239,240}\text{Pu}$ と ^{238}Pu の堆積物中深度分布のデータが揃っていないコア試料が残っているが, 徐々に蓄積されてきた我々のデータから次のようなことが言える。赤道~北半球の中緯度の海域では, $^{239,240}\text{Pu}$ も ^{238}Pu も堆積物中で深さとともに濃度が減少するが, $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の深度変化は小さく(概ね0.01~0.06の範囲), SNAP 9A事故に由来するマークは薄い。しかし, 北部北太平洋と南半球の中緯度海域では, 0.06~0.22と高い $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比が観測された(右図)。右図には, 一般的な地表土で測定された $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の範囲の緯度分布(E. P. Hardy *et al.*, *Nature*, 241, 444(1973))も併せて示した。深海堆積物について今回得られた $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の多くは, 地表で測定されている値とほぼ一致しており, SNAP 9A事故で放出された ^{238}Pu が海底に到達してしまったものは, 核実験起源のPu同位体とともに地表(及び海面)の $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比のまま比較的速やかに, その海域の深海底に到達したものと推論される。その一方で, 一部のSNAP 9A起源の ^{238}Pu は, 海流に乗って北部北太平洋まで輸送されてから海底に移行したと考えられる。

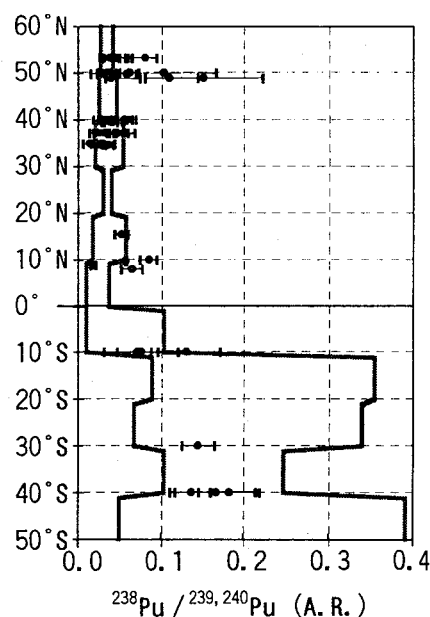


Fig. $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratio in deep-sea sediment.

Pu-238/Pu-239 activity ratio in deep-sea sediment

Hotta, K., Haque, M. A., Nakanishi, T.

宮城県沿岸における海産生物中の天然放射性核種濃度

(宮城県原子力セ) ○石川陽一、吉田德行、大庭和彦、星野和行

【はじめに】海洋モニタリングや地球化学の研究において海水中の放射性核種の分布・挙動を知ることは重要であるが、一般にこれらの濃度は低く、直接測定することは困難である。海産生物による放射性核種の生物濃縮を利用してこれらに関する知見を得るのはひとつの有効な手段である。本研究では宮城県沿岸における海産生物中の幾つかの天然放射性核種に着目してその濃度を測定し、生物種間や核種間、及び採取場所間の違い等を調べた。

【方 法】宮城県沿岸において、軟体類としてはフジツボ、ムラサキガイ、ホヤ、カキ及びアワビ等、また海藻類としてはアラメとウミトラノオなどを採取した。試料はできるだけ殻と軟組織等の部位別に分けて処理し、約110℃で乾燥後約450℃で灰化し、プラスチック容器に詰めてガンマ線スペクトロメトリー用試料とした。試料によっては一部乾燥試料を用いたものもある。放射能の測定には低エネルギー領域までの γ 線測定が可能なGe半導体検出器を用いた。

【結果と考察】Fig.1に、1998年12月14日に採取したフジツボの軟組織部の乾燥試料(生重量換算で約50g相当)を相対効率約50%のGe検出器で測った場合の γ 線スペクトルを示す。ウラン系列に属する ^{234}Th (24.1 d) の2本の強い γ 線が認められる。その濃度は生重量当たり約50 Bq/kgであった。海水中のウラン濃度の文献値(0.002 ppm すなわち0.025 Bq/l)と比較すると約2000倍であった。フジツボ中の ^{234}Th はほぼ自身の半減期で減衰したことから、海水から何らかの形で直接的に取り込んだものと推定された。この試料にはそのほか、 ^7Be 、 ^{40}K 、 ^{210}Pb も検出された。ホヤの内蔵(肝臓)からは高濃度の ^7Be が検出された。その濃度は採取時期や採取場所によっても異なったが、生重量当たり約300~900 Bq/kgで、降水中の濃度(約1 Bq/l程度)の数百倍であった。また、フジツボと同じくらいの濃度の ^{234}Th も検出された。ホヤの可食部にはあまり高い濃度の天然放射性核種は検出されなかった。そのほかの核種・試料、地点間の差などの結果についても当日発表の予定である。

