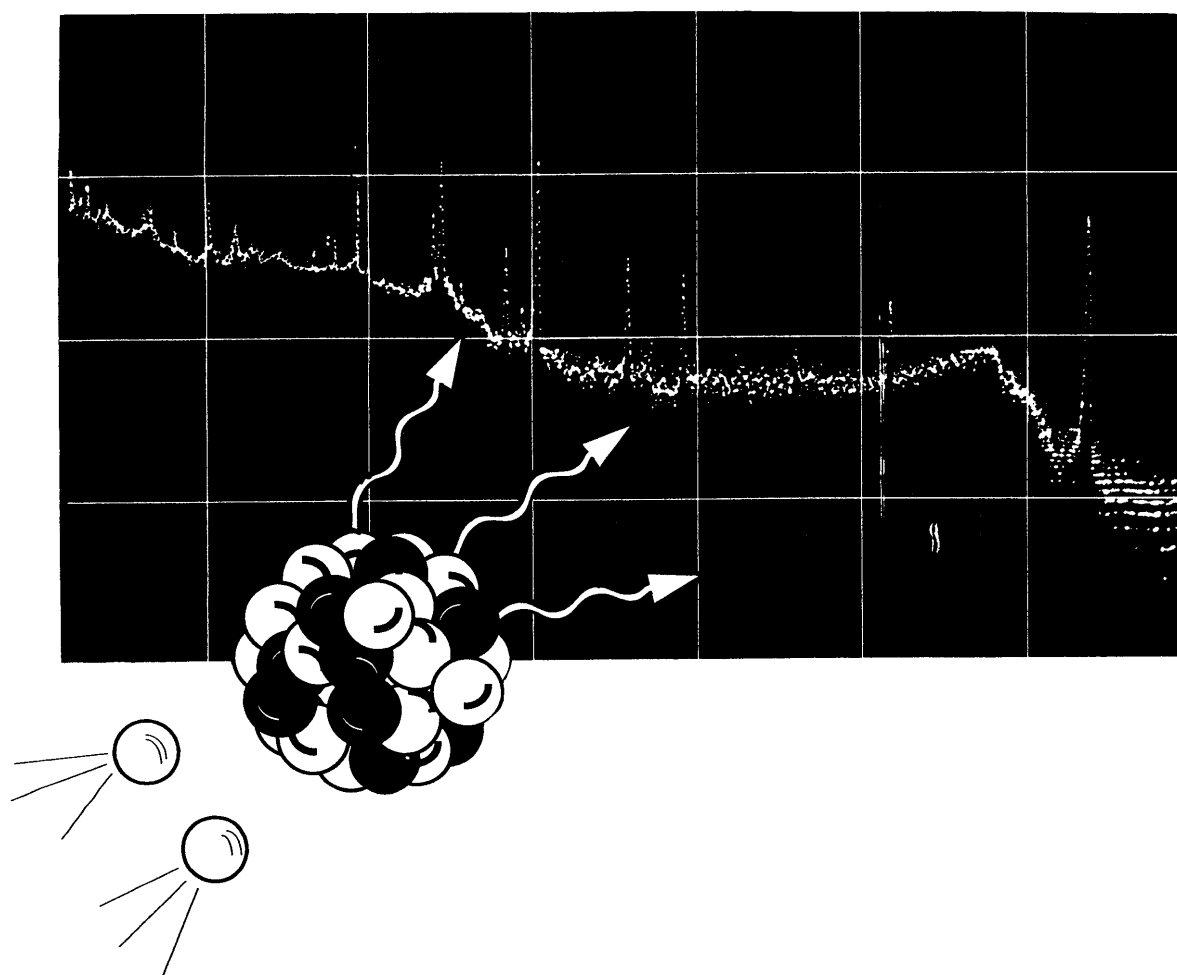


2005 年 4 月

# 放射化分析

No. 18



放射化分析研究会

放射化分析研究会  
Japan Association of Activation Analysis  
(JA<sup>3</sup>)

