

研究発表要旨

9月26日(水)

3A01～3A09 : 口頭発表 **A会場**

3B01～3B09 : 口頭発表 **B会場**

1. はじめに

アクチノイドの挙動を調べるため、 α 線と $\beta(\gamma)$ 線さらには熱中性子(n_{th})及び速中性子(n_f)を弁別して同時に計測できる ZnS(Ag)を基本要素とするホスウィッチ検出器を構築してきた¹⁻⁴⁾。このホスウィッチでは、それぞれの放射線に対し選択的な感度を有し且つ減衰時間が適度に異なる複数のシンチレータを組み合わせ、波形・波高弁別手法を駆使する。この際、光学フィルターなどの光学技術を適用すれば、さらに優れた弁別などの性能改善が期待できる。本発表では、シンチレータの立ち上がり時間(RT)などの特性をできるだけ同一条件で整理し、光学フィルターの効果を中心に光学技術をホスウィッチ検出器に適用した成果をまとめた。

2. 実験方法

α 用には発光量が多く RT の遅い ZnS(Ag)、 $\beta(\gamma)$ 及び n_f 用には RT の速い有機シンチレータ(NE102A、アントラセンなど)、 γ 及び n_{th} 用には中間の RT を持つ無機シンチレータ(NaI(Tl)など)及び⁶Li ガラス(NS8)を用いた。ZnS(Ag)からの蛍光の透過特性を変えるため、ND(Neutral density)、シャープカット及びバンドパスフィルターを用いた。 α 、 $\beta(\gamma)$ 及び中性子計測用に、²⁴⁴Cm、¹³⁷Cs、²⁵²Cfなどの線源を使用した。

3. 結果及び考察

代表的なホスウィッチとして、 $\alpha/\beta(\gamma)$ 用の ZnS(Ag)/NE102A、 $\alpha/\beta(\gamma)/n_f/n_{th}$ 用の ZnS(Ag)/アントラセン/NS8 などがある。構成するシンチレータの発光量が極端に異なる場合は、ND フィルターを利用して、発光量が最も多い ZnS(Ag)からの蛍光透過量を抑えることにより、容易に波高を調整することができた。一方、シャープカット及びバンドパスフィルターの RT への効果を Fig.1 にまとめた。横軸の波長は、それぞれの透過限界(下限値)及び中心波長を示す。これらのフィルターを利用すれば、ZnS(Ag)の RT をある程度遅く又は速くすることが可能なので、より効果的な波形弁別が実現できる。ZnS(Ag)には、異なる波長領域で減衰時間の異なる複数の発光成分が存在するため、RT の制御が可能になったと思われる。このホスウィッチでは、ZnS(Ag)以外のシンチレータは光学フィルターとしても働く。発表では、これらシンチレータの透過特性や他の光学技術の適用例も紹介する。

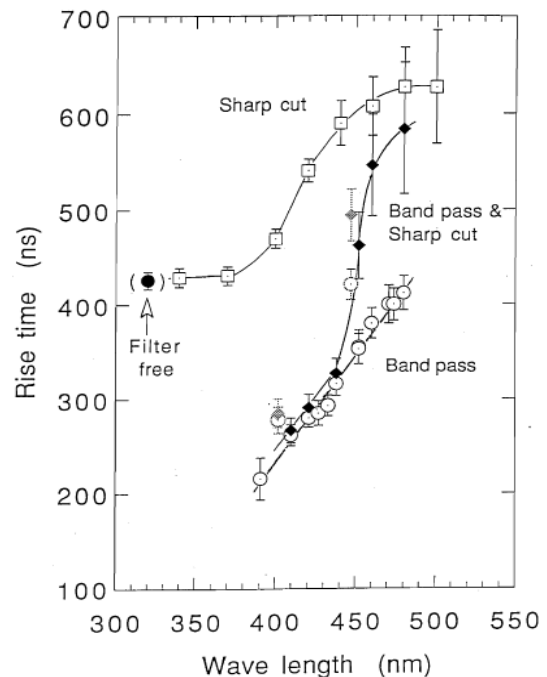


Fig.1 Summary of the effects of sharp cut and band pass filters on the rise times of output signals from ZnS(Ag) [The vertical error bars indicate the FWHM of each rise time peak].

- 1) 臼田, 第39回放射化学討論会予稿集(新潟大, 1995年10月), p.327-328. 2) Usuda, S., Yasuda, Y., Sakurai, S., Appl. Radiat. Isot., **49**, p.1131-1134 (1998). 3) *idem*, Nucl. Instr. Methods, **A388**, p.193-198 (1997). 4) *idem*, J. Alloys and Compounds, **271-273**, p.58-61 (1998).

Application of optical techniques to phoswich detectors composed of ZnS(Ag) for simultaneous counting of radiations emitted from actinides

USUDA, S., YASUDA, K., SAKURAI, S.

(産総研計測標準、産総研地圏環境、原子力機構量子ビーム)

○三浦勉、黒岩貴芳、野々瀬菜穂子、日置昭治、千葉光一、上岡晃、松江秀明

1. 緒言

産業技術総合研究所計測標準研究部門では、国家計量機関として国家計量標準の開発・供給を行っている。無機化学標準の分野では、これまで重量分析法、電量分析法、滴定法、同位体希釈質量分析法等の一次標準測定法による測定結果を用いて値付けを行い、基盤的な元素標準液や社会的にニーズが高い材料系標準物質（鉄鋼、セラミックス等）、環境組成標準物質（底質、生物試料）を開発してきた。材料系標準物質、環境組成標準物質の認証値の算出には、主に同位体希釈法を中心とした複数の分析法（ID-ICPMS, ICP-MS, ICP-OES）を適用しているが、これらの手法とは異なる原理に基づく機器中性子放射化分析法（INAA）を適用することで、開発した標準物質の認証値の信頼性をさらに向上させることが期待できる。INAA は上記の一次標準測定法とは異なり、溶液化することなく定量できることが大きな利点である。しかしながら、国内においては INAA による分析結果の信頼性評価について、標準物質開発に欠かせない測定不確かさの観点から評価した例は少ない。そこで本研究では、当研究所が最近開発した NMIJ CRM 8004-a 窒化けい素微粉末中の Cr、Co を INAA で定量し、その定量値の不確かさを評価することを目的とした。また、原子炉中の中性子照射時における中性子束密度の不均質性や γ 線スペクトル測定時の幾何学的位置によるばらつきを軽減するために、内部標準物質として Cs を試料及び比較標準に添加することも試みた。最終的に得られた INAA による Cr、Co 定量値を他の手法（ID-ICPMS, ICP-MS, ICP-OES）による分析結果と比較した。

2. 実験

NMIJ CRM 8004-a 窒化けい素微粉末約 200 mg を清浄な日立電線製ポリエチレン袋に二重封入した。Cr、Co の比較標準は、当研究所が純度決定した基準物質（Cr 標準液、Co 標準液）を希釈後、洗浄したろ紙（ADVANTEC No 5C）に差分法により滴下して調製した。内部標準物質としては Merck 社製 Cs ICP standard 1000 mg/L Cs Certipur を希釈して用いた。調製した試料を日本原子力研究開発機構研究用原子炉 JRR-3 の Pn-1 もしくは JRR-4 の T パイプでそれぞれ 20 分照射した。短半減期核種を減衰させた後、Ge 半導体検出器により γ 線スペクトルを測定した。試料及び比較標準の測定は複数回行った。また計数誤差によるばらつきを軽減するために、 ^{51}Cr 、 ^{60}Co 等のピークのカウント数が 3 万から 6 万カウント程度になるまで γ 線スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

現時点で得られた結果から、NMIJ CRM 8004-a 窒化けい素微粉末中の $10 \mu\text{g/g}$ 以下の Cr、Co を INAA により拡張不確かさとして 2%（相対値、 $k=2$ ）以下で定量可能なことが確認できた。また Cr、Co 定量値は溶液化を伴う化学分析法（ID-ICPMS, ICP-MS, ICP-OES）と良く一致していることも確認できた。

[はじめに] 海洋堆積物中にはさまざまな供給源よりもたらされた元素が混在する。堆積物の粒径別化学組成や同位体組成から供給源を推定する研究報告は多数見受けられるが、プローブ以外の元素濃度変動要因を明らかにすることは難しい。本研究では堆積物中に異なる供給源を持つ場合、それぞれの元素組成パターンが異なるという観点から、堆積物定量値に多変量解析を適応し、その供給源分別を試みた。

[実験] 海洋堆積物は白鳳丸(独)海洋研究開発機構(JAMSTEC)による KH04-05 航海にて 2004-2005 年かけて西経 170 度をトランセクトに採取した南大西洋の遠洋性コア(4 コア)を用いた。堆積物は鉛直方向に 0.5-1.0cm にカットしたものを INAA(機器中性子放射化分析法, JRR-4)に加えて PGA(即発ガンマ線分析法, JRR-3)による多元素分析を行い、29-36 元素の定量値を得た。定量値を多次元ベクトルとみなし多変量解析(主成分分析)を適応し、堆積物中での元素濃度変動因子を抽出した。なお、各定量値は測定誤差の加重を考慮した。

[結果及び考察] 陸源元素の固有ベクトルを因子別にFigureに示す。各因子の寄与率をTableに挙げた。固有ベクトルのパターンの挙動の類似性から因子を Gr.1 [SX09 (factor1)と SX18 (factor1)]と Gr.2 [SX16 (factor1)と SX21 (factor2)]に分別した。詳細な考察の結果、Gr.1 は大陸起源破屑物(風送塵)であり、Gr.2 は火山岩(玄武岩)と推定した。特にSX09 に関しては南極大陸起源の漂流岩屑(IRD)のベクトルパターンと酷似することから、その供給源が南極大陸であることが強く推定される。また堆積物のK/Ti, Euアノマリー(Eu/Eu*)の挙動からもこれらの推定を支持することができる。

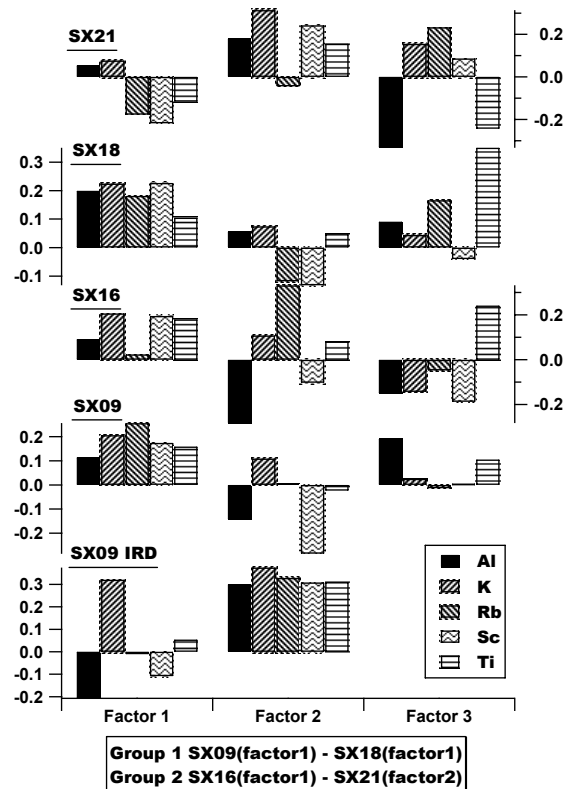


Figure Eigenvectors of terrigenous elements of the South Pacific sediments and IRD.

Table Sampling sites and factors loading from principal components analysis

		Sample			
		SX09	SX16	SX18	SX21
Location		65.18° S	43.18° S	39.99° S	24.79° S
		174.08° W	171.17° W	170.00° W	169.98° W
Variance /%	Factor 1	26	54	49	28
	Factor 2	20	26	9	22
	Factor 3	12	18	7	20
	K/Ti	4.39	4.89	8.33	3.34
	Eu/Eu*	-	1.22±0.06	1.08±0.05	1.18±0.06

Estimation of the source of surface sediments in the pelagic sea by instrumental neutron activation analysis

SHOZUGAWA, K., KUNO, A., SANO, Y., MATSUO, M.

(静岡大理放射研 1、東北大金研 2) ○森友隆¹、石井康雄¹、林和則¹、矢永誠人¹、佐藤伊佐務²、菅沼英夫¹

【はじめに】核燃料廃棄物の中に多量に存在し、三価安定なランタノイド(Ln)と長半減期マイナーアクチノイド(MA)の化学的性質は極めて類似しているために、優れた分離方法は提案されているが未だその分離技術は確立されていない。従って、この両グループの化学的挙動に差が生じる化学的環境をさらに探求することは非常に重要で興味深い事である。

今までに、有阪らは高濃度の塩化物水溶液系での Eu(III)と Cm(III)の陰イオン交換樹脂への分配挙動に差を見つけることができた。また、これを混合溶媒(メタノール/水)溶液にすると、メタノールモル分率を高めることにより、塩化物イオン濃度が低くても同じ分配挙動の差を得られる事も明らかにした[1]。

本研究では、Ln(III)の 4f 電子と MA(III)の 5f 電子の働きの相違をより際立たせるために、軟らかい配位子であるチオシアン酸イオンを用いた。これまでに、溶媒抽出法およびろ紙電気泳動法により、Eu(III)よりも Am(III)の方がチオシアン酸イオンとより大きく相互作用し、それによって形成される Eu(III)化学種の方が Am(III)化学種よりも高い正の平均電荷を持つことを明らかにした[2]。今回は、それに基づいてチオシアン酸イオンを含む混合溶媒(メタノール/水)溶液を泳動媒質とするキャピラリー電気泳動法を用いて、Eu(III)と Am(III)を効率良く分離する方法に関する報告を行なう

【実験】フューズドシリカキャピラリー($\phi 75 \mu\text{m}$, 全長 80.5 cm)内に泳動媒質を充填し、落差法($\Delta H = 10 \text{ cm}$, 15 s)により Eu(III)および Am(III)を含む泳動試料を陽極側から導入した後、電極槽を介してキャピラリーの両端に電圧(最大+30 kV)を印加した。電気泳動を行ないながら、キャピラリーの陰極側に接続した分取装置を用いて一定時間毎に泳動溶液を分取し、溶液中の放射能を測定した。

【結果と考察】1.00 M NaSCN 水溶液(pH 1.0)を泳動媒質として用いた時の、トレーサ濃度の Eu(III)と Am(III)の相互分離に成功した(Fig. 1)。

[1] M. Arisaka, *et al*, *Radiochim. Acta*, **2002**, *90*, 193

[2] T. Mori, *et al*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2007**, *272*, 247-250

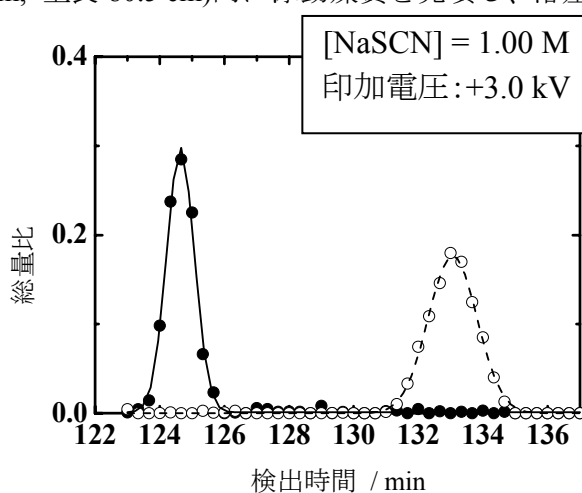


Fig. 1 1.00 M NaSCN + 0.10 M HClO₄水溶液を用いたキャピラリー電気泳動法による Eu(III) (●)と Am(III) (○)の相互分離

Separation of An(III) from Ln(III) using a capillary electrophoretic technique
MORI, T., ISHII, Y., HAYASHI, K., YANAGA, M., SATOH, I., SUGANUMA, H.

(阪大院理¹, 理研加速器², 東北大金研³) ○栗林隆宏¹, 大江一弘¹, 尾本隆志¹, 藤沢弘幸¹, 小森有希子¹, 高橋成人¹, 吉村崇¹, 羽場宏光², 榎本秀一², 三頭聰明³, 篠原厚¹

【はじめに】 一般に Am および Cm を含む希土類は化学的性質が似通っているため、その分離は困難を伴う。また、重アクチノイドの中には寿命が短く生成量も少ないために化学的性質のよく分かっていないものも多い。Am と Cm は高レベル廃棄物中に α 放射体として含まれており、その分離は現在の核廃棄物管理における重要な課題となっている。キャピラリー電気泳動は高分離能をもつため、このような Am と Cm の分離や、重アクチノイドの化学的性質を移動度等のデータから知る上で都合が良いと考えられる。そこで、我々はキャピラリー電気泳動を用いて Am と Cm を高効率かつ短時間に分離を行い、重アクチノイドの化学的性質の研究を行うことを目標に研究を行ってきた。基礎実験として、ランタノイドを含む、希土類の放射性同位体の混合物を用いてキャピラリー電気泳動による分離を行い、実験に適した条件を決定した。そして、その条件を用いて Am と Cm の高効率分離に成功した。また、短寿命核種に対する応用への試みについても報告する。

【実験】 Am と Cm は東北大金研大洗センターより譲渡されたものを使用し、希土類トレーサーは理研の AVF サイクロトロンで金の核破砕反応により生成したものを使用した。錯形成剤として α -hydroxyisobutyric acid (α -HIBA)、印加電圧は+30.7 kV、試料導入法として落差法(10 cm×10s)を用いた。内径 100 μ m のフューズドシリカキャピラリーの全長、移動液の pH、および outlet 部のポンプ流速を変化させることにより、実験に適した条件を決定し、その条件で Am と Cm の分離を行った。

【結果】 pH は 3~4 の間では、希土類における相対的な移動度の差にはそれほど変化が見られず、pH が低いほど迅速に移動するので、pH を 3.0~3.1 付近に酢酸によって調節した。キャピラリー長は 60cm、ポンプの流速は 1.48 ml/min で Am、Cm および Cf の分離を行った。その実験の電気泳動図(Fig. 1)を右に示す。その結果、Am と Cm とをそれぞれ全量の 90%以上の分離に成功した。また、この電気泳動装置を用いて、加速器で生成される短寿命核種に対して適用することを試みた。

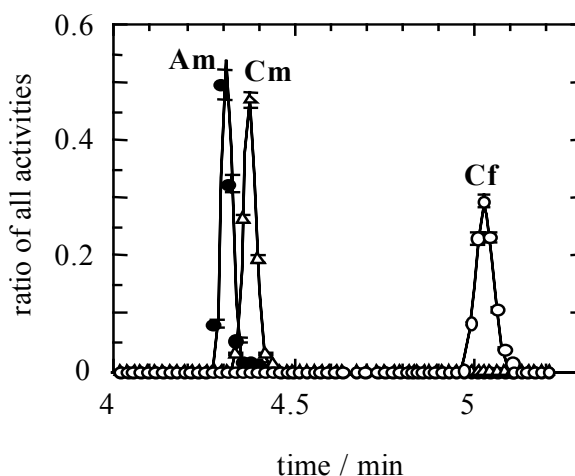


Fig. 1 Electropherogram of Am, Cm and Cf

Mutual separation of rare earths and the short-lived lanthanide using capillary electrophoresis

KURIBAYASHI, T., OOE, K., OMOTO, T., FUJISAWA, H., KOMORI, Y., TAKAHASHI, N., YOSHIMURA, T., HABA, H., ENOMOTO, S., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

(原子力機構) ○藤原亜佐子、亀尾裕、中島幹雄

【背景】

低レベル放射性廃棄物の溶融固化体に含まれるThとUの分析にUTEVAレジンの適用を検討してきた¹。これまでは、重力滴下によるカラムクロマトグラフィを行ってきたが、まれに流速の低下が認められた。ルーチン分析等で多数のカラムを同時に通液する場合には、流速を制御できることが望ましい。そこで、カートリッジを用い、送液ポンプにより一定流速で通液するシステムの適用を検討した。

【実験】

低レベル放射性廃棄物の溶融固化体を模擬するために、コンクリート(88%)とFeO(12%)をプラズマで溶融し、模擬溶融固化体を得た。この模擬溶融固化体をHFやHNO₃、HClO₄などを用いて酸分解し、適宜放射性核種を添加してHNO₃溶液に調整し、試料溶液とした。UTEVAレジンカラムとUTEVAレジンカートリッジ(Eichrom社製、2 ml)にFig.1 に示すスキームにしたがって溶液を通液し、各画分のThとUはICP-MSにより、²⁴²Pu、²³⁷Np、²⁴¹AmはSi半導体検出器により、Na、Al、Ca、FeはICP-AESにより定量した。

【結果】

通常のカラムを用いて試料溶液の化学分離をした結果、90%以上のThとUが回収画分に回収できた。Amの約99%はWaste1に、Puの約80%がWaste2に流出し、Th,U回収画分のAmとPu濃度は検出限界以下であった。Npの約89%はWaste1からWaste2で流出したが、約1%がTh,U回収画分で溶出した。²³⁷Npと²³⁸Uは質量数が近いが、廃棄物中のNp濃度はUと比べ数桁低いと考えられるため、Uの測定は干渉されないと考えられる。また、通液は概ね3時間ほどで終了したが、いくつかのカラムで流速の低下が見られ、中には10時間ほど要するものもあった。カラムにはチャネリング等を避けるためにフリットがついているが、フリットのカラムへの装着状態などが流速に影響を与える一因であると推測される。一方、カートリッジでは、レジンの粒径が小さく過密につめられているため、チャネリングの心配が無く、フリットも無い。一般的にはバキュームボックスを用いて通液するが、ここでは送液ポンプを用いてUTEVAレジンカートリッジに通液した結果、89%のThと98%のUが回収画分で回収され、NaやAl、Ca、Feなどから分離されることを確認した。このとき、流速は100 ml/h(カラムの場合の4~5倍)に安定して保つことができた。

¹ Asako Fujiwara, et al., *J. Chromatography A*, 1140 (2007) 163-167.

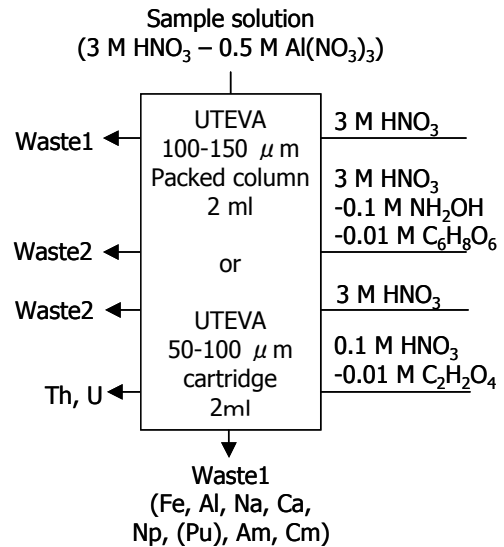


Fig.1 Scheme for the separation of Th and U

Application of UTEVA resin cartridge to separate Th and U in solidified products of low-level radioactive waste

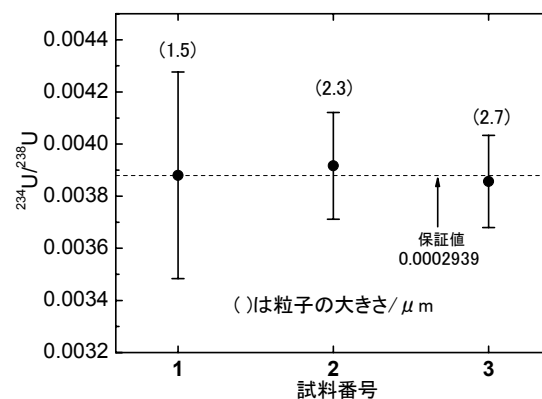
FUJIWARA, A., KAMEO, Y., NAKASHIMA, M.