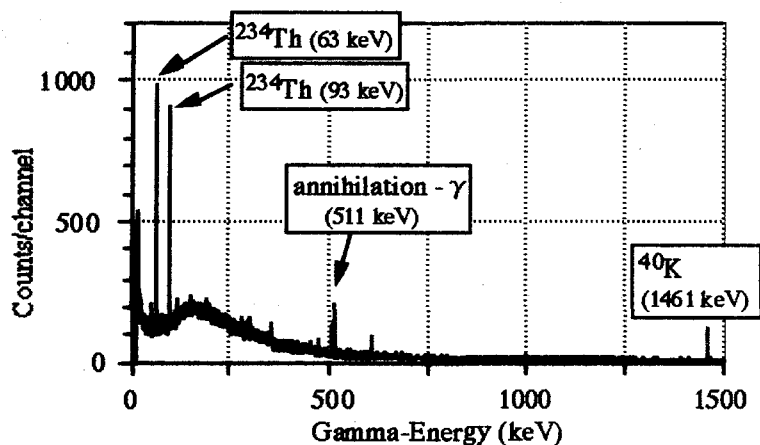


Fig.1 Gamma-Ray Spectrum of a Dried Barnacle Sample (Soft Tissues).

Natural Radionuclide Concentrations in Marine Organisms on the Coast of Miyagi Prefecture.

ISHIKAWA, Y., YOSHIDA, N., OHBA, K., HOSHINO, K.

ICP-MS によるプルトニウム測定の際の分子イオンの影響

(日本分析セ¹、新潟保環研²)

○岸本武士¹、磯貝啓介¹、佐藤兼章¹、殿内重政²

【はじめに】

ICP-MS 測定では、しばしば測定溶液中に存在するマトリクス元素から生成する分子イオンの影響が問題となる。ICP-MS によりプルトニウムを測定する際に、測定溶液中にウランが混在する場合にはウラン-238 の水素化物 ($^{238}\text{UH}^+$) のピークがプルトニウム-239 のピークと重なり、定量値に影響を及ぼす¹⁾。我々は、ウラン以外にも測定溶液中に存在するいくつかの元素が分子イオンを生成し、質量スペクトルのプルトニウムの m/z に影響を及ぼすことを経験した。そこで、それら分子イオンのプルトニウム測定値への影響等について検討したので報告する。

【実験】

測定溶液中で測定対象であるプルトニウムの m/z (239, 240 および 242) に分子イオンを生成すると考えられる元素としては、内標準法で測定する際に添加するタリウムまたはビスマス、試料中の鉛およびウランである。それら元素から生成される分子イオンの影響を調べるため、各元素を添加した 1M 硝酸溶液を調製し、二重収束型 ICP-MS (日本電子製 PLASMAX2) で測定をおこない、 m/z 239, 240 および 242 のスペクトルを得た。プルトニウムの分離精製の際に用いられる過塩素酸を先の 1M 硝酸溶液に添加した試料についても同様に測定した。

【結果と考察】

結果を表 1 および図 1 に示す。測定装置、測定条件により分子イオンによる影響の程度は異なると考えられるが、本実験では、鉛 100ppb、ビスマス 25ppb の溶液の測定では、 m/z 242 の位置に ^{242}Pu に換算してそれぞれ約 30ppq、100ppq に相当する分子イオンのピークが観測された。一方タリウムの溶液は、25ppb 混在しても分子イオンのピークは観測されなかった。また、過塩素酸が共存すると、過塩素酸に由来する塩化物イオンによる分子イオンのピークが顕著に見られた。

表 1 m/z 239, 240 および 242 における分子イオン

| m/z | 239 | 240 | 242 |
|-------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| U 100ppb | $^{238}\text{UH}^+$ | | |
| Pb 100ppb | | $^{204}\text{Pb}^{38}\text{Ar}^+$ | $^{204}\text{Pb}^{38}\text{Ar}^+$ $^{206}\text{Pb}^{36}\text{Ar}^+$ |
| Tl 25ppb | $^{203}\text{Tl}^{36}\text{Ar}^+$ | | |
| Bi 25ppb | | | * |
| Pb 100ppb + HClO ₄ | $^{204}\text{Pb}^{38}\text{Cl}^+$ | $^{204}\text{Pb}^{36}\text{Ar}^+$ | $^{204}\text{Pb}^{38}\text{Ar}^+$ $^{206}\text{Pb}^{36}\text{Ar}^+$ $^{207}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$ |
| Tl 25ppb + HClO ₄ | $^{203}\text{Tl}^{36}\text{Ar}^+$ | $^{203}\text{Tl}^{34}\text{Cl}^+$ $^{205}\text{Tl}^{32}\text{Cl}^+$ | $^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}^+$ |
| Bi 25ppb + HClO ₄ | | * | * |