会誌  
「Activation Analysis」

表紙図案は 岡田往子さん(武蔵工大・工学部)によるものです。

# 放射化分析 No.18

## 目次

### 特集 「分析値の信頼性」

はじめに	岡田往子	1
分析値の信頼性(I)	平井昭司	2
分析値の信頼性(II)	高田芳矩	10
Accuracy and Uncertainty in Radiochemical Measurements: Learning from Errors in Nuclear Analytical chemistry	R.M. Lindstrom and R. R. Greenberg	24

### 研究紹介 一原子炉実験所専門研究会要旨一

#### 生体中のアルミニウムの放射化分析

加藤 洋, 佐藤武雄, 山本好男, 中野幸廣	28
------------------------	----

#### 大気-水-土壌-土壌-植物系でのアンチモンの動態把握と健康リスク評価

堀内 将人	32
-------	----

#### 琵琶湖と水月湖の湖底コアの放射化分析から検出した複数の鬱陵島テフラ

篠塚良嗣, 豊田和弘, 宮田一成, 任忠完, 北川浩之, 安田喜憲	40
-----------------------------------	----

#### 中国の風成塵堆積物の放射化分析

村田拓也, 前野太平, 篠塚良嗣, 豊田和弘, 福澤仁之, 尹懷寧, 安田喜憲	41
---	----

#### 放射化分析による海洋プランクトン・沈降粒子・堆積物試料の多元素定量

増澤敏行, 高松武次郎, 高田實彌	42
-------------------	----

### 研究会報告

#### 平成16年京大原子炉実験所専門研究会

##### 京都大学原子炉実験所専門研究会報告

片山幸士	47
------	----

##### 平成16年度京都大学原子炉実験所専門研究会に参加して

大森佐與子	47
-------	----

##### 研究会の感想

初川雄一	48
------	----

#### 2004FNCA 研究炉利用ワークショップ

大浦泰嗣	50
------	----

### 将来計画

#### 大強度陽子加速器 (J-PARC) (その後 part3)

海老原充	53
------	----

### 平成16年度修士論文抄録

#### 花崗岩中の酸化還元フロント形成に伴う元素の挙動

赤川史典	60
------	----

#### Allende 隕石難揮発性包有物の微量元素組成とその起源

若木重行	63
------	----

草津温泉源泉群とその周辺河川におけるヒ素の挙動と経年変化に関する研究	川井 智	65
アルナイト生成に伴うランタノイド元素の相互分別現象に関する実験的研究	長谷川 潤	67
中性子放射化分析法によるハワイ沖深海底堆積物中及び南極氷中の球粒試料の化学組成に関する研究	関本 俊	69
$k_0$ 法を用いた機器中性子放射化分析による大気浮遊粒子のキャラクタリゼーション	丹治 輝	71
南極産ユークライトの地球化学的及び鉱物学的研究	岡本千里	74
平成 16 年度卒業論文抄録		
松代温泉に見られる石灰華の化学組成	西野剛弘	76
草津白根山西麓陸水中のヒ素濃度	佐野淳子	77
陸水の溶存成分組成に基づく万座地域地下熱水系の推察	久野吉郎	78
八王子と酒田市で採集した大気浮遊粒子(PM <sub>10</sub> )の化学組成[II]	井口秀憲	79
放射化学的中性子放射化分析法によるオリビン試料中の極微量ランタノイドの定量	竹内正和	80
中性子即発 $\gamma$ 線分析法による岩石試料中の水素の定量	山崎俊輔	81
談話室		
放射線関連用語の一問題“消滅ガンマ線”を例として	伊藤泰男	82
若い声		
放射化分析って??	丹治 輝	86
動向		
Washington State University の放射化学・放射化分析プログラム	薬袋佳孝	87
MTAA-12 日本開催に向けて	海老原充	89
施設便り		
原研施設共同利用研究		92
京都大学原子炉実験所		95
東北大学原子核理学研究施設		96
カレンダー		98
編集後記		
会員名簿		
広告		

## 分析値の信頼性

武蔵工業大学 環境エネルギー工学科  
岡田往子

私たちの健康や安全、環境の保全は信頼される分析結果に基づいて判断され、必要な措置がとられている。また、貿易商品の価値はその商品の品質によって決まり、品質の測定信頼性はその商品の品質の信頼性を決めている。この信頼性を確保するために、自国の法体系に組み入れられた試験所（業務管理）規範(GLP: Good Laboratory Practice)や、非強制的ではない試験所および構成機関への適合性評価基準 ISO/IEC 17025:1999 (JIS Q 17025:2000) がある。