(原子力機構) ○井口一成 李致圭 鈴木大輔 伊奈川潤 江坂文孝 間柄正明
桜井聡 白田重和 篠原伸夫 細見泰之 小野寺貴史 福山裕康 江坂木の実

【緒言】 原子力機構では未申告の原子力活動検知のための保障措置環境試料分析のためのサブミクロンサイズの小さな粒子の分析をも要求されるFT-TIMS分析法の開発を進めている。FT-TIMS分析法ではフィッシュントラック(FT)法により環境試料中の核物質含有粒子を検出して、表面電離型質量分析計(TIMS)による質量分析により核物質の同位体比を決定する。今回はFT法で検出した同位体標準のウラン粒子の ^{235}U および ^{238}U の測定に加えて原子力活動についてのより詳細な知見を得ることのできるマイナーアイソトープ ^{234}U と ^{236}U をも測定した。またサブミクロンサイズの小さな粒子の同位体比の決定に成功した。

【実験】 ウラン粒子は同位体標準物質(化学形: U_3O_8)の濃縮ウランを用いた。FT試料は吸引法により調製し[1]、原子力機構のJRR-4でフルエンス $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の熱中性子照射を行った。粒子検出のためのエッチング時間は15分で行った。TIMS測定はThermo Fisher Scientifics製のTRITONを用い、ゾーンメルティング処理したレニウムフィラメントを用いたダブルフィラメント方式で行った。イオン化フィラメントの電流値を調整した後、エバポレーションフィラメントの電流値を上げてウランイオンの信号を2次電子倍增管(SEM)で検出して測定に十分で安定な信号強度を得て同位体比 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ を決定した。

【結果・考察】 図1にU350(35%濃縮ウラン)粒子の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の同位体比測定結果を示した。図中に測定中の信号強度を基にして推定した粒子の大きさを示した。分析値は精度10%以内で保証値に一致した。同位体比 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ についてもそれぞれ精度1.6%以内、8.8%以内で保証値に一致した。ここで示したU350粒子は比較的大きく(1.5-2.7 μm)濃縮度も高いが、本法によりサブミクロンサイズの低濃縮度のU050(5%濃縮ウラン)の同位体比の決定に成功している。



これらの結果は本法が核物質粒子の同位体比決定に有効であること示し、TIMSにより粒子の大きさをも評価できることから、TIMSにより得た情報と以前の報告[2]の核物質の濃縮度別分離技術を結びつけてFT-TIMS分析法の能力が向上することがわかった。

1) C. G. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) L294-L296., 2) C. G. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) L1121-L1123.

Development of mass analysis technique by TIMS for FT-TIMS method

IGUCHI, K., LEE, C. G., SUZUKI, D., INAGAWA, J., ESAKA, F., MAGARA, M., SAKURAI, S., USUDA, S., SHINOHARA, N., HOSOMI, H., ONODERA, T., HUKUYAMA, H., ESAKA, K.

(¹東工大原子炉, ²東北大工) ○鈴木達也¹、山後誠¹、藤井靖彦¹、
呉艶²、三村均²

【序論】テクネチウムは原子炉内でウランの核分裂等により生成し、その同位体である ⁹⁹Tc は半減期 2.11×10^5 年の長半減期核種である。そのため、高レベル廃棄物中から除去することが望まれている。我々は、使用済燃料の再処理・核種分離技術として3級ピリジン樹脂を塩酸溶液系で用いるものを提案している[1]。3級ピリジン樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂の性質とソフトドナー配位子としての性質を持っており、テクネチウムの吸着挙動は興味深い。そこで、テクネチウムの塩酸溶液中での3級ピリジン樹脂への吸着挙動を調べ、代替物質として使われるレニウムの吸着挙動と比較し、報告する。また、テクネチウム分析の観点からは軽白金族元素との分離が重要であるので、白金族元素の挙動も合わせて報告する。

【実験】テクネチウムの吸着挙動は、バッチ試験により行った。バイアル瓶に 240kBq の $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ と塩酸溶液を混ぜ合わせ、全体の容積 1.1cm^3 になるようにした。塩酸濃度は $0.1 \sim 9\text{mol/dm}^3$ になるように調整した。この溶液から 0.1cm^3 取り出し、テクネチウムの初期濃度(放射能)を確認した。残りの溶液に 0.1g の wet な3級ピリジン樹脂を加えて、1時間ほど攪拌した後、樹脂と溶液が分離するのを待って、 0.1cm^3 溶液を取り出し、テクネチウムの測定を行った。測定には液体シンチレーションカウンターを用いた。レニウム及び軽白金族元素(Ru, Rh, Pd)の吸着挙動の評価については、3級ピリジン樹脂をカラムに充填して、溶離クロマトグラフィ実験により行った。濃度測定には ICP-MS を用いた。

【結果と考察】バッチ法で求めたテクネチウムの分配係数とカラム法で用いたレニウムの分配係数の結果を図に示す。図を見るとテクネチウムは高塩酸濃度でレニウムよりも高い分配係数を持つが、吸着挙動は比較的似た傾向を持ち、レニウムはテクネチウムの模擬物質として十分に用いることが出来ると考えられる。図では示していないが、アンモニア水を加え pH 調製を行い、 $\text{pH}=8-10$ の領域でテクネチウムの分配係数の評価も行った。その結果、分配係数は 1000 程度でほぼ一定になることが確認された。軽白金族元素については基本的に非常に強く吸着されるが、ルテニウム、ロジウムについては 20%ほど吸着せずに漏出する成分があることを確認した。

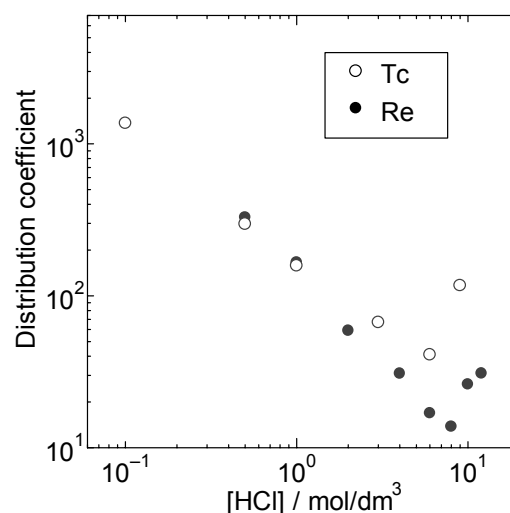


Fig. Distribution coefficient of Tc(VII) and Re(VII) on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution.

[1] S. Koyama et al., J. Nucl. Sci & Technol. 43(2006)681.

T. Suzuki et al., Progress in Nuclear Energy, in press. 等

Adsorption behavior of technetium on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution

SUZUKI, T., SANGO, M., FUJII, Y., WU, Y., MIMURA, H.

テクネチウム-99 は半減期 21 万年の核分裂生成物であり、核燃料中に多量に（核分裂収率 6%）生成する。使用済み核燃料中のテクネチウムは、再処理後、高レベル放射性廃棄物として深地層中に処分されることになるが、その長期的な安全性を調べるために長寿命核種の環境中移行に関する研究の重要性が増している。

発表者らは、テクネチウム自身が長期間にわたって高線量にさらされることを考え、水との接触を前提としてその放射線分解生成物とテクネチウムとの反応を調べた。その結果、過テクネチウム酸イオン($\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$)が水和電子や水素ラジカルによる還元を受け、 $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ コロイド（ナノ粒子集合体）に転換されることを見いだした。すなわちラジカル反応等による酸化還元反応が化学形変化に重要な役割を果たす。このようなラジカル反応は超音波照射によっても起こりうる。放射線照射の場合との対比に興味を持たれたので、超音波によるテクネチウムの酸化還元反応について初めて調べた。本発表ではその結果について報告する。

試料は TcO_4^- 水溶液および $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ粒子分散水溶液を用いた。それぞれテクネチウム濃度を 0.1 mM 程度とし、ヘリウムまたはアルゴンガスでバブリングを行い、20°C のもとで 200 kHz (200 W) の超音波を照射した。水溶液の吸収スペクトルを時間とともに測定したが、 TcO_4^- イオンが還元される様子は見られなかった。ところが $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ粒子分散水溶液を照射すると、粒子が消失していくとともに TcO_4^- イオンが生成し、アルゴン中では 30 分程度で定量的に TcO_4^- イオンに酸化されることがわかった。

超音波照射により水媒体中ではキャビテーション現象が起こる。溶解している気体分子が瞬間的に集まりバブルを形成するが、このバブルが圧縮されると高温・高圧状態が生まれ、水分子の分解により H、OH ラジカルが局所的に生成する。 $\text{Tc}(\text{IV})$ の酸化はこの OH ラジカルによると考えられ、OH ラジカルの捕捉剤である *t*-ブタノールを添加すると酸化がかなり抑えられた。また水溶液に溶解している気体の種類によっても TcO_4^- の生成速度が異なり、アルゴン中における生成速度はヘリウム中における速度の約 3 倍となった（表 1）。フリック線量計をこの系に用いて OH ラジカルの生成速度を見積もると、やはりアルゴン中の方がヘリウム中よりも大きくなった。これは両気体の熱伝導率の違いに起因すると考えられ、熱伝導率の高いヘリウムではバブルから媒体への熱拡散がより速やかに起こるため、バブルの到達温度が低くなる。したがって水の分解はアルゴン中よりも起こりにくくなるために OH ラジカル生成速度が小さくなったと考えられる。

表 1. 超音波照射による $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ の生成速度、OH ラジカルの生成速度と気体の熱伝導率。

Saturating gas	$\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ formation rate $\mu\text{M min}^{-1}$	OH formation rate $\mu\text{M min}^{-1}$	Thermal conductivity, $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (300K)
He	3.30	11.6	156.7
Ar	10.1	28.1	17.90

Redox Reactions of Technetium by Radiolysis and Sonolysis: Formation and Dissolution of Tc(IV) Oxide Nanoparticles

SEKINE, T., ZAKIR, M.

(金沢大院自然¹, 金沢大理²) ○和泉 拓朗¹, 永岡 美佳²,
横山 明彦¹, 中西 孝¹

【はじめに】 大気圏内核実験に伴って放出された人工放射性核種が海水中から海底堆積物へと除去される過程の地球化学的メカニズムと時間スケールに関する研究が多数行われてきているが、95番元素アメリシウム(Am)については、海水中濃度が低いために、研究があまり進んでいない。核実験に由来するAm同位体は ^{241}Am (半減期 432.2年, α 放射体)であり、 ^{241}Pu (半減期 14.35年)の β 壊変によって生成する。本研究では、1996年～1997年に東部インド洋及びその周辺海域で深度別に採取された海水について ^{241}Am の分析を行った。

【実験】 東大海洋研 白鳳丸のKH-96-5次研究航海において深度別の大量採水(1試料約250L)が行われ、船上で ^{242}Pu , ^{243}Am などの既知量をトレーサとして添加後、鉄共沈が行われた。その水酸化物沈殿からまずPuが分離され(放医研)、その後、本研究においてAmフラクションの精製を行ったが、 ^{243}Am トレーサの α 線ピークと除去し切れない ^{210}Po の α 線ピークが重なって ^{241}Am の定量を誤らせるので、精製したAmフラクションに ^{209}Po の既知量を添加してPoを銀板に析出させた後の溶液からAmの電着を行った。精製Amの電着線源とPoを析出させた銀板を α 線スペクトロメータで測定し、Po線源の $^{210}\text{Po}/^{209}\text{Po}$ 計数率比とAm線源の ^{209}Po 計数値に基づいて ^{243}Am ピークへの ^{210}Po の寄与を補正後、 $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ 計数率比と添加 ^{243}Am 量から ^{241}Am 量を求めた。

【結果と考察】 現在までに得られた結果をFig. 1に示す。海水中の ^{241}Am 濃度が低い上にAmの化学収率が低いので附帯誤差が大きい結果となっている。 ^{241}Am 濃度の深度分布を $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度の深度分布と比較するとともに海域間で比較した結果、海域によってAmの沈降挙動が異なることが分かった。 ^{241}Am の深度分布は、 ^{241}Am を担っている沈降粒子のフラックスと種類の違いを主に反映して海域によって異なるものと考えられる。

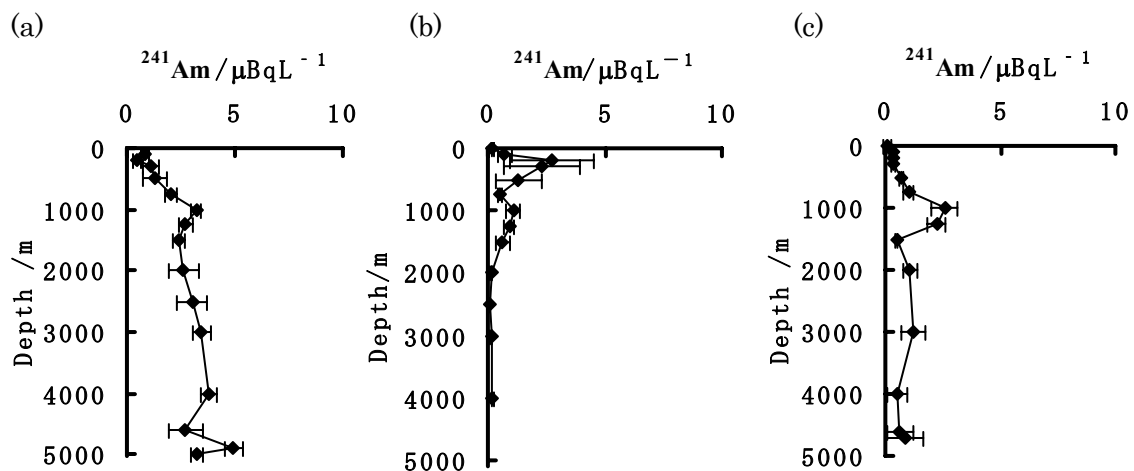


Fig. 1 Depth distribution of ^{241}Am in water columns: (a) $8^{\circ}50'N$, $121^{\circ}48'E$ (Sulu Sea), (b) $29^{\circ}59'S$, $110^{\circ}00'E$ (Perth Basin), (c) $40^{\circ}01'S$, $110^{\circ}00'E$ (Southeast Indian Ridge).

Depth distribution of ^{241}Am in water columns of the Eastern Indian Ocean and its adjacent seas

IZUMI, T., NAGAOKA, M., YOKOYAMA, A., NAKANISHI, T.

Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia

(九大院理) ○S. Utsunomiya, A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev, B. F. Myasoedov.

Sorption of actinides, particularly plutonium, onto submicrometer-sized colloids increases their mobility, but these plutonium colloids are difficult to detect in the far-field. We identified actinides on colloids in the groundwater from the Mayak Production Association, Urals, Russia; at the source, the plutonium activity is ~1000 becquerels per liter. Plutonium activities are still 0.16 becquerels per liter at a distance of 3 kilometers, where 70 to 90 mole percent of the plutonium is sorbed onto colloids, confirming that colloids are responsible for the long-distance transport of plutonium. Nano-secondary ion mass spectrometry elemental maps reveal that amorphous iron oxide colloids adsorb Pu(IV) hydroxides or carbonates along with uranium carbonates.

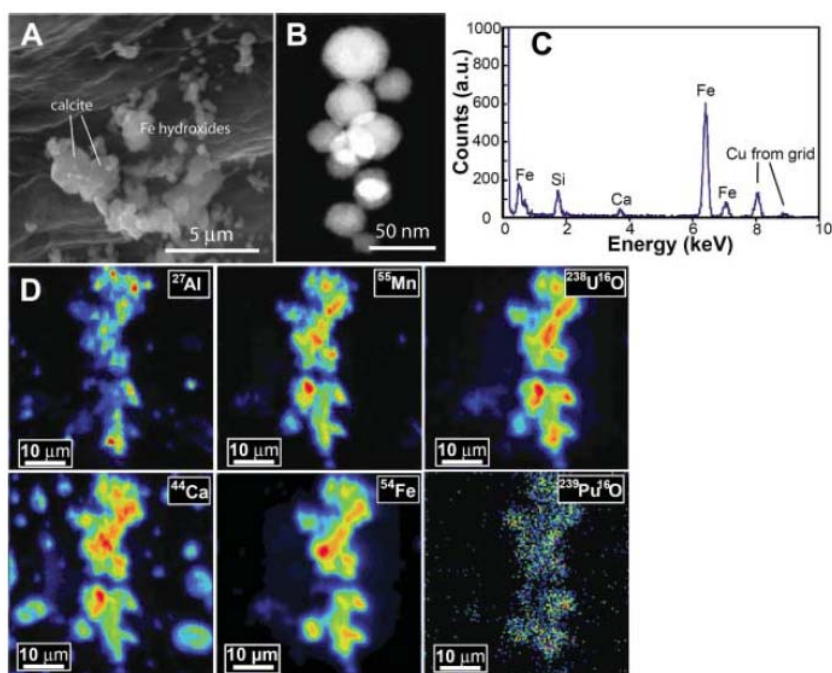


Figure 1. Direct evidence of Pu adsorption onto amorphous Fe hydroxide.

(A) Scanning electron micrograph of typical colloids from well 1/69.

Many spherical particles were observed with a size of <1 μm. (B) High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy image of the spherical colloids. Electron diffraction patterns from these particles indicate that

they are amorphous. (C) Energy dispersive x-ray spectrum from the spherical particles shows that Fe is a major constituent associated with trace amounts of Si and Ca. a.u., arbitrary units. (D) Nano-SIMS elemental maps.

Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia.

UTUNOMIYA, S., NOVIKOV, A.P., KALMYKOV, S.N., EWING, R.C., HORREARD, F., MERKULOV, A., CLARK, S.B., TKACHEV, V.V., MYASOEDOV, B.F.

1. はじめに

海水中のプルトニウムは、海洋における生物地球化学過程に係わるトレーサーであり、海洋におけるプルトニウムの分布と変動を明らかにすることは海洋の生物地球化学的素過程を解明するため重要である。海水中のプルトニウムの観測は主に北太平洋及びその縁辺海で行われてきた。一方、南太平洋については、プルトニウムの観測結果は少なく、特に最近の鉛直分布については Mururoa 環礁付近を除いて殆ど知られていない。2003/4 年に JAMSTEC の観測船“みらい”による、南半球横断航海が実施された。この航海で、南太平洋の鉛直海水試料を得ることができた。南太平洋の亜熱帯ジャイアで採取された試料に付いてプルトニウムを測定した結果を報告するとともに、南北太平洋のプルトニウムの分布の差異について、プルトニウムの海洋における挙動も含め議論した結果を報告する。

2. プルトニウムの観測

南太平洋の分析に用いることができる海水試料量は一試料当たり7ないし17リットルで、供試料量が少ないため、放射能測定 (α スペクトロメトリー) ではプルトニウム濃度を求めることができない。最近、発達してきた高感度 ICP-MS を用いることによって、少量試料でプルトニウムを測定することが可能になった。ただし、試料量が少ないので、プルトニウムの主要な同位体 ^{239}Pu のみ測定することができた。分析法は海水試料から鉄共沈法でプルトニウムを濃縮した後、放射化学分析により分離精製した後、高感度 ICP-MS を用いてプルトニウムを定量した。

比較のために用いた北太平洋の海水中のプルトニウム濃度のデータは HAM データベース(Aoyama and Hirose, 2004)に集められたデータを解析に用いた。

3. 結果

南太平洋亜熱帯ジャイア(32.5°S, 177.7°W-149.8°W)の5測点について ^{239}Pu 濃度の鉛直分布を求めることができた。 ^{239}Pu 濃度は表面水で濃度が低く、約 1mBq m^{-3} であった。 ^{239}Pu 濃度は深度と共に増加し、600m から 800m で極大になった。極大濃度は約 5mBq m^{-3} であった。その後、 ^{239}Pu 濃度は減少し、1500m では約 1.5mBq m^{-3} となり、さらに深さが増大しても大きな濃度変動は示さなかった。北太平洋と比較すると、南太平洋のプルトニウムの鉛直分布は 600m-800m で極大層が形成される等類似性を示すことが分かった。また、南北太平洋共に $\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ 比は表面から約 1000m 深度まで深さと共に指数関数的に増大する。しかし、詳細にみると表層では南太平洋の $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度は北太平洋と同程度ないしやや低い値であるのに対し、プルトニウム極大層以深については、南北間の濃度差が増大し、深海では一桁近く北太平洋のプルトニウム濃度が高くなる。北太平洋と南太平洋を比較するため Pu の水柱インベントリー (0-2300m) を求めた。その結果によると、北太平洋の $^{239,240}\text{Pu}$ インベントリーは南太平洋に比べ、一桁以上高い可能性があることが分かった。

Behavior of plutonium in seawaters of the North and South Pacific Ocean.

○HIROSE, K., AOYAMA, M., KIM, C.S., YIM, S.A.

(愛知医大医, 阪大RIセンター¹⁾, 金沢大LLRL²⁾)○小島貞男, 有信哲哉, 斎藤直¹⁾, 山本政儀²⁾

【はじめに】核爆発実験によって生成された放射性核種は核実験場およびその周辺に放出され、長寿命の核種は現在においても残存している。それらの放射性核種の生成核反応と存在量を知ることは放射線被曝の見地からも重要である。山本ら¹⁾は1994年10月にセミパラチンスク核実験場および周辺の土壌を採取し、¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Eu, ²³⁷Np, ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu, ²⁴¹Pu, ²⁴¹Amなどの測定値を報告している。彼らにより核実験場とその周辺地域とで検出された中性子誘導放射性核種の生成比に差異のあることが見いだされているが、その原因はまだ明らかにされていない。著者らは土壌中に残留している長寿命の誘導放射性核種である⁵⁹Ni (7.6×10⁴ y), ⁶³Ni (100 y), ^{108m}Ag (418 y), ²⁰⁷Bi (32 y)などを定量するとともに、ターゲット核種となる元素の定量を行い、生成核反応についての新たな知見を得ることを目的として本研究を行った。

【実験】(1) 山本ら*により採取された核実験場の土壌試料 (Bolapan-1+2, <1mm) 3.51gをプラスチック試験管に入れ、井戸型Ge半導体検出器で非破壊γ線スペクトロメトリを行った。測定を行った土壌試料にNi, Sr, Ag, Ba, Pb, Biキャリアーを各々1~3mg, 混酸 (HF+HNO₃+H₂SO₄)を加え、酸分解を行った。Agフラクションは塩化銀として他の元素から単離し、銀アンミン錯イオンの水溶液として、井戸型Ge半導体検出器を用いて^{108m}Agのγ線測定を行った。BiフラクションはAgを除いた溶液を0.5MHCl性水溶液とし、陽イオン交換樹脂を通し、その溶出液を測定試料とし、井戸型Ge半導体検出器で²⁰⁷Biのγ線測定を行った。この陽イオン交換樹脂に10MHClの溶離液を流し、この溶出液に含まれる⁶⁰Coを除去するために陰イオン交換分離を行い、Niフラクションを単離した。Niフラクションは塩化物イオンを除去した後、ニッケルアンミン錯イオン水溶液とし、乳化シンチレーターを加え、液体シンチレーション計測を行った。(2) 土壌試料104mgを混酸 (HF+HNO₃)で酸分解し、蒸発乾固した後、0.1M性HNO₃水溶液とした。ICP-MSを用いてCo, Ni, Cu, Ag, Eu, Bi, Pbの7元素について定量を行った。

【結果及び考察】非破壊γ線スペクトロメトリで、⁶⁰Co, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Euの放射能濃度が右の表のように得られた。土壌中の元素濃度はCoが21.1

核種	半減期/年	放射能濃度/Bq・g ⁻¹	
		試料採取時 94/10/08	核実験時 65/01/15
⁶⁰ Co	5.27	16.4±0.4	820±20
¹⁵² Eu	13.2	14.0±0.4	67±2
¹⁵⁴ Eu	8.5	3.4±0.2	38±2

ppm, Euが1.21 ppmであった。放射化学分離を行ったAg試料からは^{108m}AgがBi試料からは²⁰⁷Biの明瞭なピークが認められた。Niフラクションの液体シンチレーション計測、およびICP-MSによる他の元素の定量は現在継続中であり、これらの結果をふまえ中性子のエネルギースペクトル、フルーエンスについての考察を行う予定である。

【文献】*M. Yamamoto, T. Tsukatani, Y. Katayama, Health Phys. 71:142-148; 1996.