分子イオンの影響がみられるもの
不明のピーク(検射中)

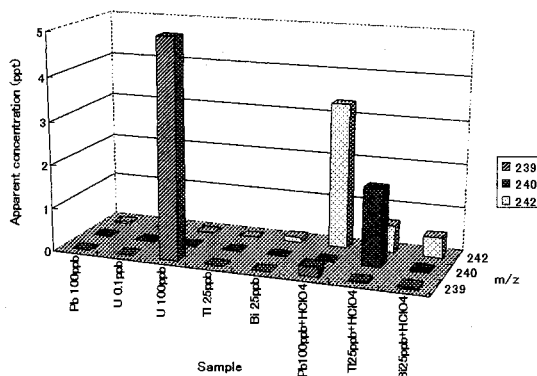


図 1 プルトニウム測定値への分子イオンの影響

1) 例えば、N. Momoshima, H. Kakiuchi, Y. Maeda, E. Hirai, T. Ono, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 221, 213-217, 1997.

Influence of Polyatomic Ion on the Measurement of Plutonium by ICP-MS
Kishimoto, T., Isogai, K., Sato, K., Tonouchi, S.

α放射体の液体シンチレーション測定における 空気ルミネッセンスの影響

(共立薬科大学) ○村瀬裕子、本間義夫

1. はじめに

液体シンチレーションスペクトロメータ (LSS) による ^{222}Rn の測定において、低エネルギー部に、未知のピークが観測されていたが、多くの場合、測定系のノイズと見なされてきた。本研究室では、このピーク強度がバイアル内の空気層の容積変化に依存する点に着目して検討し、これがバイアルの空気中に存在する ^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po による空気ルミネッセンスによることを確認した。従来、LSSによる ^{222}Rn 測定において空気層中のラドンは測定値に寄与しないものとされていたが、正確なラドン濃度を得るには、その補正が不可欠である。本発表ではラドン測定値に及ぼす空気ルミネッセンスの影響とその除去法を検討した。また、空気ルミネッセンスを利用したラドン測定器の較正法についても述べる。

2. 測定

液体シンチレータLSの容積が4, 8, 12, 16mLの ^{222}Rn 試料をLSSで測定する。スペクトル解析により空気ルミネッセンスの計数率を求め、Ostwaldの溶解度係数より、LSおよび空気層のラドンと娘核種を算出し、これらに基づいて空気ルミネッセンスによる誤差を求める。

^{226}Ra 溶液の上部空気層から分離した ^{222}Rn を標準バイアルにとり、3.5時間後LSSで測定し、空気ルミネッセンスの計数値からバイアル内の ^{222}Rn 放射能を求める。これを標準 ^{222}Rn と呼ぶ。次に、活性炭検出器および硝酸セルロースフィルム (Kodak LR115) を一定時間、広範囲の標準 ^{222}Rn に曝し、常法により ^{222}Rn 濃度を測定し、空気ルミネッセンスで求めた ^{222}Rn の値と比較する。

3. 結果および検討

ラドンがトルエンなどの有機溶媒溶けやすいこと、また、積分計数法を用いることによりLSSはラドン測定に有用であるが、バイアル上部の空気層に存在するラドンと ^{218}Po 、 ^{214}Po は空気ルミネッセンスを放出し測定値に加算される。従来は見過ごされてきたこの計数値による誤差は液体シンチレータLSの容積が4, 8, 12, 16mLの場合、それぞれ+15.7, +6.3, +3.0, +1.4%となる。この誤差の除去には、スペクトル解析による法、LSの容積を少なくとも16mL以上とするなどの対策が必要となる^{1, 2}。

活性炭検出器による ^{222}Rn の測定値は広い範囲で、空気ルミネッセンスから求めた標準 ^{222}Rn の放射能濃度と良く一致した。また、LR115フィルムのトラック数は、標準 ^{222}Rn 濃度と広い範囲で直線関係を示した。本法の長所は既知量のラドンを調製するために3.5時間でよく、また、 ^{226}Ra 溶液は標準溶液である必要もないことである。³

4. 参考文献

- (1) Murase, Y. et al., Appl. Radiat. Isot. 1989, 40, 291.
- (2) Murase, Y., et al., Appl. Radiat. Isot. 1989, 40, 295.
- (3) Homma, Y. et al., : In proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1994, Glasgow, Scotland, pp.111.