私たちが研究に使用している放射化分析は、高感度で多元素同時分析が可能であるという特徴を持つが、多くの機器分析同様に定量値の信頼性の確保になると前特集で取り上げた標準物質に付与された値（認証値）よるところが大きい。しかしながら、標準物質が確保されても、放射化分析本来の信頼性を確保できなければ、真の信頼性が確保されているとは言えない。本特集では日本分析化学会信頼性委員会の委員長である高田芳矩氏（(財)日本分析センター）および副委員長である平井昭司氏（武蔵工業大学 工学部）に『分析値の信頼性』と題した執筆をお願いした。また、本特集の最後に Richard M.Lindstrom らの J. Nucl. Radiochem. Sci. に掲載された論文を転載した。

1.分析値の信頼性 (I) 武蔵工業大学 工学部 平井昭司：(社)日本分析化学会実施「分析化学基礎セミナー」で使用しているテキストを掲載した。ここでは試験所認定制度、ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) (試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)、規格の技術的要求事項の解説などが紹介されている。

2.分析値の信頼性 (II) (財)日本分析センター 高田芳矩：分析化学における品質と信頼性、データの信頼性を左右する分析技術者の技能、分析室の環境、計測・分析結果の品質管理と品質保証、信頼性の定量的指標「不確かさ」などが紹介されている。さらに不確かさ見積もりの実例として放射化学分析による環境試料（大根）の  $^{90}\text{Sr}$  分析における不確かさの求め方について解説されている。

3. Accuracy and Uncertainty in Radiochemical Measurements : Learning from Errors in Nuclear Analytical Chemistry, Richard M. Lindstrom and Robert R. Greenberg, Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, Vol.2, No.1-2, R1-R4 (2001) : NAA での分析値の確かさを向上させる試みが紹介されている。本特集に関連が深いことから、Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences 誌から転載した。

1,2 で両氏とも「定期的に自分の技能を確認する心構えと実行が重要である」(平井昭司)「分析技術者一人一人が、その技能に磨きをかけて熟練し、常に自分自身に問いかける姿勢で業務を遂行して、初めて確保されるものである。」(高田芳矩氏) と言う内容で終わっている。この特集で“いかにして分析値の信頼性を確保か”について理解を深めるとともに、信頼性を維持するための分析者としての姿勢が確認できれば幸いである。

# 分析値の信頼性 (I)

武蔵工業大学 工学部  
平井昭司

本内容は、今回の特集に関連深いことから(社)日本分析化学会が実施している「分析化学基礎セミナー」で使用しているテキストから一部抜粋し、掲載した。そのため、語句等で受講生向きになっていることをお許しいただきたい。

## 1 はじめに

近年、分析装置にはコンピュータが付加され、多くの機能が設備されるようになってきた。それに伴い、専門的知識や技術をもっていなくても誰にでも簡単に操作でき、分析値を容易に提出できるようになってきた。そこで浮かび上がってきたのが分析値の信頼性である。一般にある物質を分析するということは、その物質に含有している成分や特性を数字で知り、物質の性質を共通的認識で把握することにある。例えば、ある特定の物質を製造する際に目的成分が計画どおり含有しているか確認するのが分析作業であり、この値に信頼性が欠けると製造された物質も分析値と同様に信頼性が欠けるということは、誰もが承知することである。また、この物質が商取引されると、製造物責任あるいは品質の欠落により経済的損失を招く結果となる。さらに、規制に関連した物質の分析となると、我々の生活を脅かすことや法律違反となり、重大な問題になることもある。環境に関連した物質の分析は、後者に該当する。