(石川県保健環境センター) ○小浦利弘、川畑俊之、中谷光、
吉本高志、中山哲彦

【目的】過去に日常食中の放射能調査¹⁾を実施した中で、食材にキノコが含まれた場合に、Cs-137濃度が高い傾向がみられた。このため、環境放射能のキノコへの挙動を石川県七尾市の山林で採取した自生キノコ（アカモミタケ、ウスタケ他、全9種）について調査した。キノコ中の放射能に関しては、体内被ばく線量評価の観点からその濃縮性が着目されているところであり、原子力施設や今後の核実験から放出が予想される核種の挙動に関して予察的検討を行う必要がある。その基礎資料を得るため、キノコ、宿木、土壤に含まれる放射能及び安定同位元素について、元素間の親和性や移行について調査している。

今回、自生キノコ中には、Cs-137が高い濃度で含まれること、上部（カサ）に濃縮されること、高い移行係数を示すこと、Rbとの間に相関があることなどが確認されたので報告する。

【方法】キノコは、水洗して土壤や落葉を取り除いた後、細かく裁断し、乾燥した。放射性核種の測定は、ゲルマニウム半導体検出器付き核種分析装置にて行った。安定同位元素の測定は、硝酸と過酸化水素水を用いて有機物を分解した後、ICP-MSにて行った。

【結果と考察】放射能の測定結果から、自生キノコ中のCs-137は、最大で1,900Bq/kg乾燥（ウスタケ）であり、最小はN.D.であり、大きな差を示したが、K-40は、同等であった。このことから、K-40にはキノコの種類や生育環境による濃度差はないが、同じアルカリ金属のCs-137には大きな濃度差があることを確認した。

部位別の濃度を比較すると、K-40の上部と下部（カサとジク）の比は0.87~1.6となり、大きな差がなかったのに対し、Cs-137では、1.5~4.1であり、差が大きく、全ての種類で1を超えており、上部（カサ）に蓄積される傾向が見られた。

基質からの移行については、キノコの種類毎の生育形態によって土壤からの移行と宿木からの移行に区別して解析を行った。土壤からのK-40の移行係数は、1.2~6.2、宿木からの移行係数は、9.4~21であり、K-40は移行し易いことが確認された。土壤からのCs-137の移行係数は、0.027~24、宿木からの移行係数は、0.59~5.3であり、キノコの種類によりその移行の程度に大きな差があることが確認され、特にウスタケで13~24、クサウラベニタケで5.9~24と大きな値を示した。

安定同位元素の測定結果から、アルカリ元素間の関係については、CsとRb間には高い相関があったが、CsとLi、Na、K間には相関がなかった。このことから、Cs-137の選択的濃縮には、Rbが関係していることが示唆された。

今後、安定同位元素間での支配的な挙動や宿木、土壤からの移行について、さらに解析を進めることで、環境放射能のキノコへの挙動解明について新たな知見が得られるものと期待される。

【文献】1)内田賢吾:石川県保健環境センター研究報告書 33, 221-222 (1996)

(¹京大・炉, ²地球研) ○中野(太田) 朋子¹, 安渡敦史²,
中野孝教², 窪田卓見¹, 馬原保典¹

1. 緒言

松崎遺跡は藻塩を製造していたと考えられる製塩遺跡のひとつである。森^{1), 2)}は、かん水溜に付着した沈殿物中の試料中の珪藻殻数を分析し、珪藻はほとんど *Cocconeis scutellum* でしめられていることを明らかにした。*Cocconeis scutellum* およびその変種の *C.scutellum var.* は、沿岸地帯の海産付着生の珪藻として広く分布し、とりわけ *C.scutellum var.* は塩気のあるやや海の奥まった場所に生息するとされる。

今回は、このかん水溜に付着した付着物が海由来のものであるかどうかの判断を ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位体比および微量元素などから議論し、松崎遺跡の遺物に付着物した付着物の起源の推定を試みる。

2. 操作

愛知県松崎遺跡のかん水溜に付着した付着物の Sr の逐次抽出を行った。かん水溜に付着した付着物を純水に含浸させた。次に純水に含浸させたあとの残渣を 1M の酢酸ナトリウム溶液に含浸させた。次に酢酸ナトリウム含浸液の残渣を 1M の酢酸と酢酸ナトリウム混合液 (pH=5) に含浸させた。この含浸溶液を分離して、残渣を得た。全ての含浸溶液は 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過をし、各抽出液を得た。各抽出溶液に含有されている元素の濃度を ICP-AES で測定を行った。主要元素および微量元素は ICP-AES, アルカリ元素 (K, Li) は AAS, 付着物の結晶相は XRD(Rint-2100, Rigaku Co. Ltd.)で同定を行った。Sr 同位体比は、MS(Finnigan MAT 262RPQ)にて測定した。

3. 結果

付着物は、Ca, Al, P, S を主に含有していた。結晶相の 80%は Calcite (CaCO₃)で構成されていることがわかった。付着物中の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位体比は 0.709277±0.000004 であり、海水中の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位体比とほぼ一致し、付着物の起源は海由来のものであることが示唆された。

謝辞

試料の提供をしていただきました考古学ご専門の先生方に深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 森勇一, 埋蔵文化財愛知, **17** (1989)., 2) 森勇一, 考古学雑誌, **76**, 62-75 (1991).

Estimation of origin of sample clinging on remains of Matsusaki site

Nakano-Ohta, T. ¹, Ando, A. ², Nakano, T. ², Kubota, T. ¹ and Mahara, Y. ¹

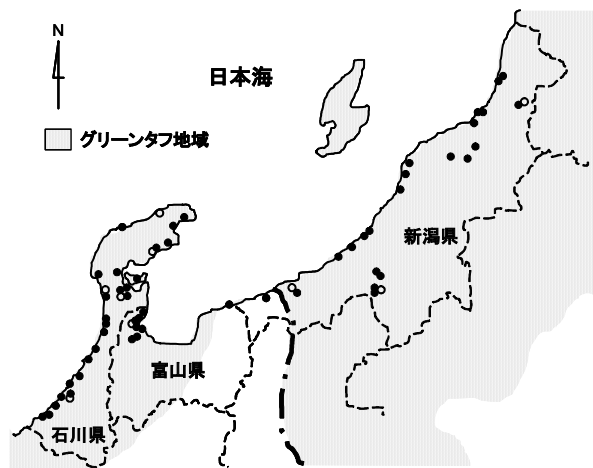
¹Res. Reactor Inst., Kyoto Univ., ² Res. Inst. for Humanity and Nature

(金沢大 LLRL¹, 富山大理²) ○富田 純平¹, 山本 政儀¹, 佐竹 洋²

【はじめに】世界の油田・ガス田地域（例えばアメリカ・ロシア・イスラエルなど）において、副産物である油田塩水中に Ra 同位体（U 系列の ^{226}Ra （半減期 1600 y）および Th 系列の ^{228}Ra （半減期 5.75 y））およびそれらの娘核種が、非常に高濃度で含まれることが知られている。日本においては、例えば Nakai (1940) により秋田・新潟県などの油田・ガス田地域の温鉱泉水中に比較的高濃度の ^{226}Ra が見出されているが、Ra の起源およびその溶出機構について詳細な議論はなされていない。近年、掘削技術の進歩により平野部や海岸地域など、いわゆる非火山地域の大深度掘削井において、海水または化石海水を起源とする高塩濃度 Na-Cl 型温鉱泉水が得られるようになった。また、日本海側のグリーンタフ地域には第三紀海底火山活動により繁栄したプランクトンなどの死骸（有機物）に絡む海水中 U の濃集層（ ^{226}Ra の供給源）の存在可能性が推測される。以上のことから、我々は日本海沿岸地域の大深度掘削井から得られる高塩濃度 Na-Cl 型温鉱泉水は ^{226}Ra を高濃度に含むのではないかと考え、日本海沿岸地域に点在する Na-Cl 型温鉱泉水中の Ra 同位体の地球化学的研究を始めた。本年会では、日本の油田・ガス田地域として有名である新潟県および石川・富山県のグリーンタフ地域を含む沿岸地域から得られた Na-Cl 型温鉱泉水の結果について報告する。

【方法】Na-Cl 型温鉱泉水の試料採取は石川・富山・新潟県の沿岸部地域において計 57 地点で行った（右下図）。河川水も 9 地点採取した。Ra 同位体は BaSO_4 共沈法、U 同位体は Fe 共沈法により回収し、それぞれ γ 線および α 線スペクトロメトリーにより定量した。水素・酸素同位体比は同位体比用質量分析計で、主要溶存成分はイオンクロマトグラフで測定した。

【結果・考察】採取した Na-Cl 型温鉱泉水は、 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD -Cl および SO_4/Cl の関係から、大局的に見て、その地域の天水と海水または化石海水の混合物であることが明らかとなった。これら温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、それぞれ 2.3–2400 mBq/kg、0.28–9.7 であり、 ^{226}Ra を 1000 mBq/kg 以上含む高濃度の温鉱泉水が見出された。温鉱泉水中の ^{238}U 濃度は 0.008–2.4 mBq/kg と非常に低濃度であった。また Th の不溶性を考慮すると、溶存の親核種からの供給のみでは ^{226}Ra が高濃度になることは出来ず、他のメカニズムを考える必要がある。現在、いくつかの掘削コアの分析も進めており、温鉱泉水中の Ra 同位体の起源とその溶出機構（塩分濃度に依存したイオン交換反応、 α 反跳効果、岩石の溶解など）について考察する。



温鉱泉水(●)および河川水(○)の採取地点

Radium isotope geochemistry in Na-Cl type saline spring waters

TOMITA, J., YAMAMOTO, M., SATAKE, H.

(明治大理工) ○永井 幸太、高橋 賢臣、佐藤 純

1. 緒言

鉱物や岩石からラジウム同位体が水中に溶出される様式には二つ考えられている。表面が溶解することによって溶出が起こる化学的溶出と α 反跳による表面からの放出である。本実験では、放射性鉱物であるモナズ石¹⁾とユークセン石、ウランやトリウムを多く含む岩石である花崗岩を用いて溶出実験を行い、ラジウム同位体の溶出挙動について検討した。

2. 試料

実験に用いたモナズ石¹⁾、ユークセン石と花崗岩に含まれるラジウム同位体の放射能比および比放射能を Table 1 に掲げる。

3. 実験操作

粉末にした各試料を試薬瓶やビーカーに入れ、pH を調節した塩酸水溶液を満し、一定期間静置した後、溶出したラジウム同位体の放射能強度を測定した。

4. 結果と考察

鉱物や岩石に接触している水溶液の pH が大きくなるに従って、溶出するラジウムの量は減少した。また、²³²Th から 1 回の壊変で生成される ²²⁸Ra と ²³⁸U から 5 回の壊変を経て生成される ²²⁶Ra の放射能比 (²²⁸Ra / ²²⁶Ra) の変化を Fig. 1 に示す。モナズ石と花崗岩の場合、pH の上昇に伴い ²²⁸Ra / ²²⁶Ra の放射能比は減少する傾向があった。一方、ユークセン石はそのような傾向が見られなかった。このことから一概に鉱物や岩石に存在する結晶損傷がラジウム同位体の溶出を容易にしていると考えられなかった。

5. 参考文献

- 1) K. Nagai, E. Hashimoto, J. Sato, Radioisotope **55**, 567-575 (2006)

Activity ratio of Ra isotopes leached from mineral and rock

NAGAI, K., TAKAHASHI, M. and SATO, J.

Table 1 Activity ratios and specific activities of Ra isotopes in the monazite, euxenite and granite sample

Sample	Activity ratio		Specific activity(mBq/g)	
	Monazite ¹⁾	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra	0.10 ± 0.00	²²⁸ Ra
²²⁴ Ra/ ²²⁸ Ra		1.01 ± 0.01	²²⁶ Ra	(1.30 ± 0.00)×10 ³
			²²⁴ Ra	(1.30 ± 0.00)×10 ²
Euxenite	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra	8.50 ± 0.01	²²⁸ Ra	(2.89 ± 0.00)×10 ²
	²²⁴ Ra/ ²²⁸ Ra	1.00 ± 0.00	²²⁶ Ra	(3.40 ± 0.01)×10 ³
			²²⁴ Ra	(2.89 ± 0.00)×10 ²
Granite	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra	2.62 ± 0.14	²²⁸ Ra	(3.96 ± 0.12)×10 ³
	²²⁴ Ra/ ²²⁸ Ra	1.00 ± 0.04	²²⁶ Ra	(1.51 ± 0.06)×10 ³
			²²⁴ Ra	(3.96 ± 0.08)×10 ³

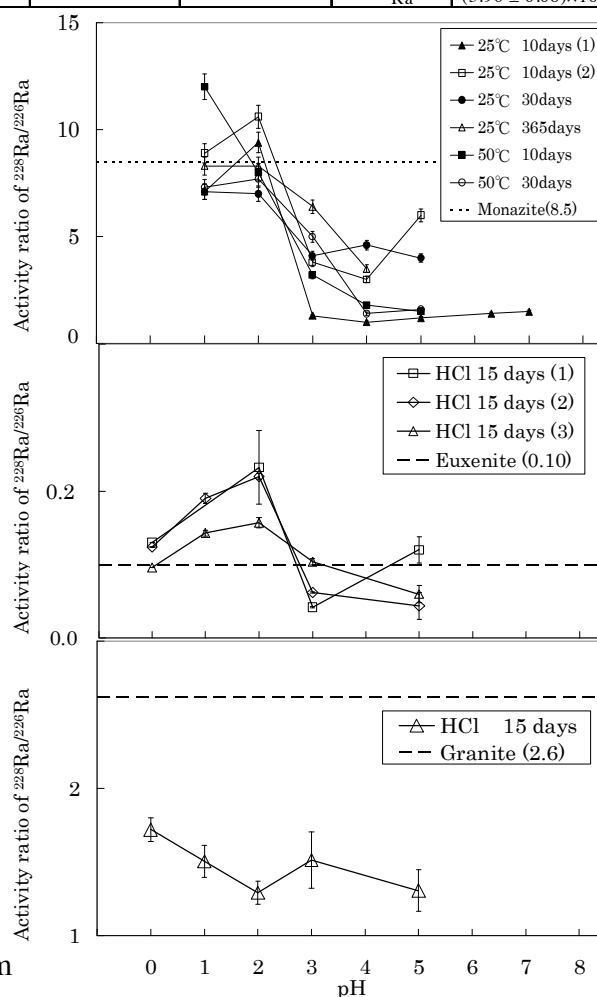


Fig. 1 : Activity ratios of ²²⁸Ra / ²²⁶Ra in leachates from monazite, euxenite and granite samples in HCl aqueous solutions and in neutral solution.

研究発表要旨
9月26日(水)

3P01～3P37：ポスター P会場

(¹京大炉、²日大文理、³東大院工) ○関本俊¹、高宮幸一¹、小林貴之²、松崎浩之³、柴田誠一¹

【はじめに】我々のグループは、これまでに京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)において、機器中性子放射化分析(INAA)により、深海底堆積物から選別した磁性球粒試料の化学組成の測定を行い、ニッケルまたはイリジウムをそれぞれ数%、数 ppm で定量できた試料を地球外起源物質と判定した¹⁾。今後、これらの地球外起源と考えられる球粒試料中の²⁶Alを定量するにあたり、球粒試料のINAAの際に、速中性子によりおこる²⁷Al (n, 2n)²⁶Alの影響を見積もる必要がある。そこで本研究では、KURにおいて高純度 Al 試料を球粒試料と同様の条件で中性子照射を行い、(n, 2n)反応で生成する²⁶Alを定量した。その結果から、INAAにより、球粒試料中に生成する²⁶Alの量を見積もった。

【実験】高純度 Al 試料の中性子照射は、以下の2種類の条件(i) KURの圧気輸送管 No. 2(Pn-2)で50分間、(ii)炉心で50-120時間、で行った。照射後のAl試料は、化学処理を行いAl₂O₃の固体試料とした後²⁾、東京大学のタンデム加速器(MALT)を用いた加速器質量分析法(AMS)により²⁶Alの測定を行った³⁾。

【結果・考察】条件(i)で中性子照射を行った高純度 Al 試料におけるAMSの結果は、²⁶Al/²⁷Al = $(5.4 \pm 0.8) \times 10^{-14}$ であった。球粒試料のINAAはこの条件で行っており、Al含有量が0.1 μg程度の球粒試料の場合、(n, 2n)反応により球粒試料中に²⁶Alが生成すると、化学処理の際に²⁷Alキャリアを100-200 μg加えることから、球粒試料における²⁶Al/²⁷Al比は $< 5.4 \times 10^{-17}$ と見積もられ、MALTにおけるAMSの検出限界値²⁶Al/²⁷Al = 1×10^{-15} (Ref. 3)を下回る。以上より球粒試料のINAAの際に、速中性子によりおこる²⁷Al (n, 2n)²⁶Alの影響は非常に小さいことが確認された。

条件(ii)で中性子照射を行った高純度 Al 試料における²⁶Alの測定結果と、KURの炉心における高エネルギー中性子束⁴⁾(計算値)及び²⁷Al (n, 2n)²⁶Alの反応断面積⁵⁾から求めた計算値との比較も行った。また同じ条件で中性子照射を行った高純度 Ni 試料において、⁵⁸Ni(n, np)、⁵⁸Ni (n, 2n)⁵⁷Ni → β⁺-decayにより生成した⁵⁷Coについても測定を行っており、発表時にはこの結果も併せて、KURの炉心における高エネルギー中性子束を実験的に見積る予定である。

【参考文献】1)S. Sekimoto et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **272**, No. 3, 447 (2007)

2)S. Shibata et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **7**, No. 2, 33 (2006)

3)H. Matsuzaki et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B 259**, 36 (2007)

4)K. Kobayashi et al., KURRI Technical Report 287, 1-31 (1987)

5)K. Shibata et al., J. Nucl. Sci. Tech. **39**, 1125 (2002)

Determination of ²⁶Al produced by fast neutron-induced reaction (n, 2n) in an aluminum sheet at KUR
SEKIMOTO, S., TAKAMIYA, K., KOBAYASHI, T., MATSUZAKI, H., SHIBATA, S.

(原子力機構) ○初川雄一、宮本ユタカ、大澤嵩人、藤暢輔、木村敦、
大島真澄

我々はガンマ線の同時測定と中性子放射化分析を組み合わせることにより、高感度な元素分析法である多重ガンマ線放射化分析法を開発してきた。本法により50から100ミリグラムの岩石試料中のイリジウムを10 ppt程度の検出限界で測定すること^{1,2)}に成功した。さらに本法は非破壊分析を行っているので、着目している元素以外の多元素の同時定量が可能である。本研究ではこの多重ガンマ線放射化分析法を用いて隕石中に見出されるプレソーラーグレイン中の微量元素分析および同位体分析を試みた。プレソーラーグレイン³⁾とは隕石中に見られる微小の鉱物粒子で太陽系の形成以前の赤色巨星や超新星爆発などでできたものと考えられ、それら恒星中での元素合成過程の情報を保持しているものと考えられる。そこでプレソーラーグレイン中の微量元素分析を行うことにより太陽系を形成するいくつかの元素合成過程に関する重要な情報が得られるものと期待される。

始原的隕石である炭素系コンドライト、アエンデ隕石からAMARIら⁴⁾の方法に基づいて化学分解を行った。フッ化水素酸および塩酸による分解を行ったのちにKOHを添加しアルカリ分解を行いプレソーラーグレインであるナノダイヤモンドを含むコロイド状の試料を得た。

得られたナノダイヤモンドを石英管に封入しこれを原子力機構・研究用原子炉JRR-3の気送管照射施設PN-1 ($\phi=5.2 \times 10^{13} \text{ n sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)において10分間の照射を行った。照射はマイクロダイヤモンド試料のほかにEu, Ir, Agおよび標準岩石試料JP-1を元素標準として同一条件で照射、測定を行い今回の測定で8元素、9核種の検出に成功した。このうちイリジウムは2核種が検出されたので同位体比について検討したが、標準試料との比較で特に同位体の異常は認められなかった。またEu同位体の分析を行った。まずEu-151, Eu-153濃縮同位体試料と天然Eu試料をそれぞれ石英管に封入し原子炉にて照射を行った。同時にAllende隕石から採取したコンドライト試料も同様に石英管に封入し、Eu試料と同じカプセルに入れて原子炉での照射を行い、その後多重ガンマ線分析を行った。結果を次のページの図表に示す。3つのコンドライト試料のうち2つは誤差の範囲内で天然のEuの値と一致したが#2のEu試料はこれを外れてEu-151が過剰な値を示した。

文献1) Y. HATSUKAWA et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A138(2003)

2) Y. HATSUKAWA et al., *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 255 111-113 (2003)

3) E. ANDERS and E. ZINNER *Meteorites* 28 490-514(1993)

4) E. AMARI et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 459-70(1994)

Measurements of isotope ratios in meteorite samples using neutron activation analysis with multiparameter coincidence method

HATSUKAWA, Y., MIYAMOTO, Y., OSAWA, T., TOH, Y., KIMURA, A., OSHIMA, M.,

(原子力機構) ○松江秀明, 吉川英樹, 松林政仁, 飯倉寛, 瀬川麻里子

【はじめに】放射性廃棄物地層処分システムの長期耐久性評価のために、土中に埋設されていた鉄遺物の腐食量評価の高度化研究を行っている。本報告では、土壤中金属の長期安定性に関する研究に対して、従来の X 線 CT 手法などに加えて、金属等への透過性に優れた中性子ビームを利用したイメージング手法や非破壊元素組成分析を適用し、腐食条件の把握への適用可能性を探った。なお、本研究は原子力機構内で実施された平成 18 年度連携・融合研究「金属の長期安定性事例評価研究」に基づいて行われたものである。

【実験】**1) 測定試料製作**：炭素鋼 (SM400B 30x30x2mm) を模擬海水中に約 5 年間浸漬し表面を腐食させたものを腐食炭素鋼試料とした。一方、NAA 測定実試料としては、宮内庁提供の宇和奈辺陵墓参考地陪塚大和六号墳出土鍬及び刀子の実試料を用いた。**2) 中性子イメージング**：原子力機構 JRR-3 のラジオグラフィ装置を用いて透過画像撮影及び CT 撮影を行った。**3) X 線 CT イメージング**：東芝社製 TOSCANER-32250 μ hd (定格 225kV-1mA) にて、マイクロ X 線 CT 測定を行なった。試料は錆びの剥離を防ぐために厚さ 4mm の樹脂固定を行なった。**4) 中性子利用非破壊元素分析**：実考古学的試料の NAA は、JRR-3 の PN-1 にて 20 分間照射を行い、 k_0 法にて定量を行った。また、JRR-3 即発 γ 線分析装置にて、鉄考古遺物試料中の鉄、水素の 2D マッピングの試行を行った。

【結果と考察】**中性子イメージング**：図 1 に腐食炭素鋼試料の投影画像(黒線は断層位置)と断層像を示す。断層像において腐食に伴う母材の減肉の様子が明瞭に観察できた

X 線 CT イメージング：マイクロ X 線 CT 測定はスライス

厚 80 μ m で測定した。画像測定の結果、錆厚は最大で 2.16 ± 0.04 mm であった。試料の一部は脱錆処理しており、その部分は X 線の散乱により発生するアンチファクト画像の影響が出ている。同像の厚さを測定した結果 0.09 ± 0.04 mm であった。**中性子利用非破壊元素分析**：NAA における鉄考古遺物の分析においては、100ppb ~ 1%の広範囲の濃度レベルに渡り、Fe, Mn, Co, Cu, As, W など 15 元素の分析が可能であった。また、実際の考古試料に 2D-PGA 測定を実施し、元素分布画像が得られた。主成分の鉄及び腐食物由来のものと考えられる水素の元素分布を 1mm^2 の位置分解能で測定することが可能であった。

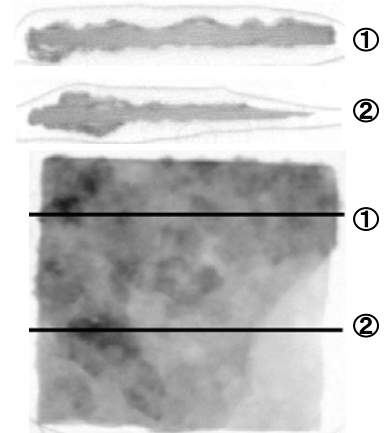


図 1 腐食炭素鋼試料の中性子投影画像(下、黒線は切断位置を示す)及び断層像(上)

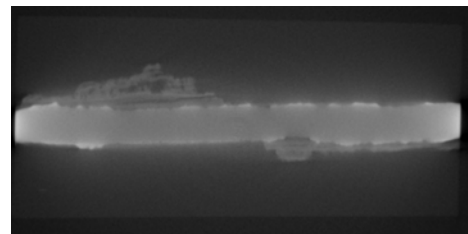


図 2 腐食鉄試料の X 線 CT 画像

Long-term stability evaluation by neutron imaging and activation analysis of archeological samples for radioactive waste disposal study

MATSUE, H., YOSHIKAWA, H., MATSUBAYASHI, M., IIKURA, H., SEGAWA, M.

加速器環境で生成する二次中性子のコンクリート 遮蔽体中における分布

(高エネ研) ○木下哲一、松村宏、別所光太郎、豊田晃弘、梶本和義

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) では、高エネルギーの陽子シンクロトロン
の運転に伴い、マグネットやビームダンプ、コンクリート遮蔽体などに加速された粒子
が打ち込まれ、核破碎反応などで生じた中性子などが二次粒子として発生する。特に
中性子については透過力が強く加速器周辺の様々な物体を放射化する
ので、中性子の分布を把握することは放射線防護の観点からも非常に重要である。
これまで様々な施設においてコンクリート遮蔽体中の放射性核種の深度分布が測定され、
表面から~1 m までの二次粒子の輸送について明らかにされてきた。本研究では
コンクリート遮蔽体の更に深い部分の二次中性子の挙動についての知見を深めることを
目標に、極微弱の γ 線スペクトロメトリーを行った。

KEK の EP1 ビームラインの数カ所で~5 m 厚のコンクリート遮蔽体のボーリングを
行った。得られたコンクリートコアの一部分を粉砕しプラスチック容器に詰めて、
表面から 3 m までの試料は通常の HPGe を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。
3 m よりも深い部分の試料については放射能が非常に弱く、通常の測定では定量が
困難であるので、Ge 検出器の左右と上方向を 3 つの NaI シンチレーション検出器
で囲った HPGe を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。この測定により Ge と
NaI のシグナルのコインシデンス等を取ること
で化学分離をしなくても、核種によ
ってはバックグラウンド成分を 2-3 桁減
らすことに成功した。

得られた Na-22、Mn-54、Co-60、
Cs-134 の深度分布を図 1 に示す。高速
中性子との (n,2n) 反応で生成する
Na-22 と Mn-54 は表面部分から指数関
数的に減少する。一方で、熱中性子と
の (n, γ) 反応で生成する Co-60 と Cs-134
は表面から~30 cm 部分にかけてビル
ドアップし、その後指数関数的に減少
する。また 70 cm 付近で傾きが変わ
ることが新たに発見された。

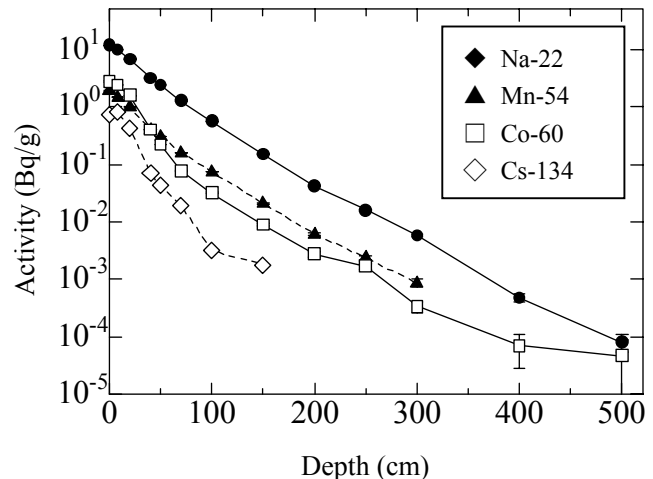


図 1 コンクリート遮蔽体中の Na-22、Mn-54、
Co-60、Cs-134 の深度分布

Distribution of secondary neutron produced at high-energy accelerator facility in a shielding
concrete

KINOSHITA, N., MATSUMURA, H., BESSHO, K., TOYODA, A., MASUMOTO, K.