Effect of air luminescence counts on determination of α-emitters by liquid scintillation counting

Murase, Y., Homma, Y.

環境中性子による放射化とその利用

(1) 極低バックグラウンド γ 線計測で検出可能な中性子放射化核種

(金沢大・理・LLRL) ○小村 和久、Ahmed M. Yousef

尾小屋鉱山トンネル内（水深換算270m）に設置した極低バックグラウンドGe検出器により従来より約2桁低レベルの放射能検出が可能となった。その応用として、環境中性子による誘導放射性核種の検出を試み11核種の検出に成功したので報告する。

試料及び測定

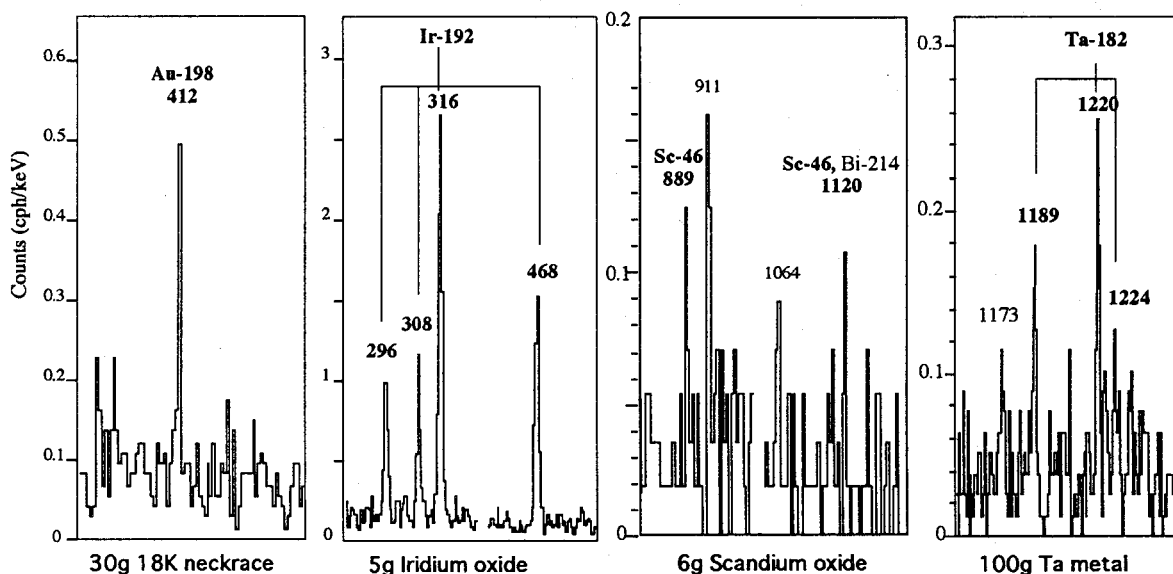
検出可能性のある核種としてターゲット核の中性子捕獲断面積が大きくて半減期が適度に長いもの約20核種を選んだ。人工的な汚染の可能性を排除するため、Co-60測定試料としては戦前の試薬と考えられるコバルト試薬のほか、現代の試薬を及び金属板などを入手し測定試料とした。その数g~100gを用いて γ 線測定用線減をつくり、尾小屋地下測定室の極低バックグラウンド同軸型Ge検出器（相対効率93.5%）および平板型Ge検出器（28cm²、相対効率30%）を使用し数日から10日程度測定した。

結果

これまでに検出された環境中性子誘導核種はSc-46, Co-60, Cs-134, Eu-152, Eu-154, Eu-155, Ta-182, Ir-192, Au-198 及び航空機搭乗時を利用して検出した、Na-24, Mn-56, In-116mの12核種に及ぶ。Au-198, Ir-192, Sc-46およびTa-182のスペクトル例を図に示す。

中性子誘導核種の環境科学研究への応用

環境中性子で生成するEu-152及びCo-60は原爆中性子線量評価に際して計算と実測の違いを説明する候補の一つである。Au-198は容易に検出可能であり環境中性子の評価に極めて有効な手段を与えると考えられる。またCo-60とCs-134の存在はこれらの核種が全て人工起源とは考えることができないことを意味し、場合によっては天然起源と人工起源の分別の必要性を示唆している。極低バックグラウンド井戸型Ge検出器の使用で検出感度が飛躍的に向上するので環境中性子関連の新しい研究分野が開拓できると考えられる。



Activation of natural materials by environmental neutrons and its scientific use.