それゆえ、最近ではこのような分析値の信頼性を確保する施策の一つとして、従来から施行されていた技術士や計量士制度等のほかに国際的に通用する試験所認定制度が普及し始めている。技術士や計量士は、個人の資格として存在しているが、試験所認定は組織の資格として存在している。分析技術は個人の才能に基づくことが多いが、組織から分析値が報告されることを考えると、個人の技術だけを考えるのではなく、組織の中の個人の技術を考えることが重要な事柄となる。いずれにしても、個人の分析者から報告された分析値が信頼性高いことは、組織からの分析値も信頼性高いことになり、その体制作りが必要不可欠となる。そのため、分析機関は分析装置・分析機器の整備は勿論のこと、分析操作マニュアルや分析環境の整備、分析者に対する教育訓練・監督指導、分析結果の妥当性確認・評価(バリデーション)などが絶えず行えるシステムを構築することが重要となり、そこに属する分析者も高い信頼性を確保する努力を行わなければならない。

## 2 試験所認定制度

試験所認定制度は、近年の国際的な物流の増大、地球規模での環境問題の深刻化、健康・安全・安心に関する意識の高まりなどに伴って、国家間あるいは分析所間での分析値の整合性確保の重要性が強く認識されるようになって生まれしてきた国際的な制度で、分析の品質保証(Quality Assurance)を確保するシステムになっている。

分析値あるいは測定値の質を保証するためには、分析の管理(Quality Control)すなわち、分析装置の管理・校正・維持を質が高い状態で行わなくてはならず、手順書を作成したり、測定の不確かさの確認やトレーサビリティの証明を行うことが必須条件として要求されている。分析機関あるいは分析所のシステムに対する品質保証や品質管理は、ISO/IEC 9000 シリーズの国際規格で信頼性を確保しようとしてきたが、試験所認定制度は分析機関あるいは分析所の技術的能力の信頼性までを確保するために生まれた制度で、ISO/IEC 9000 シリーズの内容をも包含し、第三者機関により技術能力が認定され、国際的に信頼性が通用する規格 ISO/IEC 17025

(JIS Q17025) になっている。

本セミナーでは、試験所認定制度について詳細に解説をしないが、分析値の信頼性を確保するためにいくつかの要求事項が規定されているので、それを参考に日頃の分析業務を行えば、自然と信頼性が高い分析値が提出されることは疑いの無いことである。

### 3 ISO/IEC 17025 (JIS Q17025) (試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項) の概要

試験所認定の国際規格である ISO/IEC 17025 : 1999 は、日本語版規格として JIS Q17025 : 2000 として発行されている。前述したように、本規格は分析所の管理システムに対する要求事項と分析技術に対する要求事項を規定し、前者には、ISO/IEC 9001 または 9002 : 1994 に規定されている要求事項が同じように含まれている。次に規格に書かれている目次の項目を挙げる。また、細目についても見出し語が付いているものの一部を記載する。

#### 序文

1. 適用範囲
2. 引用規格
3. 定義
4. 管理上の要求事項
  - 4.1 組織
  - 4.2 品質システム
  - 4.3 文書管理
    - 4.3.2 文書の承認及び発行
    - 4.3.3 文書の変更
  - 4.4 依頼、見積仕様書及び契約内容の確認
  - 4.5 試験・校正の下請契約
  - 4.6 サービス及び供給品の購買
  - 4.7 依頼者へのサービス
  - 4.8 苦情
  - 4.9 不適合の試験・校正業務の管理
  - 4.10 是正処置
    - 4.10.2 原因分析
    - 4.10.3 是正処置の選定及び実施
    - 4.10.4 是正処置の監視
    - 4.10.5 追加監査
  - 4.11 予防処置
  - 4.12 記録の管理
    - 4.12.2 技術的記録
  - 4.13 内部監査
  - 4.14 マネージメントレビュー
5. 技術的要求事項
  - 5.1 一般
  - 5.2 要員
  - 5.3 施設及び環境条件
  - 5.4 試験・校正の方法及び方法の妥当性確認
    - 5.4.2 方法の選定

- 5.4.3 試験所・校正機関が開発した方法
- 5.4.4 規格外の方法
- 5.4.5 方法の妥当性確認
- 5.4.6 測定の不確かさの推定
- 5.4.7 データの管理
- 5.5 設備
- 5.6 測定のトレーサビリティ
  - 5.6.2 特定要求事項
  - 5.6.3 参照標準及び標準物質
- 5.7 サンプルング
- 5.8 試験・校正品目の取扱い
- 5.9 試験・校正結果の品質保証
- 5.10 結果の報告
  - 5.10.2 試験報告書及び校正証明書
  - 5.10.3 試験報告書
  - 5.10.4 校正証明書