(大同工大¹, 国際基督教大理², 原子力機構³) ○高山努¹,
酒井陽一¹, 渡辺裕夫¹, 久保謙哉², 松江秀明³, 瀬川麻里子³

【緒言】即発ガンマ線ドップラー広がり法は、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応で発生した高エネルギー ^7Li の物質中での減速挙動から、試料の物理的・化学的状態に関する情報を得る分析法である。これまで我々のグループでは、減速挙動の指標である減速定数 D の基礎データを得るべく、様々な試料の分析を行ってきたが、炭素単体試料についてはデータが不十分である。そこで本研究では、次世代電子デバイス用材料として期待されているホウ素ドーブダイヤモンドに注目した。ホウ素を微量に添加したダイヤモンド試料に即発ガンマ線ドップラー広がり法を適用することで、炭素単体試料中での ^7Li の減速挙動に関する知見を得ることを目的した。

【実験】ホウ素ドーブダイヤモンド試料は、プラズマ CVD (chemical vapor deposition) 法でケイ素基板上に薄膜形成されたものを使用した。試料サイズは $12.0 \times 12.0 \text{ mm}^2$ で、ダイヤモンド膜厚は $20 \text{ }\mu\text{m}$ である。即発ガンマ線ドップラー広がり法による測定は、日本原子力研究開発機構の JRR-3M に併設された即発ガンマ線分析装置を用いて行った。

【結果および考察】分析の結果、測定に用いたホウ素ドーブダイヤモンド試料中には、 $45.4 \pm 0.2 \text{ }\mu\text{g}$ のホウ素が含まれていることが判明した。これより求められるダイヤモンド薄膜中のホウ素濃度は $9 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ である。

図 1 にホウ素ドーブダイヤモンドのドップラー広がりスペクトルを示す。スペクトルは対称であり、核反応によって生じた反跳 ^7Li はダイヤモンド薄膜中でほぼ完全に停止することを示唆する。スペクトルのフィッティング解析より、減速定数 D は $3.37 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ という値を得た。この値は我々が測定した単体試料の減速定数の中で最も大きく(表 1)、ダイヤモンド中では ^7Li が非常に強く減速されることが示された。

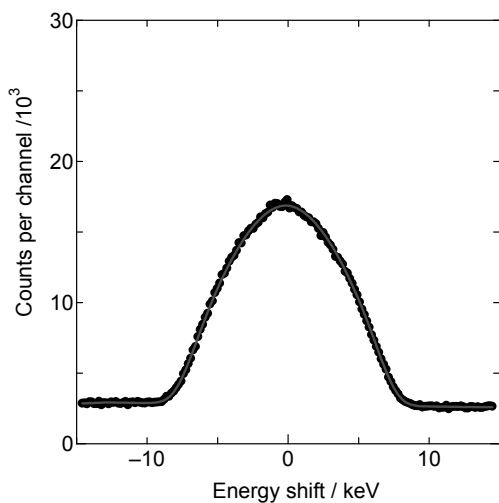


図 1. ホウ素ドーブダイヤモンドの
ドップラー広がりスペクトル

図 1. 種々の単体試料の減速定数 D (実験値 D
と LSS 理論による計算値 D_{LSS})

物質	$D (10^{12} \text{ s}^{-1})$	$D_{\text{LSS}} (10^{12} \text{ s}^{-1})$
B	2.57	2.54
Si	1.5	1.37
Fe	2.99	2.67
Co	3.02	2.88
ダイヤモンド (本研究)	3.37 ± 0.01	3.67

(お茶大、首都大*、原研**、住重研***)

○古田悦子、中原弘道*、大浦泰嗣*、初川雄一**、松江秀明**、坂根仁***

1. はじめに 低線量放射線によるプラスの刺激効果である「放射線ホルミシス効果」を謳った化粧品が販売されている。化粧品の成分は義務により表示されているが、放射線源や被ばく線量に関する表示はない。欧州原子力共同体などでは、化粧品は、放射性同位元素を添加した日用品(放射性コンシューマプロダクト：RCP)の禁止対象品目の一つである。日本のRCPには、放射線障害防止法の規制下限値がある。また、RCPのうち特に天然放射性同位元素を添加した製品 (Naturally Occurring Radioactive Material : NORM)は核原料物質の規正法による規制を受けている。しかし、日本には、RCP(NORM)の禁止対象品目は無い。

本研究は、ホルミシス化粧品に含まれる元素分析、および被ばく線量の評価を目的とした。

2. 実験 試料から放出される γ 線をHPGe検出器とMCA(CANBERRA)により分析した。4MeV-8192ch、相対効率35%である。非破壊検査法である中性子即発 γ 線分析(PGA:JRR-3)およびEPMA(JEOL)による元素分析を行なった。ホルミシス化粧品試料として、石鹸2種類、ジェル2種類、粉白粉1種類、クリーム1種類(計6種類)、対照として一般化粧品である泥パック2種類を用いた。また、PGAでは、元素比の比較のため、脱臭剤、ラドン温泉の元(韓国産)と称するRCPの各一種類、濃度既知のGd,Sm標準試料を分析した。未処理の試料をプラスチック製(U8)容器に入れHPGe用試料とした。同様に未処理の試料をFEPフィルムに溶封してPGA用試料とした。EPMAでは超遠心(50,000 rpm)により得られた沈殿層を試料とした。

試料からの外部被ばく線量は、皮膚等価線量率定数を用いて評価した。定数の諸条件はICRP 74に従った。化粧品の1回の使用量を評価し、年間被ばく線量を算出した。

3. 結果及び考察 ホルミシス化粧品は、1種類の石鹸を除いた全てからThおよびU系列の核種が検出され、NORM製品であった。粉白粉の比放射能が最も高く、 ^{224}Ra 娘核種の合計は32 Bq/gと推定された。放射平衡の子孫を含む ^{224}Ra の防止法の規制下限値10 Bq/gは越えているが、NORM製品であるため核原料の規制値(固体として)370 Bq/g以下であった。

PGAによる分析から、ホルミシス化粧品全てにおいて、GdとSmの2元素が他元素に比べ高濃度(7~600 ppm)に含まれていた。試料中のGd/Sm濃度比は、各化粧品の発売元が異なるにもかかわらず一定であった。一方、比較対照とした一般土壌が原料であると考えられる泥パック2種類とRCP2種類は異なるGd/Sm比であった。全ホルミシス化粧品に添加されている放射線源は、Gd,Smを豊富に含む希土類鉱石であり、全製造元に共通であると考えられる。EPMAによる分析からは、Na, Al, Si, K, Ti, Cr, Fe, Zn, Zr, Nd, Ybなどの元素の存在が確認された。

ジェル、クリーム、粉白粉の3種類の化粧品は、継続使用により皮膚の組織等価線量が一般公衆の限度値50mSv/yを越すと評価された。ホルミシス効果を謳った化粧品は、RCPとして禁止対象品目とすべきであることが示唆された。

Radioisotopes in cosmetics.

FURUTA, E., NAKAHARA, H., OURA, Y., HATSUKAWA, Y., MATSUE, H., SAKANE, H.

(静岡大理) ○村松航, 上島淳慈, 川島美智子, 山野喜,
菅沼英夫, 野口基子, 矢永誠人

【緒言】 我々のこれまでの研究結果より、3週間亜鉛欠乏餌を与えたマウス（3週マウス）の肝細胞成分中の元素濃度を正常マウスのそれと比較すると、サイトゾルなどで亜鉛濃度が減少し、全ての細胞成分においてコバルト濃度が増加するということがわかっている。これより初期の段階においては、肝臓全体ではコバルト濃度のみに変化が見られる。しかし、細胞成分中では初期段階においても、コバルト以外の元素濃度にも変化が見られるのではないかと考えられる。

そこで、本研究では亜鉛欠乏の初期段階に着目し、亜鉛などの微量元素と結合しているタンパク質を多く含む肝臓の細胞成分中における元素濃度の定量を行った。

【実験】 ICR系雄マウス8週齢を2群に分け、一方には亜鉛欠乏餌、他方には対照餌を与え1週間飼育を行った（1週マウス）。それぞれの肝臓を摘出し、遠心分離法により、非破壊細胞、核、ミトコンドリア、リソソーム、ミクロソーム、サイトゾルの6つの画分に分離した後、機器中性子放射化分析法により各試料中の元素濃度を定量した。

また、多くのタンパク質を含むことが知られているサイトゾルについては、遠心分離法により分離した後、SDS-PAGEおよび二次元電気泳動法により、タンパク質の分離を行った。

【結果・考察】 肝細胞成分中の元素濃度定量結果の一例として、1週マウスのサイトゾルについての結果を図に示した。サイトゾルにおいて、コバルト濃度については亜鉛欠乏群で対照群と比べて濃度の増加が見られた。しかし、3週マウスでは濃度変化の見られた亜鉛濃度など、他の元素濃度については変化が見られなかった。このことから亜鉛欠乏状態においては亜鉛濃度が減少するよりも先にコバルト濃度が増加するということがわかった。これより、亜鉛欠乏の初期段階においては、コバルトが関与する何らかの機構が働いているということが考えられる。

また、SDS-PAGE及び、二次元電気泳動を行った結果、両群間でタンパク質バンド及び、スポットの発現や消失は見られなかった。このことから亜鉛欠乏の初期段階においては、亜鉛欠乏によるタンパク質の発現や消失の可能性は低いと考えられる。

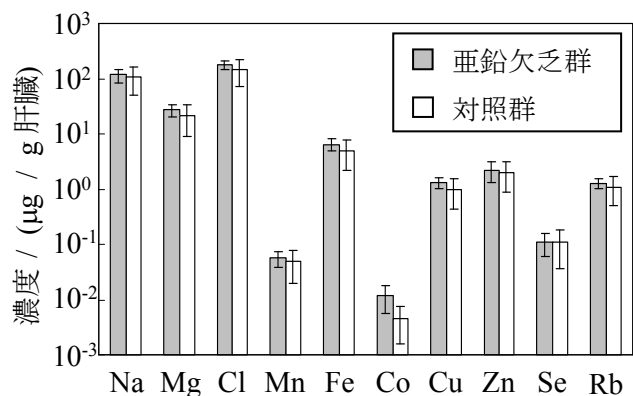


図 機器中性子放射化分析法により定量したマウス肝臓サイトゾル中の元素濃度

Change of concentrations of trace elements in hepatocyte of mice at early stage of zinc deficiency
MURAMATSU, W., KAMISHIMA, J., KAWASHIMA, M., YAMANO, Y., SUGANUMA, H.,
NOGUCHI, M., YANAGA, M.

(¹九環協, ²佐賀 LS) ○川村秀久¹, 田籠久也¹, 松岡信明¹,
隅谷和嗣², 石地耕太郎², 岡島敏浩²

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-Light Source) は、平成 18 年 2 月に佐賀県鳥栖市に開所した九州初のシンクロトロン光利用施設である (管理運営: 財団法人佐賀県地域産業支援センター)。リニアック (全長 30m, 最大電子エネルギー 250MeV) と蓄積リング (周長 75.6m, 最大電子エネルギー 1.4GeV) から構成される中型光源装置を有する施設で、世界最小規模でありながらも発生するシンクロトロン光 (0.005eV~25keV) の輝度が高いことが本施設の特徴の一つである。その産業利用を主目的に、現在までに専用ビームライン 1 本の他に、共用ビームライン 3 本 (BL06; 材料加工・プロセス開発ビームライン, BL12; 軟 X 線利用材料分析ビームライン, BL15; 構造科学イメージング分析ビームライン) が整備されている (図 1)。

シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析は、微小試料を非破壊で分析できる利点から、環境試料や文化財試料の分析に適している。本発表では、BL15 を利用して標準試料の蛍光 X 線分析を行うことで定量下限値の算出を試み、ICP-MS 法など一般的機器分析法との比較検討を行った。標準試料として JG-1a (岩石), JMS-1 (海底堆積物) および NIST-1633b (石炭灰) を選定し、それらの 2mg~100mg を測定に供した。測定には 20keV 光を利用し、30 分間照射 (照射面積: 5×10mm) し発生する蛍光 X 線を SSD 検出器 (Vortex-EX, SEIKO EG&G) で検出した。スペクトル解析には解析用プログラム Gamma Studio (SEIKO EG&G) を、定性には Zn の 8.63keV のピークを用いた。

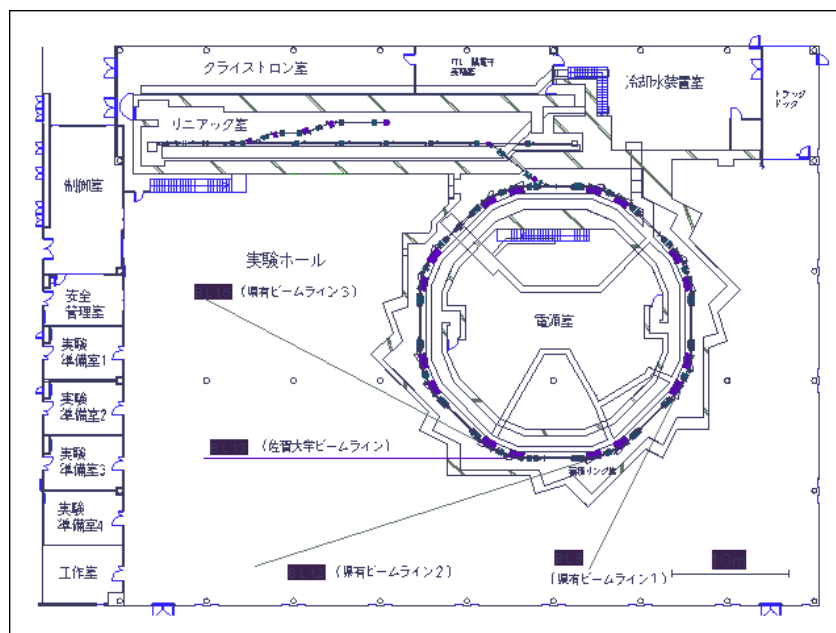


図 1 リニアック, 蓄積リングおよびビームラインの平面図 (同研究センターHP 引用)

X-ray fluorescence analysis of trace elements in standard materials by SAGA-Light Source

○KAWAMURA, H., TAGOMORI, H., MATSUOKA, N., SUMITANI, K., ISHIJI, K., OKAJIMA, T.

(¹九環協, ²環放セ) ○川村秀久¹, 玉利俊哉¹, 松岡信明¹,
池之平剛², 白坂邦三郎², 鞆憲弘²

【1.はじめに】

トリチウム(半減期 12.33 年, β -線放出核種)は天然で生成されている一方で, 大気圏内核実験や原子力の平和利用に伴い人工的にも生成され環境中へ放出されている。鹿児島県では, 川内原子力発電所において 1 号機(PWR 型)が昭和 59 年 7 月から, また 2 号機(同様)が昭和 60 年 11 月から営業運転を開始し現在に至っている。その運転過程で環境中へ管理放出されているトリチウム量を宇宙線起源トリチウム存在量と比較すると, そのトリチウム放出源としての寄与は大きくない。しかし, トリチウムは環境モニタリングが必要な核種の一つである。本研究ではトリチウムの環境動態を探り, また内部被ばく線量評価のための基礎データを得ることを目的として, 県内各地で採取した大気, 水, 生物試料のトリチウム濃度を調べた。

【2.実験】

大気中水蒸気状トリチウム(HTO)を, モニタリングステーション小平局(薩摩川内市久見崎町), 環境放射線監視センター屋上(薩摩川内市若松町)および環境保健センター屋上(鹿児島市城南町)で, 2000 年 4 月から 2006 年 3 月の間, モレキュラーシーブを用いた 1 ヶ月間の連続捕集により毎月採取した。河川水, 海水および生物試料を, 発電所周辺と対照地点(志布志市等)で採取した。河川として川内川と安楽川を, 生物試料として松葉や甘しょなど 14 試料を選定した。

採取した大気 HTO は窒素気流中で加熱し, 離脱した水蒸気をコールドトラップにより水試料として回収した。河川水と海水は電解濃縮した。一方, 生物試料は組織自由型と結合型のトリチウム(TFWT と TBT)に分別した。TFWT は真空凍結乾燥後に電解濃縮し, 一方 TBT は TFWT 回収後の試料を石英燃焼管法または Parr Bomb 法で燃焼させ水試料として回収した。いずれの水試料もシンチレーターと混合させて β -線測定試料を調製し, 液体シンチレーションカウンターでトリチウムを測定した。

【3.結果と考察】

大気 HTO 濃度は試料水 1L 換算 (カッコ内は大気 1m³換算)で, 小平局で ND~5.36Bq/L (ND~52.9mBq/m³), 監視センターで ND~3.94Bq/L (ND~38.7mBq/m³), 保健センターで ND~1.95Bq/L (ND~33.8mBq/m³)であった。最も高い値は小平局の 2002 年 1 月(5.36Bq/L, 52.9mBq/m³)の値であり, またいずれも小平局>監視センター>保健センターの順で, 発電所からの距離が長くなるほど低くなる傾向を示していた。さらに, 監視センターと保健センターでは大気 HTO 濃度と湿分との間に凡そ正相関が見られるのに対し, 小平局では低い湿分でも高い HTO 濃度を示す場合もあった。一方, 海水濃度は発電所周辺で 0.09~7.58Bq/L, 薩摩川内市唐浜で 0.08~1.57Bq/L, 志布志湾で 0.04~0.24Bq/L であった。海水濃度も大気 HTO 濃度と同様に発電所からの距離が長くなるほど低くなる傾向を示していた。また, 河川水濃度は川内川で 0.29~0.36Bq/L, 安楽川で 0.25~0.39Bq/L であり, 両河川の間には差異はなく, また志布志湾の海水と同レベルかやや高い値を示していた。生物試料では, TFWT または TBT の濃度が比較的高い傾向を示す試料が一部確認された。以上の結果より, 大気 HTO と海水のトリチウム濃度は, 発電所からの距離に依存していると推察される。しかし, その濃度差で内部被ばく線量評価のための基礎データとするにはより深い議論を必要とする。

Tritium dynamics in the environment—Case study at Kagoshima Prefecture—

○KAWAMURA, H., TAMARI, T., MATSUOKA, N., IKENOHIRA, T., SHIRASAKA, K. and TOMO, N.

(¹九環協、²環境研) ○川村秀久¹、玉利俊哉¹、松岡信明¹、
柿内秀樹²、赤田尚史²、植田真司²

【1.はじめに】

ヨウ素-129 (¹²⁹I; 半減期 1570 万年、β-線放出核種) は天然で生成される一方、原子力の平和利用に伴い環境中へ放出される。環境中 ¹²⁹I 分析は従来、中性子放射化分析法により行われていた。しかしこの手法は検出感度が低く、表層土壌試料以外では定量が難しい。それに対して加速器質量分析 (AMS) 法は、供試料量が少なく、試料調製が容易、検出感度が高い等の利点から、環境試料分析に適している。本発表では、AMS 法による環境試料中 ¹²⁹I 分析法について紹介する。

【2.分析法】

環境試料は①水 (海水・汽水・湖沼水・降水)、②土壌・堆積物、③有機物および④大気試料である。分析手順 (図 1) に従い、各試料にキャリアーとして Woodward iodine (2mg) を添加し、試料中ヨウ素と共にヨウ化銀 (AgI) として回収した。この AgI を Nb パウダーと混合 (1:3.5)、AMS ターゲットを調製、Purdue 大学の AMS を用いて測定を行った。各試料の AgI 精製法を次に示す。

①水試料: 水酸化テトラメチルアンモニウム

(TMAH) を加えて、処理を行うまで冷暗所保存。キャリアー添加後、溶媒抽出と逆

抽出によりヨウ素を精製。NH₃ 存在下で AgNO₃ と反応させることにより AgI として回収。

②土壌・堆積物試料: V₂O₅ と混合後キャリアーを添加し O₂ 気流中で加熱 (石英燃焼管法)。揮散するヨウ素を TMAH 溶液に捕集。溶媒抽出以降の操作は①と同様。

③有機物試料: ②と同じく石英燃焼管法で回収。供試料量が多い場合キャリアー添加後、NaOH 溶液共存下 Large volume - Parr Oxygen Bomb (No.1121) を用いて燃焼。ヨウ素を NaOH 溶液と共に捕集。溶媒抽出以降の精製操作は①と同様。

④大気試料: QR-100、CP-20 および CHC-50 フィルターに大気浮遊塵と気体状ヨウ素を捕集。これらフィルターから TMAH 溶液を用いてヨウ素を抽出。抽出液にキャリアー添加し、その後の精製・回収操作は①と同様。

【3.結果と考察】

表 1 に示す標準試料の測定の結果、IAEA-375 の ¹²⁹I/¹²⁷I は Schmidt ら (1998) の 1.517×10^{-7} や村松ら (1995) の 1.7×10^{-7} に良く一致した。IAEA-375 と SRM-1547 の AgI 精製

を含む繰返し測定の結果、ばらつきはそれぞれ 5%、8%程度であった。水、大気試料の AgI 精製法も土壌、有機物試料に準じていることから、その程度のばらつきで精度良く測定できると判断される。

【謝辞】

Prof. Marc Cafée、Mike Bourgeois および Susan Ma (Purdue 大学) には、本法確立に際し大変有意義なご助言をいただきました。ここにあらためて深甚な謝意を表します。

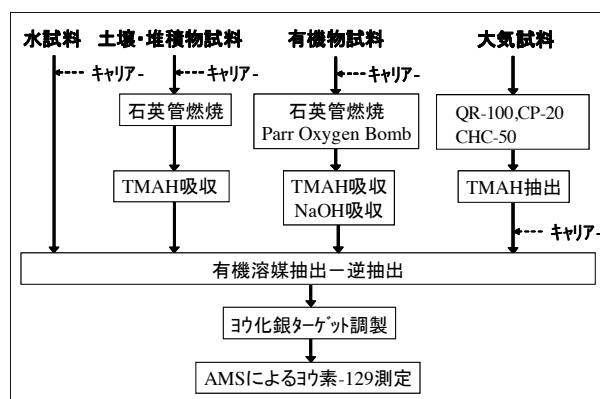


図 1 分析手順

表 1 標準試料中 ¹²⁹I/¹²⁷I 同位体比、¹²⁹I 濃度

試料	種類	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 同位体比		¹²⁹ I 濃度 (x10 ⁻⁷)	n
		(mBq kg ⁻¹ -dry)	(mg kg ⁻¹ -dry)		
IAEA-375	土壌	1.8 ± 0.09	1.72	1.58 ± 0.08	3
NIST-SRM-1547	桃葉	0.23 ± 0.02	0.3	1.13 ± 0.09	4
NIST-SRM-1648	都市粉塵	3.01 ± 0.15	20	0.23 ± 0.01	1
JSAC0411	火山灰	0.16 ± 0.01	48	0.0051 ± 0.0002	1

AMS Method for determination of I-129 in environmental samples

○KAWAMURA, H., TAMARI, T., MATSUOKA, N., KAKIUCHI, H., AKATA, H., UEDA, S.