(1) Neutron induced radionuclides detectable by extremely low background gamma spectrometry. Komura, K., Yousef, A. M.

環境中性子による放射化とその利用

(2) 金の放射化による環境中性子評価

(金沢大・理・LLRL) 小村 和久、○ Ahmed M. Yousef

極低レベル放射能測定の実用例として、金の放射化による環境中性子の評価を試みた。Au-198は生成断面積が大きく寿命が短いので、短時間の曝露で測定でき、また地下保存により繰り返し利用できることから中性子評価に極めて有効である。

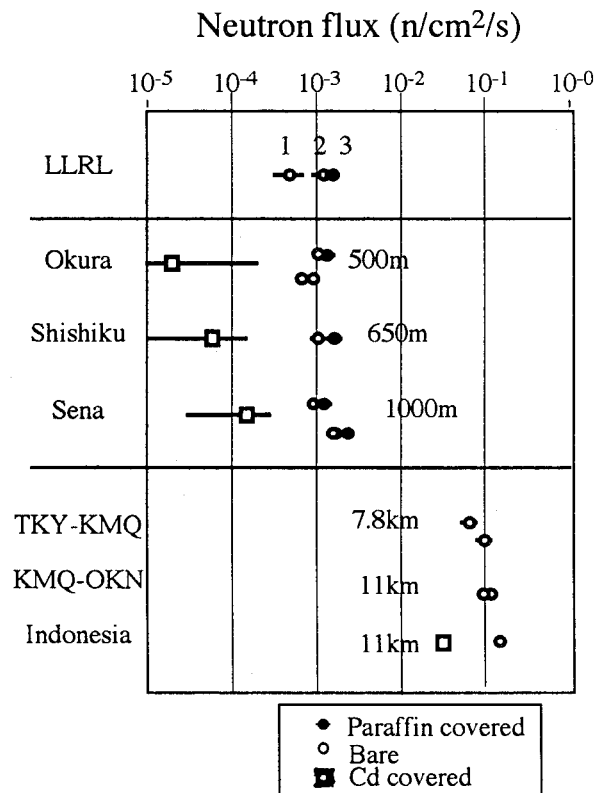
[実験]

初期の段階では金製の装身具、記念金メダル、金貨等の身近な材料を利用して実証実験を行ったが、信頼性の高い測定を行うために99.99%の金粒及び0.7mm厚の金板を購入し、その20g~50gをターゲットとして使用した。金試料は尾小屋地下(270mwe)に保管して実験開始時のAu-198が無視出来るレベルまで減衰させたものを使用し、観測地点までは0.5mm厚のCd板に包んで運搬した。中性子曝露は木造家屋とコンクリート建屋(海拔約30m)内、海拔高度500m、650m、1000m地点、海水および池水中で行ったほか、航空機搭乗の機会を利用して飛行高度における中性子評価も試みた。中性子エネルギー情報を得るために、地上での実験では、裸状態、10cm厚のパラフィン減速材および0.5mm厚のカドミウムで包んだものの3条件で曝露した。

[放射能測定と中性子評価]

Au-198の測定は尾小屋地下測定室の極低バックグラウンドGe検出器で行った。Au-198は半減期が短く長時間測定のメリットは少ないので各測定は原則5日以内とした。この間の412keVγ線のカウント数からすべてのAu-198が壊変したと仮定したときのカウント数を推定することにより生成したAu-198原子数を算出し、中性子束へと換算した。412keVγ線の検出効率は金と自己吸収が同等の吸収を与えるように鉛+塩化カリウム+NBL-U混合物から標準線源を作成して求めた。

30ないし50gの金をターゲットとした場合の裸状態での金1gあたりのAu-198飽和生成量は海拔高度、保管状態、遮蔽条件により30~170原子の範囲にあることが分かった。生成したAu-198原子数から中性子束を算出するには厚い金ターゲット内でのAu-197の自己吸収、生成核Au-198による中性子吸収の考慮が必要である。前者のみを考慮した第一近似で中性子束を求めると、遮蔽のない場合地上レベルで0.001~0.002n/cm²/s、12km上空では地上レベルの約100倍の0.01n/cm²/sと評価された。またカドミウム比は海拔1000m及び12kmでそれぞれ約10及び6となった。



Activation of natural materials by environmental neutrons and its scientific use.

(2) Evaluation of environmental neutrons by activation of gold. Komura, K., Yousef, A. M.