(学習院大理¹, 東大工², 放医研³) ○高田ゆかり¹、村松康行¹、松崎浩之²、吉田聡³

【はじめに】

¹²⁹Iは自然界ではXeと宇宙線の反応で生成されている。一方人工的には、核実験の際や、使用済み核燃料再処理の際に生成され、微量であるが大気中に放出されている。ヨウ素は人体では甲状腺に濃縮されるので、環境中の濃度を調べることは環境安全の観点から重要である。そこで、日本各地で採取した土壤中の¹²⁹I/¹²⁷I比を検出感度に優れたAMS(Accelerator Mass Spectrometry)を用い分析した。また安定核種である¹²⁷I濃度をICP-MSで測定した。日本各地の土壤中の¹²⁹Iの分析結果の一部はすでに報告しているが、今回は、東海村周辺、および六ヶ所村周辺などの土壤についての結果も得られているので、それらを含め発表する。

【測定方法】

土壤サンプルを0.5g程度燃焼ボードに量り取り石英管中で約1000°Cに加熱した。そこで揮発してきたヨウ素をアルカリ溶液で捕集した。この溶液の一部を別途とりわけ、適宜希釈しICP-MSで¹²⁷I濃度を測定した。ヨウ素を捕集した溶液の大部分は¹²⁹I/¹²⁷I比測定のためキャリアー5mgを加えて溶媒抽出・逆抽出を行った。精製したサンプル溶液は濃縮後、硝酸銀を加えてヨウ化銀の沈殿を作り、乾燥させた。乾燥したヨウ化銀をカソードに詰めて、AMSで¹²⁹I/¹²⁷I比を測定した。ICP-MSによって得られた¹²⁷I濃度とAMSを用いて測定した¹²⁹I/¹²⁷I比を用いて試料中の¹²⁹I濃度を算出した。

【結果】

核燃料再処理施設のない一般的な地域の¹²⁹I濃度は $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ Bq/kgで、¹²⁹I/¹²⁷I比は $3.9 \times 10^{-11} \sim 3.0 \times 10^{-8}$ であった。また、土地の利用形態別の¹²⁷I濃度の平均値は、森林が37ppm、畑が28ppm、水田が3.6ppmで、森林>畑>水田という順であった。森林は表面積が大きいので、樹冠表面についた大気中のヨウ素が雨とともに地表に落ち、濃度が高くなったものと考えられる。一方水田は、湛水することで土壤中の還元状態が進み、その結果土壤中のヨウ素が水に溶け出しヨウ素濃度が低くなったと推測する。また深度別の濃度も測定したところ、¹²⁹Iは土壤表層に吸着されていることがわかった。青森県で採取した土壤試料中の¹²⁹I濃度についても測定した。その結果、六ヶ所村では¹²⁹I濃度は 2.7×10^{-3} Bq/kg、¹²⁹I/¹²⁷I比は 3.2×10^{-8} 、むつ市ではそれぞれ 7.3×10^{-4} Bq/kg、 4.5×10^{-9} 、東通村ではそれぞれ 5.4×10^{-4} Bq/kg、 1.9×10^{-9} であった。これらの値は、日本の一般的な地域で得られた範囲にほぼ入る。茨城県東海村にある核燃料再処理施設からの距離別に数地点の土壤サンプルを採取して¹²⁹I濃度を測定した。これらのサンプル中の¹²⁹I濃度は他の地域と比べて高い傾向にあった。詳しいデータは現在整理中であり、結果はポスターで報告する。

Determination of ¹²⁹I in soil samples collected from various places in Japan by AMS

TAKADA, Y., MURAMATSU, Y., MATSUZAKI, H., YOSHIDA, S.

(筑波大数理物質¹, 筑波大生命環境², 東大工³, 筑波大応用加速器⁴)

○玉理美智子¹, 末木啓介¹, 戸崎裕貴², 松四雄騎³, 高橋努⁴, 笹公和¹, 長島泰夫⁴

【序論】塩素の放射性同位体である ^{36}Cl (半減期: 3.01×10^5 年) は大気中では主に宇宙線による ^{40}Ar の核破砕反応で生成し, 環境中に広く存在している. 近年, ^{36}Cl の測定には加速器質量分析法 (AMS) が用いられている. AMS 測定では, ^{36}Cl の同重体である ^{36}S の存在が妨害因子となるため, 硫黄の多い試料 (例えば, 土壌など) は試料処理の段階で硫黄をできる限り取り除いておく必要がある. 硫黄除去操作として, 硝酸バリウムの添加により硫酸イオンを硫酸バリウム沈殿として取り除く方法 (以下 BaSO_4 法) が一般に用いられている^[1]. しかし, BaSO_4 法では, BaSO_4 沈殿生成のための加温に長時間を要し, また最終的な AgCl の収率が低下するという問題がある. また, 土壌に多く含まれる有機硫黄など, 硫酸イオンでない形の硫黄を除去することはできない. 本研究では, BaSO_4 法に代わる手法として, BaCO_3 による SO_4^{2-} の共沈を利用した方法や陰イオン交換樹脂を用いた方法を考案し, ^{35}S のトトレーサー実験によって硫黄除去の可能性を検討した. ここでは, 陰イオン交換樹脂を用いた方法について述べる.

【実験】イオン交換樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂 (AG4-X4) と強塩基性陰イオン交換樹脂 (DOWEX 1-X4) の 2 種類を用いた. サンプル溶液にトトレーサーとして $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 水溶液を 10 kBq 加え, 溶液を酸性にする場合には濃硝酸を加えた. 樹脂, 交換体, 溶離剤の条件を変えて実験を行ない, 溶液を分画して液体シンチレーションカウンタで測定し, $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ の溶出位置を調べた. また, 溶出液に AgNO_3 を滴下して, Cl^- の溶出位置も確認した.

【結果】多くの条件において $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ と Cl^- の溶出ピークは完全に一致したが, 強塩基性陰イオン交換樹脂で交換体を NO_3^- 形に, 溶離剤を NaNO_3 とした条件のみピーク位置に差が現れた. この溶離曲線を Fig. 1 に示す. この方法を用いると, 溶液中の硫酸イオンの約 70% を除去できる. また, イオン交換樹脂を用いることにより, 硫酸イオンでない形の硫黄は樹脂上部に残るから吸着されずそのまま流出してサンプルから取り除かれることが期待される. この方法を土壌の ^{36}Cl -AMS 試料処理において試みた.

【参考文献】

[1] Y. Nagashima et al., *Nucl. Inst. and Meth. B 172* (2000) 129–133

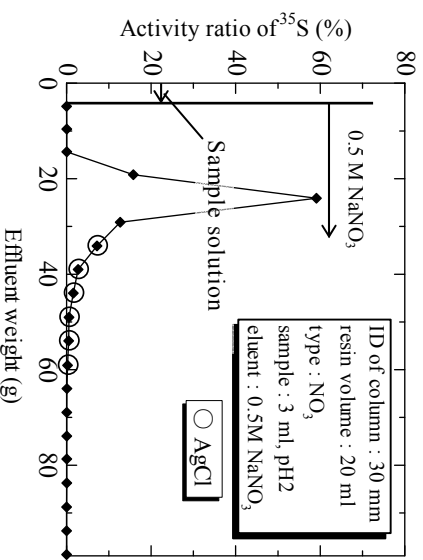


Fig. 1. Elution curve of a strong base anion-exchange resin (DOWEX 1-X4).

Determination of a long-lived radionuclide ^{36}Cl by AMS

—study of sulfur reduction process in ^{36}Cl -AMS sample preparation—

TAMARI, M., SUEKI, K., TOSAKI, Y., MATSUSHI, Y., TAKAHASHI, T., SASA, K., NAGASHIMA, Y.

(九大理) ○井上史士、百島則幸、杉原真司、前田米蔵、
嶋田純、谷口真人

クリプトンは大気中に 1.4ppm 存在する希ガスであり、地球上に存在する気体の中で最も量が少ない気体である。また、環境中に存在する放射性希ガスの中で、重要な核種として ^{85}Kr がある。この ^{85}Kr は、主に核燃料の再処理によって大気中へ放出される。半減期は 10.76 年であり、0.687MeV の β 線を放出して β 壊変し、 ^{85}Rb になる。

現在、クリプトンの処理の方法には高圧ボンベに貯蔵するというものしかない。しかし、半減期が長いので貯蔵しても減衰量が少なく、結果的に放出濃度を監視しながらの希釈放出のほうが危険性が少ないと判断されている。 ^{85}Kr は海洋にはほとんど吸収されないため、放射壊変以外の大気中での除去過程は存在せず。放出量が放射壊変量を超えると大気中に蓄積し、実際に大気中の濃度は徐々に増加している。地球全体では、およそ 4000PBq の ^{85}Kr が大気中にあると推定され、人為起源の放射性核種としては環境中での存在量は最大と考えられている。

大気中クリプトンの ^{85}Kr の濃度は徐々に増加している。これは、核実験や核燃料の再処理によって継続的に大気中に放出されているからである。 ^{85}Kr は大気の流れ拡散に伴って地球全体に広がるため、大規模な大気循環トレーサとして注目されている。また、放射性クリプトンの全てが人工起源であることを用いた原子力施設の影響評価・水に溶解しているクリプトンの同位体比を用いた自然水滞留時間の決定などの手段としても注目されている。

このように、大気中クリプトンについての研究はとても有用である。そこで、私たちは大気中クリプトンの分離捕集装置の製作を目的として研究を行っている。まず、測定に用いるバイアル・キャップの検定を行った。その結果、クリプトンはテフロンバイアルにおいて外部に漏れていることがわかった。次に任意量の空気・クリプトンを導入することによって、大気中クリプトンの分離に用いるガスクロマトグラフのカラムの種類、展開温度の検定を行った。装置の概略図を図 1. に示す。使用するカラムを決定した後、実際に大気を導入してクリプトンの捕集を行った。一連の研究の結果を討論会において発表する。

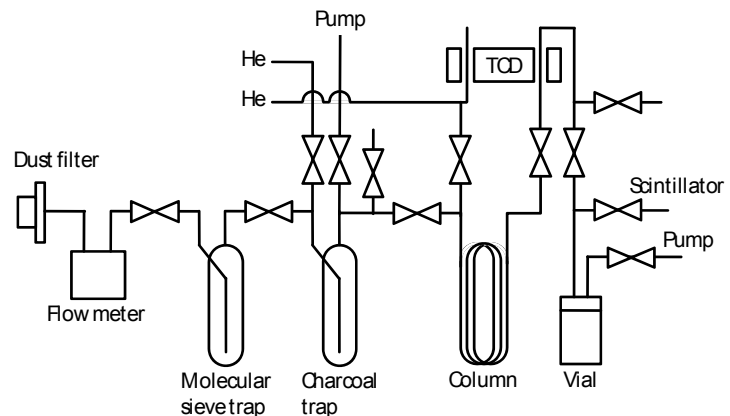


図 1. 分離捕集装置の概略図

(九大院理¹, 九大 RI センター², 富山大理³)広瀬篤志¹, 井上史士¹, 杉原真司¹, 百島則幸², 前田米蔵¹, 佐竹洋³

1. はじめに

宇宙線などにより生成したトリチウム (^3H) は大気中に主に水の化学形で存在している。水として存在するトリチウムが大気中で拡散移行するとき、これらは雨水として地表へと落下した後さらに地下水、河川水などを経て海水中にいたる。このように雨水、河川水などの環境水はそれぞれが密接に関わりを持っている。この循環過程において河川、湖沼水は人類の生活とのかかわりが非常に深く、水資源の観点から河川の流動状況の把握、地下水の滞留時間を知ることは重要である。そこでトリチウムをトレーサとして用いることによって環境水の循環過程を明らかにしていく流出解析が過去に行われてきている。トリチウムを含む水 (HTO) は化学的に一般的な水 (H_2O) とほとんど変わらないために水の移動を追跡する理想的なトレーサとなりうる。このことから本研究では降水、河川、及び地下水中トリチウムをトレーサとして用いて、福岡県に位置する宇美川上流における水収支を明らかにすることを目的とし、コンパートメントモデルにより地下水の滞留時間を見積もった。さらに奄美諸島から連なる琉球諸島の南西端にある西表島の河川についても同様の手法を用いて解析を行った。また、近年の福岡県の降水トリチウム濃度についても報告する。

2. 実験

降水試料は九州大学 RI センターの屋上に採水容器を設置して、2005/5~2005/11、2006/4~2007/8 にかけて降水ごとに採取した。又、宇美川の河川水試料は上流にて10箇所サンプリングを行った。試料水は2回蒸留を行った。蒸留後、1.0Lを電解濃縮装置で約8倍に濃縮し、そのうち50mlを測定用試料とし、50mlのシンチレータとともに100mlテフロンバイアル内で混合後、液体シンチレーションカウンターで20分の測定を60回行った。解析には環境負荷物質移行予測コード MOGRA (Migration Of Ground Additions) により河川の流出モデルをコンパートメントモデルによって構築することを試みた。図1にモデルの模式図を示す。また、宇美川と西表島の位置は図2に示す場所である。

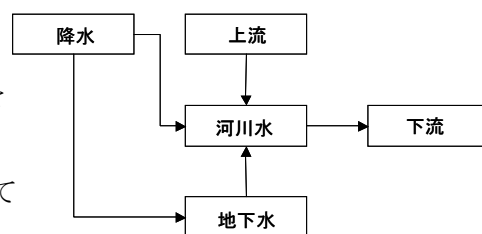


図1 コンパートメントモデルの概略



図2 サンプリング地点

Research of the environmental water dynamics using tritium as a tracer

Hirose, A., Inoue, F., Sugihara, S., Momoshima, N., Maeda, Y., Satake, H.

ステンレススチール表面からの HT、CH₃T および CH₄ 発生傾向に及ぼすトリチウム浸透方法の影響

(東大 RI センター¹、現・静岡大放射研²)

○松垣 正吾¹, 大矢 恭久^{1,2}, 巻出 義紘¹

ステンレススチール (SS) 同士の衝突・衝撃等により原因不明のメタン発生の起きることが知られている。その発生過程を解明するために、トリチウム (T) をトレーサーとして利用し、SS 製小球の入った SS 製容器を振って衝撃を与え、同現象をシミュレートした。これまで、加熱のみにより SS 内部に T を浸透させた (以下、Thermal 法と呼ぶ) 容器での結果を報告してきた。今回は、加熱のみならず同時に衝撃を与えることで、T を SS 内部に浸透させた (以下、Mechanical 法と呼ぶ) 容器を新たに作成して、同現象をシミュレートした。先に報告した Thermal 法により作成した容器での結果と比較することで、T の浸透方法の違いが、衝撃による SS からの気体発生傾向に及ぼす影響を調べた。

実験には、SS316 製球 (直径 3mm) を約 1800 個入れた全 SS316 製容器 (内容積 50ml) を用いた。容器には、9.1MBq の T₂ ガスを導入した。Thermal 法では容器全体を 120°C に 46 時間加熱のみ行ったが、Mechanical 法では 120°C に 46 時間加熱しながら、そのうちの 24 時間 (240 回/分) シェーカーで振って SS 内部に T を浸透させた。Thermal 法では 4.7MBq の T が SS 内部に浸透したのに対して、Mechanical 法では 2.2MBq の T が SS 内部に浸透し、3.0MBq の CH₃T および 2.9×10^{-6} mol の CH₄ が容器中に発生した。

以上の方法により作成した、T を浸透させた SS 容器を高真空に排気した後、ヘリウム 15kPa を導入した。全体を 30 分間の加熱 (70°C、120°C あるいは室温のまま) 後、15 分間振って SS に衝撃を与えた。容器内に発生する CH₃T、および共に発生する HT を低温捕集し、ガスフロー型比例計数管を用いたラジオガスクロマトグラフにより分離定量した。同時に発生する CH₄ は、ガスクロマトグラフ/FID 検出器で定量した。測定後の容器は高真空に排気し、新たにヘリウムを導入して、同じ容器で 1 日 3 回の実験を繰り返した。

Fig.1 に、Thermal 法および Mechanical 法により T を浸透させた SS 容器から衝撃により発生したメタンの比放射能を示す。Thermal 法では実験を繰り返してもほぼ一定であるのに対して、Mechanical 法では徐々に減少する傾向がみられた。また、CH₃T の HT に対する発生量の比は、いずれの方法により T を浸透させた容器でも、実験を繰り返すことによる変化はほとんどみられなかった。これらのことから、Thermal 法により T を浸透させた場合では、SS 内部での H に対する T の深さ方向への分布は変化が少ないと考えられた。その一方で、Mechanical 法により T を浸透させた場合では、SS 内部での H に対する T の深さ方向への分布は、表面近くで高くなっていると考えられた。

Effect of tritium injecting methods on the HT, CH₃T and CH₄ emission trends from stainless steel surface

HIGAKI, S., OYA, Y., MAKIDE, Y.

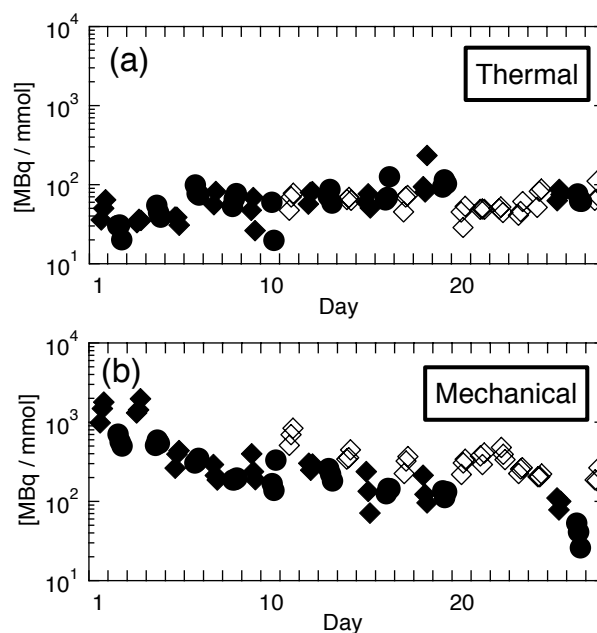


Figure 1. Specific ratio activity of the emitted methane.

(a) Injected tritium by Thermal method.

(b) Mechanical method.

◆: Room Temp., ●: 70°C, ◇: 120°C.

(金沢大院自然) ○上杉正樹、中西 孝

1. はじめに

^{210}Po は、ウラン系列最後の放射性核種であり、 ^{222}Rn 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Bi の子孫核種として知られており、環境のいたるところに存在する。近年、飲料水 (特に地下水) や食品中の ^{210}Po とその影響評価が注目されている。これまでに種々の目的のために ^{210}Po の分析がなされてきたが¹⁾、Po の分析においては、吸着、揮散などの注意すべき問題が存在している。また、Po の測定は α 線スペクトロメトリーにより行うので、電着法は化学分離とともに重要であり、未だに改善研究の余地が残されている。我々は環境試料中の Po 迅速定量法を検討中であり、 ^{210}Po 濃度を定量する際に、線源調製法として広く行なわれている銀板への自然析出法に代わり、安価で確実性のある方法として Po をステンレス板 (直径 25mm、厚さ 0.2mm) へ電解析出させる方法^{2,3)} について検討した。なお、 ^{210}Po は 5.304MeV の α 線を放出し、そのエネルギーは ^{243}Am (5.275MeV)、 ^{232}U (5.32MeV) と近い。そこで、U や Am の環境試料分析においては、 α 線測定のための電着の際に、Po の汚染に注意を払う必要があり、U と Am の電着挙動についても検討した。

2. 実験

電着収率に影響する事項は、電着液の液性、共存イオン、電流、温度である。そこで、下記のように条件を変えて Po の電着収率を測定した。

- ① 電着液の液性は、塩酸一、硫酸一、硝酸一、リン酸一酸性とした。
- ② 共存イオンは、Fe、Ba、Pb、U、Am とした。
- ③ 電流は、0.1A または 0.2A とした。
- ④ 温度は、常温及び 90°C とした。

3. 結果

- ① 塩酸一、硝酸一、リン酸一酸性では、よい電着収率が得られたが、アクチノイドの電着に用いられる硫酸酸性での電着収率は 30% 程度であった。
- ② アスコルビン酸の添加により、Fe イオンの電着に対する妨害はなかった。しかし、Ba、Pb については沈殿の析出が見られた。
- ③ 電流 0.1~0.2A、2 時間の電解で 90% 程度の Po 電着収率が得られた。
- ④ 常温では、電着の定量性は確保できず、90°C への加温が必須であった。

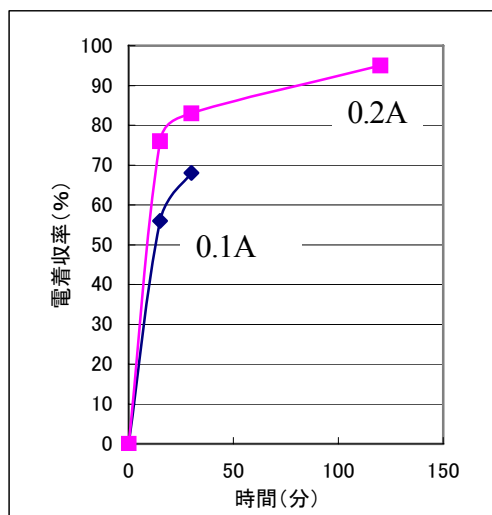


図 ステンレス板への Po の電着

- 1) K. Murray Matthews et al., Applied Radiation and Isotopes, 65, 267-279(2007).
- 2) T. Miura et al., Analytical Sciences, 15, 23-27(1999).
- 3) T. Nakanishi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 240, 887-891(1999).

Examination on electroplating of Po on stainless steel disk

UESUGI, M., NAKANISHI, T.

(京都大原子炉¹ 原子力機構²) ○窪田卓見¹、中野(太田)朋子¹、
天野光²、鈴木崇史²、馬原保典¹

はじめに

環境中のヨウ素分析において、年代が古く I-129 の同位体比の低い試料を取り扱う際には、人工起源（再処理工場など）由来の汚染の影響を考慮する必要がある。著者らは、I-129 の同位体比が低いとされる千葉県茂原のかん水試料の分析を行ったが、予想に反して、非常に高い同位体比を得た。原因となる汚染経路はいくつか考えられるが、本研究では、塩素を含有する試薬に起因すると推測し、ハロゲンを含有しない抽出系（イオン交換法・溶媒抽出法）を検討し、I-126 を用いてその抽出系の回収率について考察を行った。

実験方法

I-126 は京大炉 LINAC において、NaI に制動放射線を照射し(γ, n)反応を介して製造した。Na-24 の減衰後に実験に供し、放射能測定は NaI(Tl)シンチレーションカウンタを用いた。

ヨウ素の吸着・溶離特性の検討には、NO₃ 型に調製した陰イオン交換樹脂を用いた。0.4% NaI 溶液または 3.3% NaCl - 0.4% NaI 溶液から樹脂へのヨウ素の吸着・ヨウ素を負荷した樹脂からの 3.3% NaCl 溶液または 5 M NaNO₃ 溶液による樹脂からのヨウ素の溶離について検討した。溶離液の総量は樹脂体積の 12.5 倍とした。

溶媒抽出における有機相としてドデカンとクロロホルムの比較を行った。水相の NaI 溶液を NaNO₂ および HNO₃ により I₂ に調製することで有機相への正抽出を行い、0.1 M NaOH 溶液によりヨウ素の逆抽出を行った。水相および有機相の体積はそれぞれ 10 ml とした。

AgI 調製は、有機相から逆抽出したヨウ素に AgNO₃ を添加して行い、HNO₃ により Ag₂O を溶解の処理を施した。AgI を Na₂S₂O₃ 溶液で溶解して放射線測定を行なった。

結果・今後の展望

3.3% NaCl 溶液はヨウ素の吸着を妨げずまたヨウ素の溶離に寄与しなかった。5 M NaNO₃ 溶液を用いるとヨウ素全量を溶離した。溶媒抽出では、ドデカンおよびクロロホルムとも、正抽出および逆抽出の各操作を 2 度実施することでヨウ素全量を回収できることを確認した。AgI 沈殿生成の回収率は 0.82 ~ 0.88 となった。本研究のハロゲンを含有しない試薬を用いたヨウ素抽出法において、樹脂に吸着したヨウ素の 80% 以上を AgI に調製できることを確認した。

茂原のかん水試料のヨウ素分析を行い、また、大量の試料からのヨウ素抽出における本手法の適性を確認し実際の海水および地下水試料からのヨウ素回収を行う計画である。

Investigation on extraction methods of environmental iodine with using I-126

KUBOTA, T., NAKANO-OHTA, T., AMANO, H., SUZUKI, T., MAHARA, Y.

(金沢大学 LLRL) ○浜島靖典, 小村和久

1. はじめに

環境中性子の起源は、主に 1 次宇宙線と大気との核破砕反応による 2 次宇宙線成分の一つとして、また一部は放射性壊変による事が知られている。環境中性子誘導核種は、地球科学分野で年代測定や浸食の研究に有用に用いられている。一方、極低レベル放射能測定の際には妨害となることがある^{1, 2)}。いずれの場合も、物質中の環境中性子誘導核種分布、或いは中性子束分布を知ることが重要である。しかし、1970 年代以後、カウンターを用いた大気中の高度分布は報告されているが、固体や水中深度分布の詳細に測定した報告例は少なく、計算により推定されていた³⁾。既に報告したように、金箔を環境中性子で照射し $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応で生成した Au-198 を測定することにより、淡水、海水、コンクリート、鉄及び鉛中の環境中性子束分布を深度分解能、中性子束共に精度よく測定した⁴⁾。今回中性子輸送の MCNPX 計算を行い、実験結果をさらによく再現するように、環境中性子エネルギー分布や計算パラメータを決定した。この結果を基に、効果的な環境中性子の遮へいを検討する。

2. 計算

いくつかの MCNP 計算コードを検討した結果、MCNPX2.4.0 を用いた。環境中性子エネルギースペクトル源を仮定し、各物質中の深度分布を計算し、金の励起関数と積分し生成放射能を求め、実験結果を再現するようにパラメータを決定した。このパラメータを用い炭素、銅など実験を行っていない物質中の環境中性子深度分布も推定した。

3. 結果と考察

MCNPX 計算に用いた模擬環境中性子線源のエネルギー分布を図1に示す。結果の 1 例として、コンクリート中の深度 0.0 – 1.1, 34.1 – 38.5, と 166.1 – 220.0 g cm^{-2} のエネルギー分布(縦軸は任意スケール)を図 2 に示す。この例では速中性子成分が、深度が増すにつれて減少し、中間の深度では熱中性子成分が増加している事が分かる。このエネルギー分布の変化は、元素組成によっても大きく異なる。

環境中性子線源のエネルギー分布を変化させ計算した結果、図1の速中性子成分が深度分布に重要な役割を果たしている事が分かった。従って環境中性子の遮へいでも、この成分を効果的に遮へいする事が肝要である。

文献

- 1) Komura, K. and Hamajima, Y., Applied Radiation and Isotopes, 2004, **61**, 185-189.
- 2) Komura, K., J. Radiation Research, 2001, **42**, S17-S29.
- 3) Dunne, J. A. and Elmore D., Earth and Planetary Science Letters, 2003, **206**, 43-49.
- 4) Hamajima, Y. and Komura, K., Radioactivity in the environment, 2006, **8**, 511-519.

Effective shields of environmental neutron.

HAMAJIMA, Y., KOMURA, K.

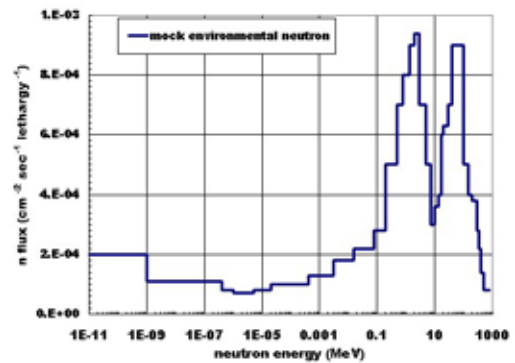


Fig.1 Energy distribution of mock environmental neutron source in air.

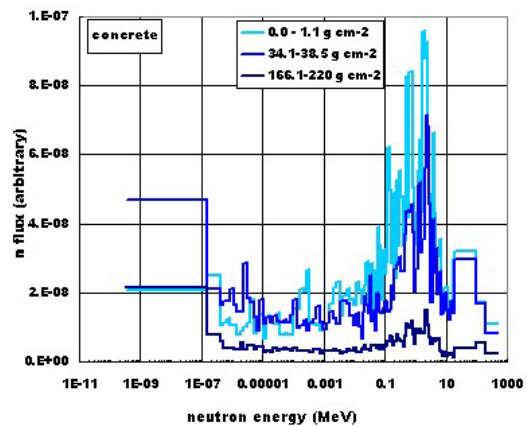


Fig.2 Energy distributions of environmental neutron in 0.0 – 1.1 (upper), 34.1 – 38.5 (middle), and 166.1 – 220.0 (lower) g cm^{-2} concrete.

1.目的

α 線スペクトロメトリーにより河川などの環境水中に含まれるウラン及びトリウム同位体の定量・評価をするため、前処理として固相抽出法を用いて実験を行い、固相抽出法の確立を目的とする。

2.実験操作

目的核種を回収できるか確認するため、ウラン及びトリウム同位体を添加し、実験を行った。その後実試料に着手した。手順としては、純水 1L を pH=1~2 に調整した後、硝酸溶液のウラン及びトリウムを微量に添加する。そして再度 pH=5~6 に調整し、試料とした。

固相抽出剤としたエムポア TM ディスク((株)スリーエムヘルスケア製)を使用し、2M 塩酸 20ml、純水 50ml で洗浄した。0.1M 酢酸アンモニウム 50ml でコンディショニングした後、ウラン及びトリウム添加水溶液を通液させ、ウラン及びトリウムを吸着させた。0.1M 酢酸アンモニウム 20ml で洗浄し、2M 塩酸 10ml×2 でウラン及びトリウムを溶離した。その溶離溶液に 12M 塩酸を加え 9M 塩酸に調整し、臭素酸カリウム 0.05g 溶液に入れ、IV 価のウランを VI 価に酸化させた。次に、9M 塩酸でコンディショニングした陰イオン交換樹脂の充填したカラムにその溶離溶液を流し、ウランを吸着させた。吸着後純水 15ml でウランを溶離し、その溶液に 12M 塩酸を加え 4M 塩酸に調整した。さらに、この溶液にアスコルビン酸 1g と砂状亜鉛 2g を入れウランを VI 価から IV 価に還元した。還元後、サマリウム標準液 1ml とフッ化水素酸 5ml を加え、フッ化サマリウム共沈し、約 40 分放置した。放置後、吸引濾過によりフィルター上に回収し、真空乾燥、 α 線スペクトロメトリーによる測定を行った。トリウムは前述の陰イオン交換で吸着しないため、流れ出た溶液中に存在しているので、純水で 4M 塩酸に調整し、フッ化サマリウム共沈を用いてトリウムを回収し、測定試料とした。その後はウランと同じ方法で α 線スペクトロメトリーによる測定を行った。

また、試料水の pH、溶離液における酸濃度の条件を変え回収率を求め、その変化を確認し、ディスクの再利用性についての実験も行った。

3.結果と考察

添加実験において、ウラン及びトリウムは 100% 近く回収でき、定量的に分離・回収できることが確認できた。さらに実試料を測定した結果、環境基準値以下で回収でき、定量的に分離・回収できることも確認できた。試料水及び溶離条件を変え回収率を求め、その変化を確認、ディスクの再利用性についての実験はそれぞれ継続中であり、講演ではこの結果についても報告する。

(徳島大医) ○阪間稔, 井村裕吉, 大窪遙香, 眞本雄也, 筋野晃作

【はじめに】 今日まで環境放射線(能)研究に携わる全国各地の大学や研究機関, 自治体等では, 大気中の環境放射線由来であるラドン・トロン子孫核種 $^{212, 214}\text{Pb}$ の放射能濃度に関する研究が精力的に行われている。しかしながら, 大気中の $^{212, 214}\text{Pb}$ の放射能濃度に大きく影響を与える大気浮遊塵捕集時の気象条件を *in-situ* 同時観測し, その放射能濃度と種々の気象条件, さらに安定同位体の鉛濃度との相関について広範かつ総括的な観測を行い, それらの地域性や要因などについて, 多角的な見地から議論し研究を行っているところは少ない。

そこで本研究では, 本年度に徳島大学蔵本キャンパス内に新しく導入した *in-situ* 気象観測装置による環境放射能測定の実況と, これまでの観測結果(定期的な週毎の観測や一日連続観測)について研究報告する。

【実験】 徳島大学蔵本キャンパス内の医学部保健学科棟(5階建)の屋上南側に, 可搬型ハイボリュームエアサンプラー(SIBATA社製HV-500F, 吸引流速500 L/min)を台上に置き, そのすぐそばに気象観測装置(DAVIS社製Vantage Pro 2 weather monitoring station)を設置した。気象観測データ(外気温度, 気圧, 風向, 風速, 湿度, 紫外線指数, 日照度)は, 一旦集積センサーに15分間隔で集約され, 専用ケーブルを介して, 4階測定室にあるコンソール及びパソコンに記録される。

本年度からの週1回の定期的なサンプリングでは, 各回ほぼ同時刻に2時間のサンプリングを実施した。放射能測定試料は, サンプリング終了後直ちにエアロゾル捕集用ガラス繊維濾紙フィルター(GB-100R, ϕ 110 mm)を所定の梱包フィルム(3×3 cm角ポリエチレン袋)に折り込みシールしたものとした。この測定試料は, γ 線スペクトロメトリーによって, $^{214}\text{Pb}(E_{\gamma}=351 \text{ keV})$ と $^{212}\text{Pb}(238 \text{ keV})$, さらに宇宙線誘導放射性核種 $^7\text{Be}(478 \text{ keV})$ を測定対象とし, 適切な時間配分で分割測定した後, 各放射能濃度を求めた。また一日連続測定については, 1試料につき2時間サンプリングを基本に, 2007年8月6~7日の24時間, 計12試料を得た。

鉛の大気中濃度の定量については, 各測定試料につき放射能測定終了後, 1M硝酸溶液による捕集フィルターの洗い出し操作を各2回行い, 得られた洗い出し溶液を原子吸光分析装置(HITACHI Z-8720 偏光ゼーマンファーマス機)によって, 鉛の含有量と抽出効率を算出した。これらの定量値と気象観測データから各々の相互関係について統計解析を行った。

【結果】 これまでのところ, $^{212, 214}\text{Pb}$ の放射能濃度の日変動結果から, 明け方が最も高く, 日中に低い傾向があることを確認した。この傾向は, これまでの空間線量率測定結果からも同様であった。また気圧との関係について, ^{212}Pb と ^{214}Pb の両放射能濃度とも, 正の相関があることを確認した。さらに2007年5月26日頃の徳島県地方に黄砂の飛来があった。この時の放射能濃度についても本研究により観測することができた。

Correlation between $^{212, 214}\text{Pb}$ activities and lead concentration in the atmosphere by a gamma-ray measurement installing an *in-situ* weather monitoring station

SAKAMA, M., IMURA, H., OKUBO, H., SHINMOTO, Y., SUJINO, K.

(東大 RI セ) ○小池裕也、(横国大院環境情報) 松澤菜々子、
(明治大理工) 佐藤 純

1. はじめに

大気中の ^{214}Pb (半減期: 27 min) は ^{222}Rn の娘核種の一つであり、しばしば ^{222}Rn の他の娘核種である ^{218}Po (半減期: 3.10 min)・ ^{214}Bi (半減期: 19.9 min)と似た挙動を示し¹⁾、その日間変動や季節変動がいくつか報告されている¹⁻³⁾。 ^{222}Rn の短寿命娘核種は、 ^{222}Rn 自体の半減期が3.82日と比較的長く、壊変を行う前に長距離の移動が可能のため、必ずしも発生源の付近で検出されるわけではない。本研究では、大気中の ^{214}Pb 濃度について降雨や風向・風速等と比較を行い、気象要素との関係を調べた。また、これまでに川崎市で観測した大気中の ^{212}Pb (半減期: 10.6 h)の濃度データとの比較も行ったので報告する。

2. 実験方法

エアロゾルの捕集には ADVANTEC GB100R ガラス繊維フィルターを装着した SIBATA HVC-500 ハイボリュームエアサンプラーを使用した。空気吸引速度は $600\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ 、捕集時間は4時間である。試料中の ^{214}Pb と ^{212}Pb の定量は、531.9 keVと238.6 keVの γ 線をLEPSを用いた非破壊 γ 線スペクトロメトリーによった。

3. 結果と考察

2003年3月から2004年2月まで観測した大気中の ^{214}Pb 濃度の季節変動をFig.1に示す。川崎市で観測された大気中 ^{214}Pb の月平均濃度は $1.3\sim 4.1\text{ Bq/m}^3$ で、冬季に高濃度を示す一山型の季節変動であった。気象データと比較した結果、降雨による濃度減少、風速の上昇に対する濃度の低下傾向や風向依存性が観測された。

大気中の ^{214}Pb と ^{212}Pb の濃度は類似した変動を示した。それぞれの親核種を考慮すると、 $^{222}\text{Rn}-^{214}\text{Pb}$ の組み合わせで、全体としての半減期は ^{222}Rn の3.8日に、 $^{220}\text{Rn}-^{212}\text{Pb}$ では ^{212}Pb の0.44日となり、共に半減期が日のオーダーであるため、類似した濃度変動が見られたと考えられる。

参考文献

- 1) Porstendörfer, J., Butterweck, G. and Reineking, A., *Atmos. Environ.*, **25A**, 709-713 (1991)
- 2) Sheets, R. W. and Lawrence, A. E., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**, 761-767 (1999)
- 3) 山下 彩ら, *Proceedings of the Fourth Workshop on Environmental Radioactivity*, 71-77 (2003)
Variation in the atmospheric concentrations of ^{214}Pb at Kawasaki, Japan
KOIKE, Y., MATSUZAWA, N., SATO, J.

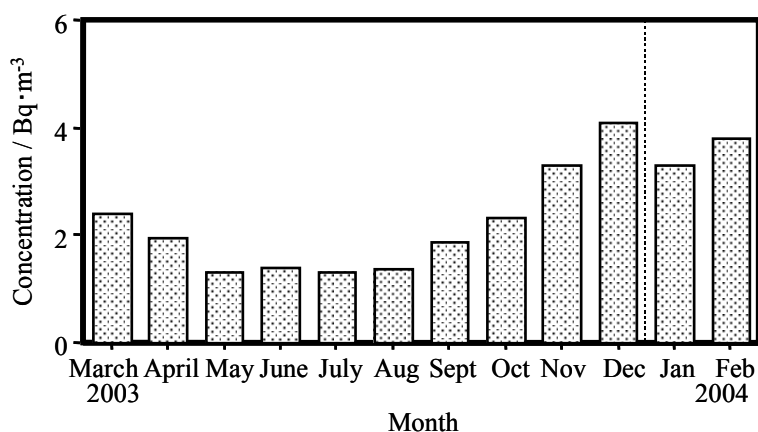


Fig. 1 Monthly average of every four hours concentrations of atmospheric ^{214}Pb at Kawasaki from March 2003 to February 2004.

○長田直之¹, 伴野精作¹, 沖雄一², 山崎敬三², 柴田誠一²
 (京大院工¹, 京大原子炉²)

<はじめに> 加速器の運転に伴い発生する放射線により、空気中に放射性ナノ粒子(エアロゾル)が生成することが知られている。従来この放射性ナノ粒子の粒径分布測定は拡散バッテリー法やインパクター法を用いて行われてきた。しかし生成直後の放射性ナノ粒子径は非常に小さく(数~数十 nm 程度)、成長により変化する。インパクター法では約 40 nm 以下の粒径は測定できず、拡散バッテリー法は微小粒子の測定が可能であるものの測定に長時間を要し経時変化の測定は困難であった。そこで本研究では迅速に加速器由来の放射性ナノ粒子の粒径測定を行うために、拡散バッテリー法を改良した Graded Screen Array(以下 GSA)を用いた放射性ナノ粒子の測定法の開発の検討を行ったので報告する。

<測定原理> GSA はワイヤー密度の異なる金属ワイヤスクリーン (以下メッシュ) を数枚組み合わせたもので、試料を含む気体はそのメッシュを通るように作られている (図 1)。メッシュに放射性ナノ粒子を含んだ気体を通すとその粒子の一部が捕集される。メッシュを透過する割合は粒径に依存し、メッシュのワイヤー密度、ワイヤーの太さや編み方、および気体の流速などから計算できる。逆にこの透過率を測定することにより、粒径の情報を得ることができる。その捕集機構は粒径が約 200nm 以下では主に拡散により支配され、粒径の小さな粒子の方が捕集されやすい。従来の拡散バッテリー法では同一のメッシュを複数枚重ね合わせて用い、メッシュを通り抜けた放射性ナノ粒子をフィルターに捕集して、メッシュ無しの場合と比較して透過率を求め、メッシュ枚数を変えて測定し解析を行う。それに対し GSA 法では一般にメッシュに捕集された放射性ナノ粒子の放射能を計測し、ワイヤー密度の違うメッシュの透過率からエアロゾルの粒径分布を解析して求める。拡散バッテリー法では多数のメッシュを用いることから装置が大きくなり、一般に測定に長時間を要する欠点があるが、GSA 法では小型の装置を設計でき、短時間で測定することができる。

<条件の検討と考察>

生成直後の加速器由来放射性ナノ粒子を測定するにあたり、正確に粒径分布を測定するためにより多くの放射能を集めることが必要

である。その測定条件として GSA の段数や気体の流速、使用するメッシュのワイヤー密度などについて最適値を検討した。また生成源に近いところで捕集することが求められるが、GSA は小型の装置を設計でき、サンプリングユニットを加速器室内に設置しビームライン近傍で捕集し回収・測定することができる。その場合の捕集量と測定できる粒径範囲、誤差等について検討した。

実際に加速器エアロゾルを試作した 4 段メッシュの GSA により測定し (表 1)、解析した一例を示す。測定は京都大学原子炉実験所の電子線型加速器で行った。解析はナノ粒子が対数正規分布を持つと仮定して行い、予備的な結果ではあるが求めた幾何中央径は約 32nm、幾何標準偏差は約 2.8 となった。メッシュのワイヤー密度などを適切に選べばより分解能が高くなる可能性がある。

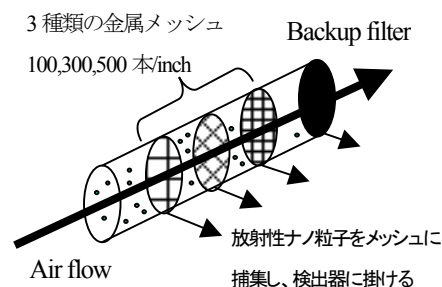


図 1 3 段メッシュ GSA の構造例

表 1 GSA を構成するメッシュ毎の放射性ナノ粒子の透過率

mesh	捕集された ¹³ N 放射能 (cps)	透過率
100	4.74	0.865
200	3.77	0.876
300	3.53	0.867
500	5.41	0.766
filter	17.7	

Development of a graded screen array for measuring size distribution of radioactive nano-particles

OSADA, N., BANNO, S., OKI, Y., YAMASAKI, K., SHIBATA, S.

紙類に含まれる放射能 (V)

(東大理) 小橋 浅哉

[はじめに] 紙類は、多量に生産・消費され、廃棄・リサイクルされているため、環境における放射線・放射能の増減をもたらす原因の一つとなっていると考えられる。わが国では、廃棄された紙類は、ほとんどが可燃物として焼却処分され、その結果生じた焼却灰は、大部分最終処分場に埋め立てられている。本研究では、雑誌等の紙類試料について焼却灰に含まれる放射性核種の濃度を求め、その濃度レベルについて考察したので報告する。

[実験] 試料は、1999年または2000年にわが国で発行または販売された雑誌等であり、それらに含まれる放射性核種の濃度については、前報^{1,2)}において報告済みである。灰化用試料は、各紙類試料を厚み方向に数箇所打ち抜くことにより採取した。900°Cで灰化し、灰分含有率を求めた。今回求めた灰分含有率とすでに得られている紙類試料の放射性核種の濃度から、紙類試料の焼却灰に含まれる放射性核種の濃度を計算した。

[結果と考察] 図1に、紙類試料の焼却灰に含まれる天然放射性核種²²⁶Ra、²²⁸Th及び⁴⁰Kの濃度計算結果を示す。図1を見ると、試料の種類により、かなりの濃度の違いがあることに気付く。全34試料の²²⁶Ra、²²⁸Th及び⁴⁰K濃度の平均値は、それぞれ27、75及び75 Bq/kgである。これらの値を地殻及び花崗岩における平均的濃度と比較すると、²²⁶Raについては地殻と花崗岩の中間的な値、²²⁸Thについては花崗岩並みの値、⁴⁰Kについては地殻の数分の1で、花崗岩の約1割の値となっている。建築材料等からのガンマ線による被ばくが容認できるかを判断するための値であるラジウム当量を、今回の紙類試料の焼却灰の²²⁶Ra、²²⁸Th及び⁴⁰Kの平均濃度に基づいて計算すると、129 Bq/kgとなる。

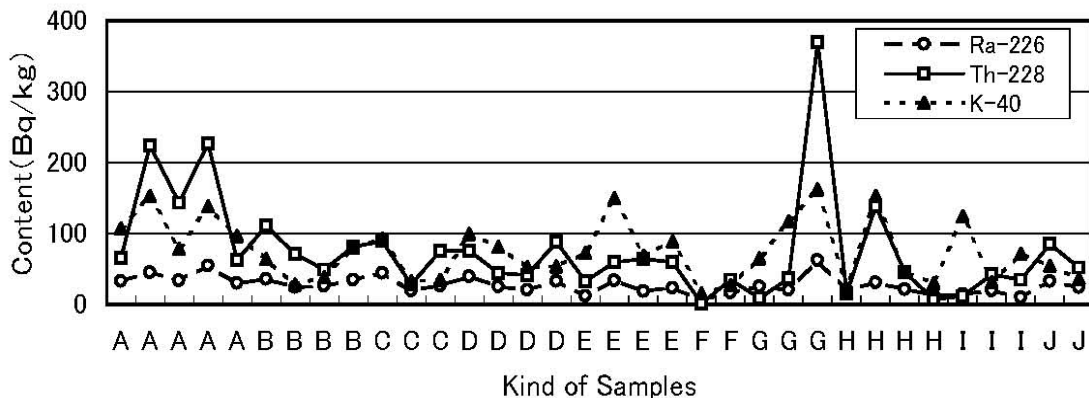


図1 紙類試料の焼却灰に含まれる天然放射性核種の濃度
試料の種類は、次の通りである。A 文庫本、B 写真週刊誌、C カラー雑誌、D 総合週刊誌、E 漫画週刊誌、F 印刷用紙、G コピー用紙、H ノートブック、I 新聞、J 折込広告

- 1) 小橋浅哉, 第48回放射化学討論会 (2004)、RADIOISOTOPES, 54, 427-435 (2005)
- 2) 小橋浅哉, 第49回放射化学討論会 (2005)

Radioactivity content of papers (V)

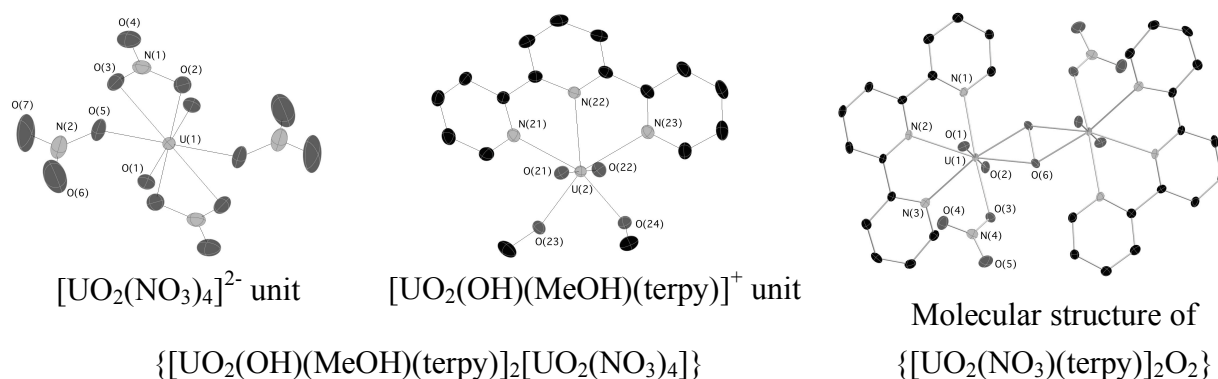
KOBASHI, A.

【緒言】ウラニル(VI)イオン UO_2^{2+} に窒素が配位した錯体の報告例は少ないが、これ迄に報告されているウラニル(VI)に窒素が配位した錯体は、 $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]^1$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bpy})]^2$, $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{terpy})]^3$ 等がある。本研究では、ウラニル(VI)に窒素が配位した時の影響を調べる為、三座の窒素系配位子である terpy (terpy = $\alpha, \alpha', \alpha''$ -ターピリジン) が配位した 2 つの錯体 $\{[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{MeOH})(\text{terpy})]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]\}$ と $\{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_2\text{O}_2\}$ の合成と単結晶 X 線構造解析を行った。

【合成】 terpy 0.12 g (0.50 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に、硝酸ウラニル(VI)六水和物 0.25g (0.50 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を混ぜ、そのまま 24 時間静置させると黄色結晶の $\{[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{MeOH})(\text{terpy})]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]\}$ が得られ、2 ヶ月以上静置させると橙色結晶 $\{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_2\text{O}_2\}$ が得られた。

【結果】 $\{[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{MeOH})(\text{terpy})]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]\}$ では、 $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{MeOH})(\text{terpy})]^+$ と $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ の 2 種類の U(VI) があり、前者は、ウラニル(VI)のエクアトリアル平面に、terpy の 3 つの窒素と、disorder していて判別できないが MeOH と水酸化物イオンの酸素が 1 つずつ配位したと思われる、やや歪んだ五方両錐形 7 配位で、後者は、ウラニル(VI)のエクアトリアル平面に、2 つの単座の硝酸イオンと、2 つのキレート配位した硝酸イオンがトランス的に配位した六方両錐形 8 配位であった。

$\{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_2\text{O}_2\}$ は、ウラニル(VI)のエクアトリアル平面に、terpy の 3 つの窒素と、単座の硝酸イオン 1 つと、そしてパーオキシドの 2 つの酸素が配位した、やや歪んだ六方両錐形 8 配位錯体であった。また、パーオキシドは、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{terpy})]$ フラグメントの間を架橋していた。



- 1) N. W. Alcock, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 679-681(1984).
- 2) N. W. Alcock, et al., *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 279-282(1984).
- 3) J. Berthet, et al., *Dalton Trans.*, 2814-2821(2004).

Synthesis and crystal structures of the uranyl(VI) complexes coordinated by terpyridine
KAWASAKI T., KITAZAWA T.

4-置換ピリジンを含むアセチルアセトナトウラニル(VI)錯体 UO₂(acac)₂(R-py)の結晶構造

(東邦大理) ○高橋正, 駒木根潤, 竹田満洲雄, 北澤孝史

我々はアクチノイド化合物における結合に興味を持ち, 種々のネプツニル(VI)化合物の ²³⁷Np メスバウアースペクトルを測定してきている. ピリジンやビピリジルを配位した錯体のスペクトルから, 窒素原子のほうが酸素原子よりも電子を多く供与し, 電子はネプツニル(VI)の 5f 軌道に収容されていることが示唆された. そこでピリジン環状に置換基を導入したときにどの程度, 電子状態が影響を受けるかを調べる目的で, [UO₂(acac)₂(R-py)] (R = H, CH₃, OCH₃, ^tBu, N(CH₃)₂, CN) を合成し, その結晶構造解析を行なった. ウラニル(VI)を用いているのは, ネプツニル(VI)とは同形の結晶を作ることがよく知られていて, 実験上の制約が少ないからである. 今回はこのウラニル(VI)錯体の結晶構造について報告する.

[実験] 錯体の合成: 硝酸ウラニル(VI)六水和物 0.5 mmol を MeOH 10 mL に溶解し, 4-置換ピリジン 2.5 mmol とアセチルアセトン 2.5 mmol の MeOH 溶液 10 mL を加えた. 溶液を室温で放置し MeOH を蒸発させて, オレンジ色の結晶を得た. 得られた錯体は, 元素分析, ¹H NMR, FAB-MS で同定した.

結晶構造解析: CCD 検出器付き X 線回折系 SMART APEX (Burker 社) を用いて室温で回折データを測定した. データの処理と解析は常法により行ない, 水素原子以外の原子について異方性温度因子を適用して精密化を行なった.

[結果と考察] 錯体はいずれも五方両錐型の分子構造を取り, エクアトリアル面に 2 分子の acac⁻と 4-R-py が配位している. エクアトリアル面の平面性はどの錯体でも高く, ウラン原子は平面上に位置している. 予想されるようにピリジン環上の置換基によって U-N 距離は変化しており, 電子吸引性の CN が結合すると長くなり (2.668 Å), 電子供与性の N(CH₃)₂ が結合すると短くなる (2.603 Å).

U-N 結合の変化は, ウラニルの U=O 距離や acac との U-O 距離にも影響を与えている. 図 1 に示すように, パッキングの効果があるらしく単純には変化していないが, U-N が短くなると U=O, U-O とともに長くなる傾向がある. 面白いことに変化の程度は, ウラニルの U=O の方が大きい. また U-N が短くなると, 二つの acac 配位子のうちピリジン側にある酸素原子がウラン原子を挟む角 (O(acaac)-U-O(acac')) が広がっている. またエクアトリアル面とピリジン環がつくる二面体角は, R = CN の 37.8°から N(CH₃)₂ の 56.1°の間で変化している. U-N が短くなって, 接近すると, py 環と acac 分子間の反発を和らげるために, py 環が立つようになっていると考えられる.

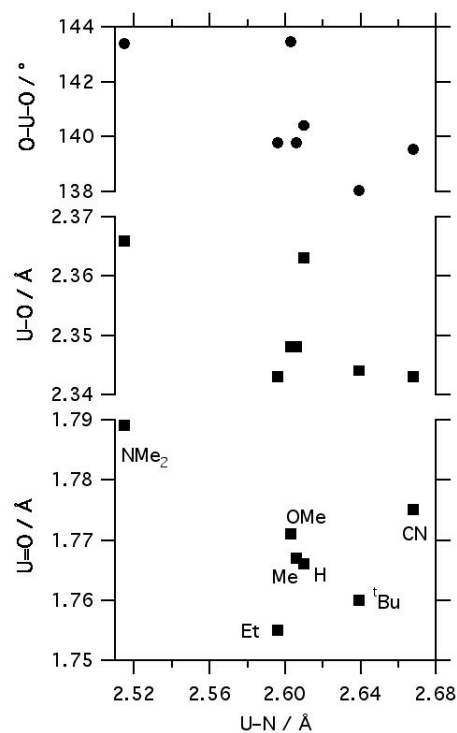


Fig. 1 Relation between U-N bond lengths and U=O and U-O(acac) bond lengths and O-U-O angles in [UO₂(acac)₂(4-R-py)]

Crystal structures of [UO₂(acac)₂(4-R-py)] (R = H, Me, Et, ^tBu, OMe, NMe₂)
TAKAHASHI, M., KOMAGINE, J., TAKEDA, M., KITAZAWA, T.

(静岡大放射研、東北大金研¹、信州大理²)○加藤順也、矢永誠人、佐藤伊佐務¹、中村俊夫²、菅沼英夫

【緒言】 使用済み核燃料からウランとプルトニウムを回収した残りの高レベル放射性廃棄物(HLW)中には、半減期が数十年以下のランタノイド(Ln(III))と半減期が数千年を持つものも含むマイナーアクチノイド(MA(III))が含まれている。HLW から MA(III)のみを分離し、それを核反応により短寿命核種へと変換することができれば HLW の保管期間を短縮できる。しかし、Ln(III)と MA(III)の化学的性質が極似しているため両イオンの分離は容易でない。

本研究では、軟らかい硫黄を機能性部位に持つ自己組織化単分子膜(SAMs)上への、Ln(III)の Eu(III)と MA(III)の Am(III)の吸着に相違を生じる化学環境を調べる研究を行った。

【実験】 SiO₂ 粒子(粒子径 1~5 μm)上に 3メルカプトプロピルトリメソキシシラン(3-MPTS)SAMs を作成した。それに対する Eu(III)と Am(III)の吸着実験を以下の手順で行った。

作成した SAMs をトレーサー量の ^{152,154}Eu(III)および ²⁴¹Am(III)を含む 298 K の 0.01 M 硝酸ナトリウム水溶液中に浸漬させ、5 分間振とう後、3-MPTS SAMs をろ過し、その溶液と SAMs の放射エネルギーを NaI(Tl)固体シンチレーションカウンタを用いて測定し吸着量を測定した。

【結果と考察】 Eu(III)と Am(III)の吸着は、両イオンで 4 < pH の範囲においてほぼ 100%吸着が見られ、pH < 4 の範囲では Am(III)の方が Eu(III)よりも、より膜に吸着されやすいことがわかった。これは Eu(III)と Am(III)の化学的性質の僅かな軟らかさの違いによるものと思われる。

さらに、溶液中の硝酸ナトリウム濃度を变化させた実験を行った。硝酸イオンとナトリウムイオン濃度の上昇に伴って吸着量の減少がみられた。これは (1) 3-MPTS SAMs 膜とナトリウムイオンとの反応と (2) Am(III)および Eu(III)と硝酸イオンとの反応により、Am(III)および Eu(III)の膜への吸着が阻害されたためと考えられる。

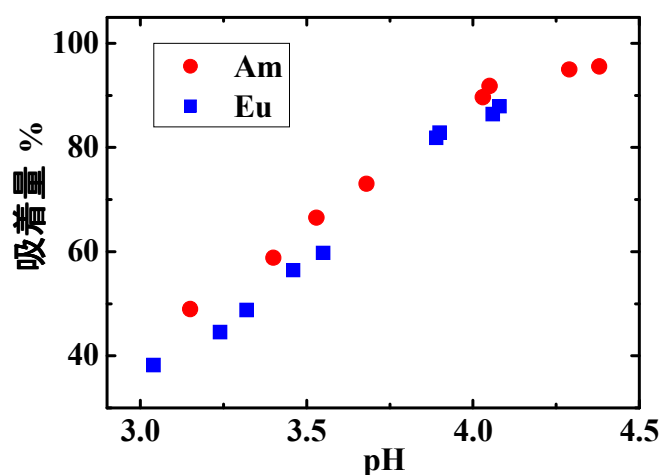


図 1 pH に対する吸着量の変化

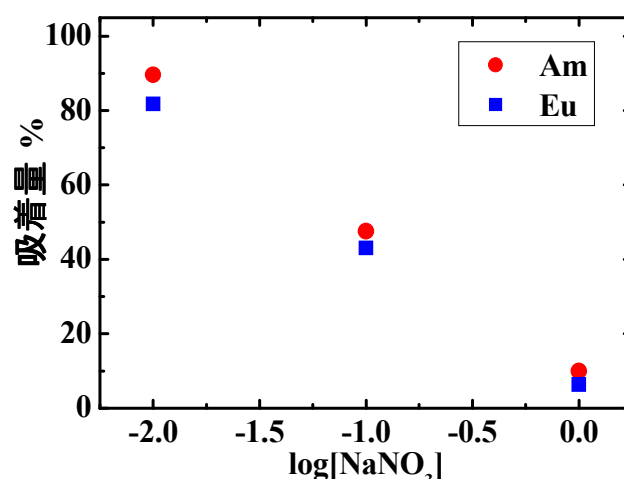


図 2 硝酸ナトリウムイオン濃度変化に対する吸着量の変化

Study on the separation of Am(III) from Eu(III) using self assembled monolayers

KATO, J., YAMAGA, M., SATOH, I., NAKAMURA, T., SUGANUMA, H.

【背景】 化学挙動が酷似している 3 価ランタノイドとアクチノイドイオンの分離を目的とし、分離に有効であると考えられる軟らかい硫黄を配位原子とする抽出剤による溶媒抽出の研究を行った。これまで、4 員環を形成すると考えられる硫黄配位型の酸性キレート抽出剤であるジチオカーバメイトやイミダゾルジチオカルボン酸を用いた溶媒抽出により Am(III) に対し高い選択性があることを見出した。しかし、金属 - 配位子間の相互作用は不明な点が多い。そのため、金属と配位子間の相互作用を比較するため、さまざまな配位構造を取りうると考えられる硫黄配位型配位子を用いて溶媒抽出を行い、その抽出能と分離能を比較した。

【実験】 Fig1 に示した 6 種類の硫黄配位型配位子 (toluen-3,4dithiol(TDT), 4,4'-diphenyltetraathiafulvalene(DPTTF), 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane(18-ane-S6), 5,5'-dihexyl-2,2'-bithiophene(DHBT), 2,2':5',2''-terthiophene(TT), 2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl) thiophene(BTBBT)) を用い、以下の操作に従って溶媒抽出を行った。水相に 0.10 mol/dm³ の硝酸ナトリウム水溶液を用い、有機相に抽出剤をさまざまな濃度に調整した 1,2-ジクロロエタンあるいはニトロベンゼン溶液を用いた。また、中性の抽出剤単独での抽出能が低い場合は、疎水性の陰イオンである sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) を共抽出剤として有機相に加え抽出を行った。両相を同量バイアルに取り、^{152,154}Eu あるいは ²⁴¹Am を含む 0.10 mol/dm³ の過塩素酸水溶液を 1.0 μl 加え恒温で 1 時間浸とうした。両相を同量分取した後、放射能を NaI(Tl)シンチレーションカウンタを用いて測定し分配比を算出した。

【結果・考察】 中性の硫黄配位型抽出剤のみを用いた溶媒抽出において Eu(III)と Am(III)は 4<pH<7 の範囲で抽出された。しかし、ジチオカーバメイトやイミダゾルジチオカルボン酸に見られた Am(III)に対する高い選択性はどの配位子においても見られなかった。また TFPB を用いることにより抽出能は増加したが、これまで報告されているような Am(III)に対する選択性の変化は見られなかった。

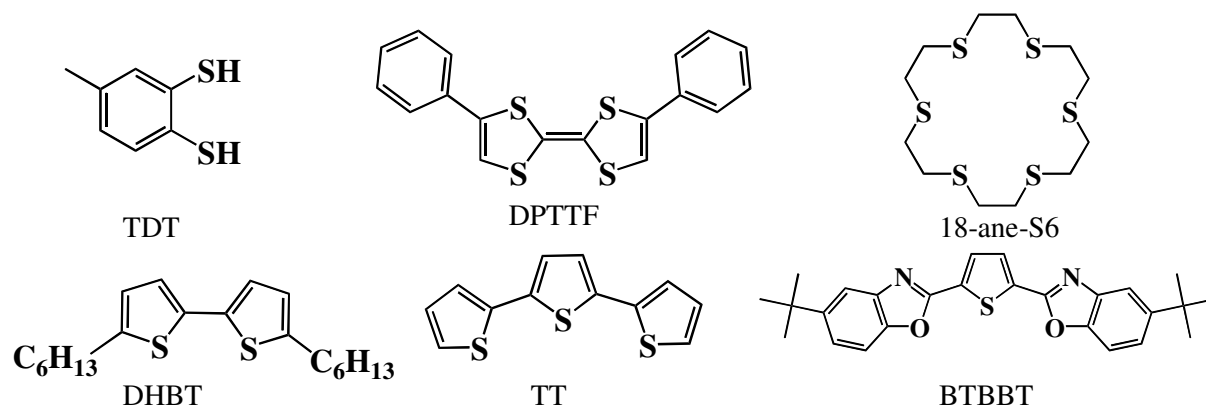


Fig. 1 用いた硫黄配位型配位子

Solvent extraction of Eu(III) and Am(III) using sulfur-coordination ligands.

MIYASHITA, S., SATOH, I., YANAGA, M., OKUNO, K., SUGANUMA, H.

(原子力機構・²熊本大) ○北辻章浩¹、木村貴海¹、木原壯林²

緒言 核分裂生成物のうちTcは硝酸溶液中で7価(TcO₄⁻)が最も安定であり、再処理工程や高レベル廃棄物処理においてアクチノイドやその他の核分裂生成物の対イオンとして振舞うため、挙動制御の困難な元素であると認識されている。しかし、抽出剤との直接の錯生成が非常に小さいアニオンのイオン分配は、水相/有機相間のイオンの標準移動ギブズエネルギー(Δ*G*_{tr}^o)と、(主に)有機相中でのイオン対生成などによって決まるため、これらの基礎物性値を精度良く得られれば、挙動予測も可能となる。これまでにTcについて、この様な抽出挙動の理解に必要な基礎物性はほとんど研究されていない。本研究では、種々の有機溶媒相と水相間のTcO₄⁻の抽出分配を調べ、TcO₄⁻の水/有機溶媒間のΔ*G*_{tr}^oの決定を試みた。

実験 ⁹⁹TcO₄⁻溶液を1M HNO₃で希釈してストック溶液とした。Δ*G*_{tr}^o決定のための基準イオンにはNO₃⁻を選択した。H⁺, NO₃⁻, TcO₄⁻イオンを含む水相5mlとtetrabutylammonium (TBuA⁺), NO₃⁻イオンを含む有機相5mlをバイアル瓶にとり30分間振とうしてイオン平衡に達した後、両相を遠心分離した。TcO₄⁻の分配比は、両相を液体シンチレーション計数法による放射能測定して求めた。NO₃⁻の分配比を決定するために、有機相中のNO₃⁻を1M HClO₄水溶液により逆抽出した後、水相および逆抽出水相を紫外可視光吸収分光測定し両相のNO₃⁻濃度を求めた。

結果・考察 図1は、水相/1,2-ジクロロエタン(DCE)相間のTcO₄⁻およびNO₃⁻の分配比(*D*)を、横軸に有機相に含まれるTBuANO₃の初期濃度を、縦軸に両イオンの分配比をとって示したものである。NO₃⁻の分配比が増すにつれTcO₄⁻の分配比も増加すること、両イオンのlog *D*の差は3.47±0.14とほぼ一定になることが分かる。界面イオン移動平衡状態での界面電位差を*E*、イオンの標準移動電位を*E*^o、活量係数をγとすると、ネルンスト式より両イオンの濃度(*c*)比の間には次の式が成り立つ。

$$E = E_{\text{NO}_3^-}^{\text{o}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{NO}_3^-, \text{org}} c_{\text{NO}_3^-, \text{org}}}{\gamma_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}} = E_{\text{TcO}_4^-}^{\text{o}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{TcO}_4^-, \text{org}} c_{\text{TcO}_4^-, \text{org}}}{\gamma_{\text{TcO}_4^-, \text{aq}} c_{\text{TcO}_4^-, \text{aq}}}$$

$$\text{よって } \Delta G_{\text{TcO}_4^-}^{\text{o}} = FE_{\text{TcO}_4^-}^{\text{o}} = \Delta G_{\text{NO}_3^-}^{\text{o}} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{NO}_3^-, \text{org}} \gamma_{\text{TcO}_4^-, \text{aq}} D_{\text{NO}_3^-}}{\gamma_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \gamma_{\text{TcO}_4^-, \text{org}} D_{\text{TcO}_4^-}}$$

水/DCE界面でのNO₃⁻のΔ*G*_{tr}^oは33.9 kJ/mol [1]と報告されているので、TcO₄⁻のΔ*G*_{tr}^oを14kJ/molと決定できた。これは同じ構造で少し小さなイオンサイズのClO₄⁻(Δ*G*_{tr}^o=16kJ/mol)に比べてわずかに小さい値である。その他の溶媒と水界面でのΔ*G*_{tr}^oについても併せて報告する。

[1]J. Czapkiewicz, B. Czapkiewicz-Tutaj, J. Chem. Soc. Faraday Trans. a, 76(1980)1663.

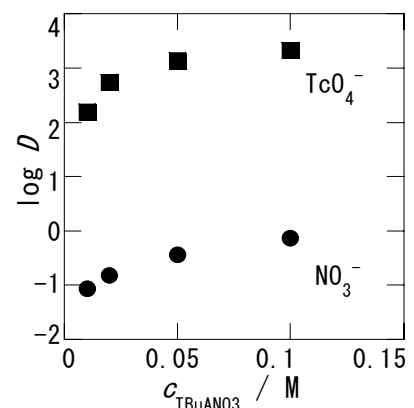


図1 TcO₄⁻およびNO₃⁻の水相/DCE相間の分配比
水相: 0.1M HNO₃+2×10⁻⁵M HTcO₄
有機相: 0.01-0.1M TBuANO₃

Determination of standard transfer energy of TcO₄⁻ ion between aqueous and organic solution phases

KITATSUJI, Y., KIMURA, T., KIHARA, S.

(東工大・原子炉研) ○野上雅伸、池田泰久

【序論】 我々はこれまで、硝酸溶液中で UO_2^{2+} に選択性を有する樹脂の開発を目的として、各種モノアミド樹脂の合成、及び天然に存在する金属イオンの吸着挙動の検討を行ってきた[1,2]。他方、溶媒抽出において、モノアミドは一般に硝酸溶液から Pu(IV) も抽出することが知られており、三次元コンホメーションの観点から、樹脂状モノアミドへの Pu(IV) の吸着挙動に関し興味を持たれる。本報告では、Pu(IV) の模擬イオンとして U(IV) を用い、各種モノアミド樹脂の吸着挙動について検討した。

【実験】 U(IV) は、0.15M U(VI), 0.15M N_2H_4 , 3M HNO_3 を含む溶液を電解還元（作用極：多孔性炭素電極、-0.5V vs. Ag/AgCl）することにより得た。これを適宜希釈し、10mM U(IV), 0.2 ~ 9M HNO_3 の溶液を調製した。モノアミド樹脂として、既報[1,2] の多孔性シリカ担持型を用い、これらの U(IV) に対する吸着挙動はバッチ法 ($2.5\text{cm}^3/0.25\text{g-wet}$, 25°C , 1h) にて検討し、分配比 K_d で評価した（樹脂重量にはシリカ分を含まず）。

【結果及び考察】 代表的な樹脂の K_d の U(IV) 吸着における硝酸濃度依存性を、U(VI) に対する結果と併せて Fig. 1 に示す。ピロリドン系樹脂の Silica-VP(1) の U(IV) に対する吸着挙動は、U(VI) に対する場合と比較して硝酸濃度依存性が大きい。一方、アクリル系樹脂の Silica-DMAA(1) では、硝酸濃度 6M 付近以下では U(IV) がほぼ吸着せず、U(VI) に対する選択性が高いと言える。今後 Pu(IV) を用いた試験を実施し、比較検討を行いたい。

【参考文献】 1. M. Nogami, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, No.1, 37-41 (2007)
2. M. Nogami, et al., *Prog. Nucl. Energy*, in press

【謝辞】 本報告におけるデータ取得に関し、東工大・原子炉研の杉山雄一博士に感謝致します。

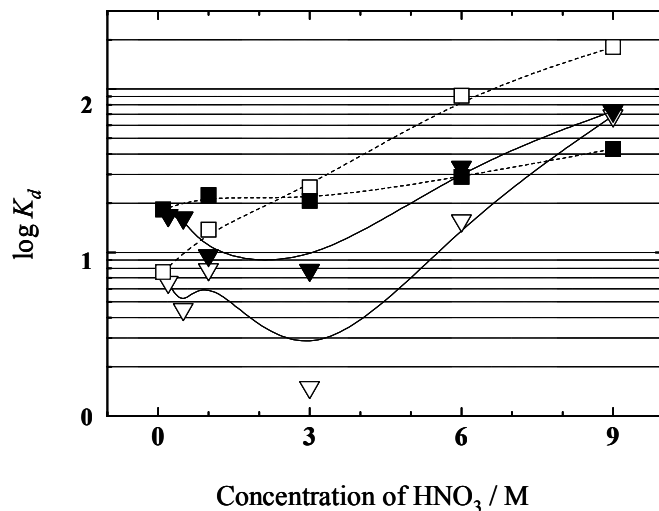


Fig. 1 Adsorption of U(IV) onto monoamide resins from HNO_3 solutions;
 ▼ Silica-VP(1) (U(IV)), ■ Silica-VP(1) (U(VI)),
 ▽ Silica-DMAA(1) (U(IV)), □ Silica-DMAA(1) (U(VI))

A study on adsorptivity of U(IV) onto monoamide resins
 NOGAMI, M., IKEDA, Y.

1. 緒言 ^{79}Se は長半減期の核分裂生成物であり、放射性廃棄物を処分する際の安全評価を行う上で重要になると考えられる核種である。しかし ^{79}Se は軟 β 線のみを放出する難測定核種であり、実際に放射性廃棄物を分析した報告例は極めて少ない。そこで本報告では、放射性廃棄物を対象として開発した簡易な ^{79}Se 分析法の適用性を、原子力機構の再処理試験施設から発生した放射性廃液を用いて調べた。 ^{79}Se の半減期については、これまで $6.5 \times 10^4 \text{y}$ が広く用いられてきたが、最近の研究では、 $2.80 \times 10^5 \text{y}$ ^[1] や $3.77 \times 10^5 \text{y}$ ^[2] などの値が報告されており、もし半減期が変更されれば、処分システムの性能評価等に影響を与える可能性がある。そこで ^{79}Se の分析と同時に ^{99}Tc の分析を行い、 ^{79}Se と ^{99}Tc の核分裂収率から ^{79}Se の半減期についても考察を行った。

2. 実験 再処理試験施設から発生した放射性濃縮廃液 0.5 ml を採取し試料溶液とした。この溶液に Se 担体 20 mg と硝酸を加え、加熱することによりスラッジ等を溶解し、図 1 に示すフローに従って ^{79}Se の分析を行った。同じ試料溶液に対して、 ^{99}Tc の分析を以下の手順で行った。①試料溶液の前処理、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ トレーサーの添加、②Tc を還元し Fe と共沈、③Tc を酸化し Fe と分離、④TEVA レジンによる Tc の分離、⑤Tc の電着。回収した Se 沈澱及び Tc 電着線源は、 β 線スペクトロメータ及び高純度 Ge 検出器により、 ^{79}Se 及び ^{99}Tc の β 測定において妨害となる核種の有無を確認した。 ^{79}Se は標準溶液として入手することが困難であるため、 ^{14}C の標準溶液を用いて比較用標準測定試料を調製し、液体シンチレーションカウンターにより定量を行った。

3. 結果と考察 図 1 に示すフローにより回収した Se 沈澱に、 β 測定において妨害となる核種は検出されず、比較的簡易に実放射性廃液試料に対して放射化学的純度の高い Se フラクションを得ることができた。放射化学分析により求めた ^{79}Se 及び ^{99}Tc の放射能から、これら核種の原子数を算出し、その比を求めた。 ^{99}Tc の半減期は、 $2.11 \times 10^5 \text{y}$ とし、 ^{79}Se は $2.80 \times 10^5 \text{y}$ と $3.77 \times 10^5 \text{y}$ の場合を求めた。また ORIGEN2 により、再処理試験施設で処理された使用済燃料中の ^{99}Tc と ^{79}Se の原子数の比を求めた。これらの結果を表 1 に示す。 ^{79}Se の半減期を $2.80 \times 10^5 \text{y}$ とした場合、放射化学分析の結果と、ORIGEN2 による計算結果が比較的良く一致した。

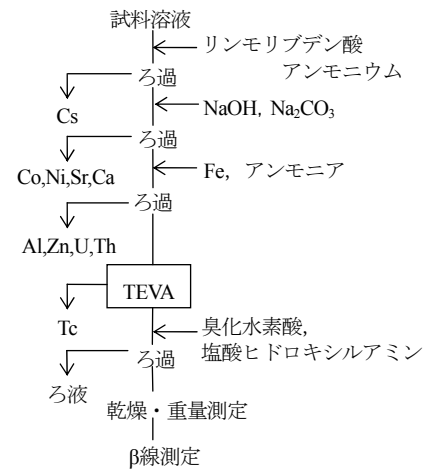


図 1 Se 分離フロー

表 1 放射化学分析及び計算により求めた $^{99}\text{Tc}/^{79}\text{Se}$ 原子数比

	放射化学分析		ORIGEN2
半減期(y)	2.80×10^5	3.77×10^5	—
$^{99}\text{Tc}/^{79}\text{Se}$ 原子数比	104 ± 18	77 ± 14	113

[1] Ming He, et al., Nucl. Instrum. Methods B, **194**, 393 (2002).[2] Philippe Bienvenu, et al., Appl. Radiat. Isot. **65**, 355 (2007).

(日本原子力機構) ○鈴木義規, 南川卓也, 大貫敏彦

緒言 放射性廃棄物の地層処分において, アクチノイドの環境挙動を精度よく予測するためには, それらの酸化還元挙動を明らかにする必要がある. アクチノイドの酸化還元挙動は, 有機酸との錯形成により影響を受ける. これまでに有機酸存在下におけるウランの酸化還元挙動について報告した^{1,2)}. 本研究では, Pu(IV)/Pu(III)の模擬としてCe(IV)/Ce(III)を用い, nitrilotriacetic acid (NTA)およびdesferrioxamine B (DFO)の存在下におけるCe(IV)/Ce(III)の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー(CV)およびカラム電極電解法(CE)により調べた.

実験 CV測定では, 作用電極にグラッシーカーボン(GC), 対極に白金線, 参照電極に飽和KCl銀-塩化銀電極を用いた. 溶液のpHを2-7, NTA濃度を0.005-0.2 Mの間で変化させ, Ce-NTA錯体のサイクリックボルタモグラムを測定した. 支持電解質には0.1または1 M Na(NO₃)を用いた. CE測定では, 作用電極にGC繊維, 対極に白金網を用いた. pH 7-12におけるCe-DFO錯体のクーロポテンショグラムを, 試料流速 1.5 ml min⁻¹, スキャン速度 0.5 mV s⁻¹で測定した. Ce(III)-DFO錯体の化学種分析のため, 0.2 mM Ce(NO₃)₃, 0.2 mM DFOおよび0.1 M NaClを含む水溶液の電位差滴定をおこなった.

結果と考察 2 mM Ce³⁺, 0.05 M NTA, 1 M NaNO₃を含むpH 6.0の水溶液のCV測定では, 可逆な一電子移動が+0.51 Vに観測された. この酸化還元電位(E_{NTA})は, Ce(IV)/Ce(III)の標準酸化還元電位+1.4 V (vs. Ag/AgCl)に比べて低く, NTAとの錯形成により, Ce(III)に比べてCe(IV)がより安定化されたことを反映している. E_{NTA} はpH 3.5-7で一定であった. また, NTA濃度0.002-0.5 Mの間で E_{NTA} は一定であった. これらの結果は, 上記溶液条件では, Ce-NTA錯体の酸化還元に伴って, H⁺およびおNTAの解離・結合が起きていないことを示している. 熱力学定数から求めたpH 3.5以上におけるCe(III)-NTA錯体の主な化学種はCe^{III}(nta)₂³⁻ (H₃nta: NTA)であるため, 同pH領域のCe-NTA錯体の酸化還元反応は, Ce^{IV}(nta)₂²⁺ + e⁻ ↔ Ce^{III}(nta)₂³⁻であることがわかった. 0.5 mM Ce³⁺, 1 mM DFO, 0.1 M NaNO₃を含むpH 7.3の水溶液のCE測定では, -0.055 Vに一電子の酸化還元波が観測された. この酸化還元電位(E_{DFO})はpHが7.3から10.6に増加するにしたがって負側にシフトし, 10.6では-0.127 Vであった. pH 10.6-12では一定であった. これらの結果は, pH 7.3-10.6ではCeの酸化還元に伴ってプロトンの解離・結合が起き, pH 10.6-12ではそれが起きないことを示唆している. 電位差滴定によるCe(III)-DFO錯体の分析から, pH 6.7-10.8, 10.8-12における主な錯体化学種は, それぞれCe^{III}(Hdfo)⁺およびCe^{III}(dfo)⁰ (H₃dfo: DFO)であることがわかった. したがって, Ce-DFO錯体の酸化還元反応は, Ce^{IV}(dfo)⁺ + H⁺ + e⁻ ↔ Ce^{III}(Hdfo)⁺ (pH 6.7-10.8), Ce^{IV}(dfo)⁺ + e⁻ ↔ Ce^{III}(dfo)⁰ (pH 10.8-12)であることがわかった.

1) Y. Suzuki *et al.*, *Radiochim. Acta*, **94**, 579 (2006). 2) Y. Suzuki *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.* (in press).

Redox behavior of Ce(IV)/Ce(III) in the presence of organic acids

SUZUKI, Y., NANKAWA, T., OHNUKI, T.

蝦夷錦^{えぞにしき}とは、金銀糸・色系によって龍や牡丹などの文様が織り出された絹織物であり、元々は中国の江南地方で作製されたものである。これが、北京からアムール川を下り、間宮海峡を越えサハリンに渡り、南下して北海道に入り、さらには松前藩を介してのアイヌとの交易品「蝦夷錦」として日本にももたらされるに至った。この絹織物の伝来は、ナーナイ・オルチャ・ニヴフ・ウイльтаなどアムール川流域やサハリンの多くの北方先住民族が中国・アイヌと行なった交易活動^{山丹交易}によるところが大きく、中国からアムール川流域・サハリンを経由しての絹伝来の道は「北のシルクロード」ともよばれている。江戸幕府の「鎖国」政策下では、長崎を窓口にして中国・オランダとのみ対外交易が行なわれていたと捉えられることがあるが、その実態は、長崎の中国・オランダ以外にも、薩摩藩を介しての琉球、対馬藩を介しての朝鮮、松前藩を介してのアイヌといった交易の窓口と相手とがあった。こうした近世日本史における海禁政策の実態を解明する上でも、北のシルクロードは必須の研究課題なのである。北のシルクロードを支えた山丹交易は18世紀後半から19世紀初頭に全盛期を迎えるが、山丹交易につながる北方先住民族の中国との朝貢交易のはじまりは、さらに古くさかのぼる。古記録によると、その起源は元朝がアムール川・サハリンに進出した13世紀にもとめることができるのだが、北のシルクロードの主要な交易品であった蝦夷錦自体については、墨書などから清代のものとは判明しているものが数点確認されているのを除いては明確にされていない。そこで、山丹交易の実態解明の一助とすべく、現存する蝦夷錦について加速器質量分析法による¹⁴C年代測定を行ったのが本研究である。測定に供した試料は、北海道厚岸町池田美智子氏所蔵蝦夷錦打敷四点と、札幌市伊達東氏所蔵蝦夷錦、江差町教育委員会所蔵蝦夷錦袱紗、松前町法源寺所蔵蝦夷錦柱隠、松前町教育委員会所蔵蝦夷錦各一点である。各資料から20-80mgを採取し、温水中における超音波洗浄(30-40℃, 1h)、1.2N HClによる処理(60-70℃, 5h)を行った。蒸留水での洗浄後、乾燥させた試料をCuOにより酸化(850℃, 2h)し、H₂により還元(650℃, 6h, cat-Fe)することでグラファイトに調製した。¹⁴C年代測定にはオランダHVEE社製加速器質量分析計を用いた。測定誤差を±40[BP]以下に抑えるため、各資料3-6回の測定を行った。得られた¹⁴C年代は、INTCAL98によって暦年代に校正した。測定結果は、いずれの資料についても80~190[BP]の範囲にはいる¹⁴C年代を得た。これは校正年代にして17世紀半ばから20世紀半ばに相当する結果である。19世紀後半のロシアのアムール川下流域・サハリンへの進出にともない、山丹交易が消滅していったことと考え合わせると、これら蝦夷錦はいずれも清代に作製されたものであると結論付けることができる。特に、厚岸町の四点の蝦夷錦は道東に現存する唯一の資料であり、1874年には池田家にあったことが書き記されていたが、¹⁴C年代からその作製年代は17世紀後半以降の清代に求められることが示された。本研究では、¹⁴C年代測定法によって清代に作製された蝦夷錦の存在が確認されたわけだが、今後は、山丹交易の起源に迫るべく、清代以前に作製された可能性のある蝦夷錦についても測定を進めたいと考えている。

[序論]

大きな問題となっている地球温暖化を進行させないために、二酸化炭素を排出しない新エネルギーが求められている。その中でも水素は特に注目されており、様々な生成法が考えられている。そこで我々は放射線を用いて水を分解し水素を生成させる方法に注目した。原子力発電所から廃棄される、半減期の長い核種が含まれている放射性核廃棄物はその処理・管理に多大な労力がかかるが、この水素生成の方法が確立されれば、使用済み核燃料の有効活用が可能になると考えられる。

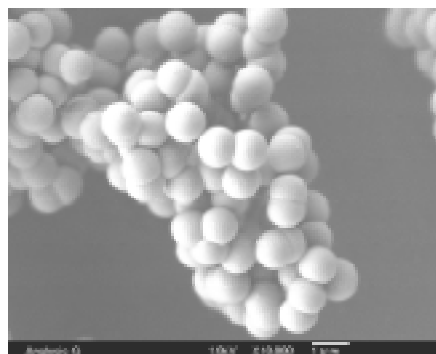
しかし純粋な水に放射線を照射しても、水素は効率よく生成しない。この要因は、水は放射線に対し比較的安定な物質とされており分解が効率よく進まないことや、分解されたラジカルやイオンが再結合し、水分子に戻ってしまうことが考えられる。そこで放射線分解を促進させる、もしくは初期生成種の再結合を抑制させる触媒が必要である。そこで放射線に耐えうる触媒として無機酸化物に注目した。無機触媒を用いることで、触媒表面に水分子が吸着し水分子の分解が促進されることや、反応が触媒表面で起こることによる再結合の抑制等が考えられる。そこで様々な種類の無機酸化物を用いて水の放射線分解を行った。さらに溶媒に様々な塩の水様液を用いることで、溶質が放射線分解に与える影響について実験した。

[実験]

容量 3ml のガラス製のバイアルに触媒・溶液を封入し、⁶⁰Co を線源として用いて約 20kGy 照射した。照射後ガスクロマトグラフで分離し、検量線法で感度補正して水素生成量を定量した。生成量を G 値(被照射体が 100eV のエネルギーを吸収した際の生成水素分子数)に換算し触媒能を比較した。触媒は主に無機アルコキシドを用いたゾルゲル法により合成して照射に用いた。特定の無機酸化物において、封入する水の量を変化させて放射線分解させた。

[結果]

今回は主に触媒に二酸化ケイ素を用いたときの結果について報告する。合成したに酸化ケイ素の SEM 像を fig. に示す。今回様々な酸化物を用いた結果、SiO₂ を用いた時に最も大きな G 値を示した。また吸着する水の量を変化させて照射を行ったところ、SiO₂ は ZrO₂ と異なる挙動を示した。これらの要因をさらに調べていく予定である。

Fig. SEM image of SiO₂

Radiolysis of water on some oxides.

SAKAMOTO, S., MAEDA, Y., OKAI, T.

(¹ 静岡大理, ² 日本原子力機構, ³ 原環センター) ○永翁一代¹, 濱 克宏², 國丸 貴紀², 中山 雅², 青木 和弘³, 加藤 憲二¹

<目 的> 地下深部における細菌群集の現存量や多様性、活性の知見を得ることは、地下圏の物質変換における微生物の役割や、放射性廃棄物の地層処分に対する安全評価等において重要である。本研究では、北海道北部の幌延地域を対象とし、第三紀堆積岩における地下水中の全菌数やその群集構造を解析することにより、深層地下水中の細菌群集の実態を解明し、地下水の水質形成に及ぼす影響、地下環境との関係について考察することを目的とした。

<方 法> 北海道天塩郡幌延町 日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センター周辺のボーリング孔 HDB-6 孔(掘削長:620m;採水深度:①281~312m、②364~409m)、HDB-4 孔(掘削長:530m;採水深度:①224~233m、②281~291m、③478m)より地下水を採水した。全菌数(AODC)の計数、FISH法を用いた domain *Bacteria*、domain *Archaea*、*δ-proteobacteria* の検出を行った。また、地下水から直接 DNA を抽出、16S rDNA を標的とし、PCR 増幅を行った。得られた PCR 産物に対しクローニング・シーケンシングを行い、塩基配列を決定し、BLAST による系統解析を行った。

<結果と考察> 深層地下水中の微生物分析を行った結果、全菌数は HDB-6 孔②で $4.6 \pm 1.3 \times 10^4 \text{ cells mL}^{-1}$ と最も低く、HDB-4 孔②で $5.1 \pm 0.7 \times 10^6 \text{ cells mL}^{-1}$ と最も高い値を示した。HDB-6 孔における全菌数は深度が深い試料で小さかったが、HDB-4 孔では深度が浅い試料で最も小さく、必ずしも深度方向に現存量が減少しないことを示した。また、現場での細菌の活性の指標となる全菌数に対する分裂中の細胞の割合は、HDB-6 孔①で 5.63% と最も高かった。この試料の FISH 法による domain *Bacteria* の検出率は 61.9% と高く、現場での微生物活性が高いことを示唆している。この地下水中には、*γ-proteobacteria*、特に *Pseudomonas* 属に近縁な細菌が優占しており、高い活性はこれらの細菌グループに支えられていたと考えられる。この試料は声問層と稚内層の地層境界から採水したものであり、全有機炭素濃度が 130mg/mL と高かった。一方、HDB-4 孔において、全菌数に対する domain *Archaea* の割合は 10.3~19.1% と高く、メタン生成菌である *Methanobacterium hungate* に近縁なクローンが検出された。この地下水中にメタンガスが検出されている。また、硫酸還元菌、メタン酸化に関与する細菌に近縁の遺伝子配列を持つクローンが検出され、これら細菌が地下圏における物質変換過程に関与していることが推察される。

Bacterial distribution and possible activity in deep subsurface environment

NAGAOSA, K., HAMA, K., KUNIMARU T., NAKAYAMA, M., AOKI, K., KATO, K.

(静岡大理) 堀田ゆかり, ○磯村寿朗, 大吉崇文, 丑丸敬史,
瓜谷真裕

抗生物質ラパマイシンは、免疫細胞の増殖抑制能を持つことから、新規の免疫抑制剤として注目されている。近年では抗腫瘍活性も見いだされており、抗ガン剤としても関心を持たれている。ラパマイシンはFKBP12と呼ばれる小さなタンパク質と結合する。ラパマイシンと結合したFKBP12は、次に巨大なタンパク質であるTORに結合してTORの機能を阻害する。TORは「Target of Rapamycin」に由来するが、これは3-ホスファチジルイノシトールリン酸化酵素 (PI3-kinase) に似た構造を持つタンパク質リン酸化酵素 (プロテインキナーゼ) である。

TOR プロテインキナーゼは、細胞増殖に必須である他、寿命、肥満、癌化を制御し、哺乳類、ショウジョウバエ、出芽酵母、分裂酵母などに存在する。分裂酵母には $tor1^+$ と $tor2^+$ が存在し、 $tor1^+$ の破壊株 ($tor1\Delta$) は様々なストレス応答に欠陥をもつ。これに対し、Tor2 の温度感受性株 ($tor2^{ts}$) は制限温度で増殖を停止する。この細胞では、細胞周期の G1 期での拘束やオートファジー、性分化といった、通常は窒素源飢餓で見られる現象が起きることから、Tor2 は窒素源シグナルをセンスして、細胞増殖を制御する要に位置すると考えられる。今回、Tor2 の窒素栄養源であるアミノ酸、アンモニアなどの取り込みへの関与について調べた。

$tor2^{ts}$ を非制限温度で培養後、制限温度に置いて [^3H] アルギニンの取り込み能を調べたところ、時間経過とともに取り込み能の減少が観察され、2時間後には取り込みがほとんど見られなくなった。アルギニンの他、リシンやロイシンでも同様の結果であった。野生型株ではそのような現象が見られなかったことから、Tor2 はアミノ酸の取り込みを制御していることがわかった。しかし、アンモニアの取り込みの減少はアミノ酸の取り込みの場合よりも緩慢であった。このことは、窒素源の取り込みが必ずしも同じようには制御されていないことを示唆する。一方、Rheb は新規 G タンパク質で TOR の正の制御因子と考えられている。高活性型の $Rhb1-10$ はアルギニンのアナログであるカナバニンに対して抵抗性を示した。 $rhb1-10tor1\Delta$ 二重変異株は $rhb1-10$ と同様の結果を与えたが、 $rhb1-10tor2^{ts}$ 二重変異株は抵抗性を示さなかった。これと対応して、 $rhb1-10$ では [^3H] アルギニンの取り込み能力が低下したが、 $rhb1-10tor2^{ts}$ 二重変異株では取り込み能が回復した。以上より、高活性型の Rheb は、アルギニン取り込みを負に制御するが、これは Tor2 を介することが示唆された。

(静岡大理) ○小澤沙弥香, 磯村寿朗, 大吉崇文, 丑丸敬史,
瓜谷真裕

抗生物質ラパマイシンは、免疫細胞の増殖抑制能を持つことから、新規の免疫抑制剤として注目されている。近年では抗腫瘍活性も見いだされており、抗ガン剤としても関心を持たれている。ラパマイシンはFKBP12と呼ばれる小さなタンパク質と結合する。ラパマイシンと結合したFKBP12は、次に巨大なタンパク質であるTORに結合してTORの機能を阻害する。TORは「Target of Rapamycin」に由来するが、これは3-ホスファチジルイノシトールリン酸化酵素 (PI3-kinase) に似た構造を持つタンパク質リン酸化酵素である。ラパマイシンによるTORの阻害は、細胞分裂の停止、遺伝子発現パターンの切り替え、タンパク質合成とリボソーム合成の停止、自食作用の開始などをもたらす。細胞は饑餓に陥った時と同じ状態になる。このことは、栄養状況に応じて細胞の増殖と停止を切り替える働きを、TORが担っていることを示唆する。

TORは互いに異なった複合体 TORC1 と TORC2 をとるが、ラパマイシンで阻害されるのは TORC1 である。TORC1 がラパマイシンで阻害されると、細胞は増殖を停止して G1 期で止まる。これは栄養が枯渇したときに見られる現象なので、TORC1 は栄養をセンシングして増殖と成長を制御する中心的役割を担うと考えられている。哺乳類とは進化的に離れている出芽酵母でもラパマイシンによる増殖阻害が見られるが、不思議なことに分裂酵母ではそのような現象は見られない。分裂酵母のゲノムデータベース上には TOR の遺伝子が 2 つある。tor1⁺は通常の生育には必須でないが、tor2⁺は生育に必須の遺伝子であり、tor2⁻の温度感受性変異株は、制限温度下に移されると増殖を停止して G1 期で止まる。これは分裂酵母では窒素源枯渇で見られる現象である。このことは、Tor2 が TORC1 として機能することを示しており、Tor2 が本来ならラパマイシンの標的となるべきものであることを示唆する。我々は、Tor2 が実際にはラパマイシンで阻害されない理由が、Tor2 自身の構造にあると考えた。これまで知られるラパマイシン感受性に必至な領域 (FRB) の構造に大きな違いは見いだせなかったため、それ以外の領域に人為的に変異を与えることで、ラパマイシンに感受性の tor2 変異株を取得した。これら変異株は、ラパマイシン添加によって増殖を停止し、小さな細胞となり G1 期で止まり、窒素源枯渇で誘起される性分化 (胞子形成) も起こした。ラパマイシンは FKBP12 と二者複合体を作り、これが TOR に結合して阻害が起きるが、取得した変異株も、FKBP12 欠失の背景ではラパマイシンで生育阻害が見られず、阻害の受け方は他の生物の場合と同様と考えられる。今後詳細に解析することで、ラパマイシンによる阻害機構の解明に新たな知見が得られると期待される。

Rapamycin sensitivity of fission yeast TOR

OZAWA, S., ISOMURA, T., OYOSHI, T., USHIMARU, T., URITANI, M.

3P37 Analysis of thyroid disrupting activities of environmental compounds using various assays

¹Rahman Farhana Babli, ¹Yumiko Kudo, ²Akinori Ishihara and ²Kiyoshi Yamauchi
Graduate School and Engineering¹, and Department of Biological Science, Faculty of Science²,
Shizuoka University

Introduction: A number of industrial, medical, agricultural and spontaneously generated chemicals are released in the environment have the ability to disrupt endocrine homeostasis in organisms. Most of the chemicals are lipophilic and can be found in soil, sediment and water. They include several classes of compounds that directly interfere with the thyroid system. Chlorinated phenol compounds, such as the chlorinated derivatives of bisphenol A, detected in effluents from paper manufacturing plants.

In this study we investigated the effects of endocrine disrupting chemicals (EDCs), such as bisphenol A, nonylphenol and their chlorinated derivatives, *o*-*t*-butylphenol and 2-isopropylphenol on [¹²⁵I]3,3',5-L-triiodothyroine ([¹²⁵I]T₃) binding to the *Xenopus laevis* plasma thyroid hormone carrier protein transthyretin (xTTR) and the ligand binding domain of *X. laevis* thyroid hormone receptor β (xTR LBD), and on T₃-induced metamorphosis in *X. laevis* tadpoles..

Experimental procedure:

Preparation of recombinant xTTR and xTR LBD: Recombinant xTTR and xTR LBD were expressed in *Escherichia coli* BL21 and purified from the bacterial extracts by the affinity column chromatography.

¹²⁵I-T₃ binding assay using xTTR (TTR assay) and the xTR LBD (TR assay): xTTR was incubated with 0.1 nM ¹²⁵I-T₃ in 250 μl of TCN buffer in the presence or absence of 5 μM unlabeled T₃ for 1.0 h at 4°C. xTR LBD was incubated with 0.1 nM ¹²⁵I-T₃ in 250 μl of TEDG buffer in the presence or absence of 5 μM unlabeled T₃ for 1.5 h at 4°C. For the TTR assay, protein-bound ¹²⁵I-T₃ was separated from free ¹²⁵I-T₃ by the polyethylene glycol method. For the TR assay, the Dowex method separated bound ¹²⁵I-T₃ from free ¹²⁵I-T₃. Radioactivity was measured in a gamma counter.

Metamorphosis assay: Five *Xenopus laevis* tadpoles in NF stages 52-53 were transferred into a 1-l glass beaker containing 0.5 l of FETAX buffer. The FETAX buffer contained dimethylsulfoxide, T₃ in dimethylsulfoxide, or T₃ and each chemical in dimethylsulfoxide. During the experiments, tadpoles were anesthetized and measured the body length, tail length, interocular distance, forelimb and hindlimb length. After 5 or 7 days, tadpoles were frozen in liquid nitrogen and then stored at -80°C.

Results and discussion: Scatchard plots of T₃ binding to xTTR and xTR LBD revealed a single class of T₃ binding sites, with *K_d* values of 7.1 nM and 0.28 nM, respectively. Among the test chemicals, 3,3',5-trichlorobisphenol A and 2,4,6-triiodophenol were potent inhibitors of [¹²⁵I]T₃ binding to xTTR and xTR LBD, respectively. 3,3',5-Trichlorobisphenol A (2 μM) and 2,4,6-triiodophenol (1.2 μM) acted as T₃ antagonists in the *X. laevis* tadpole metamorphosis assay using endogenous T₃ responsive gene as a molecular marker. 2-Isopropylphenol and *o*-*t*-butylphenol, for which xTTR and xTR LBD have weak or no affinity, showed T₃ antagonists activity in the metamorphosis assay. Chemicals detected in water downstream of effluents from paper manufacturing plants that interacted with xTTR using the TTR assay. Our results suggest that EDCs target the process of T₃ binding to xTTR and xTR LBD resulting in the interference with the intracellular T₃ signaling pathway.