ここで、日頃分析者が、分析業務を行うにあたり特に注目しなければならない項目を挙げると、管理上の要求事項については、文書管理、不適合の試験・校正業務の管理と記録の管理になり、技術的要求事項については、試験・校正の方法及び方法の妥当性確認と測定のトレーサビリティになる。すなわち、前者の管理上の要求事項は、一言で言うと分析方法あるいは分析手順などの文書化に関することである(標準操作手順書:SOP, Standard Operating Procedure)。また、文書化するにはただ書類に方法等を記述するだけではなく、測定の不確かさやトレーサビリティを考慮しながら、かつ分析法の妥当性確認が取れたものを記載するように求められている。このようにして初めて分析の信頼性が担保されるので、試験所認定を受けなくても心しているとよい。

## 4 規格の技術的要求事項の解説(一部)

### 4.1 分析の正確さと信頼性の要因

分析の正確さと信頼性を確保するための要因を記述しているのが、「5.1 一般」にある。要因の事項を見ただけでも多くあることが分るが、全てが同等に寄与しているのではなく、分析

#### 5.1 一般

5.1.1 多くの要因が、試験所・校正機関によって実施された試験・校正の正確さ及び信頼性を決定する。これらの要因には次の事項からの寄与が含まれる。

- － 人間の要因(5.2)
- － 施設及び環境条件(5.3)
- － 試験・校正方法及び方法の妥当性確認(5.4)
- － 設備(5.5)
- － 測定のトレーサビリティ(5.6)
- － サンプルング(5.7)
- － 試験・校正品目の取扱い(5.8)

5.1.2 要因が総合的な測定の不確かさに寄与する程度は、個々の試験(の種類)及び個々の校正(の種類)によってかなり異なる。試験所・校正機関は、試験・校正方法及び手順の開発において、要員の教育・訓練及び資格認定において、並びに使用する設備の選定及び校正において、これらの要因を考慮する。



の種類や方法によっても寄与の仕方が異なってくるので、一度は自分の分析法について分析の正確さと信頼性を検討しておくことが望ましい。

## 4.2 分析方法の妥当性確認（分析方法のバリデーション）

分析技術の基本となる分析方法の妥当性確認（バリデーション：Validation）は、分析の信頼性に関し最も重要である。妥当性確認は、分析や試験あるいは製造設備が目的にあった制度や再現性などの信頼性をもつこと、あるいは設備から定常的に生産される製品が規格に合致することを科学的に立証することで「合目的性確認」ともいい、これらの確保ができて信頼性がある分析といえる。

### 5.4.5 方法の妥当性確認

5.4.5.1 妥当性確認とは、意図する特定の用途に対して個々の要求事項が満たされていることを調査によって確認し、客観的な証拠を用意することである。

5.4.5.2 試験所・校正機関は、規格外の方法、試験所・校正機関が設計・開発した方法、意図された適用範囲外で使用する規格に規定された方法、並びに規格に規定された方法の拡張及び変更について、それらの方法が意図する用途に適することを確認するために妥当性確認を行う。妥当性確認は、当該適用対象又は適用分野のニーズを満たすために必要な程度まで幅広く行う。試験所・校正機関は、得られた結果、妥当性確認に用いた手順及びその方法が意図する用途に適するか否かの表明を記録する。

参考1. 妥当性確認は、サンプリング、取扱い及び輸送の手順を含むことがある。

2. 方法の良否の確定に用いる手法は、次の事項のうちの一つ又はそれらの組合せであることが望ましい。

- 参照標準又は標準物質を用いた校正
- 他の方法で得られた結果との比較
- 試験所間比較
- 結果に影響する要因の系統的な評価
- 方法の原理の科学的理解及び実際の経験に基づいた、結果の不確かさの評価

3. 妥当性が確認された規格外の方法を変更する場合は、そのような変更の影響を文書化し、適切ならば新規の妥当性確認を行うことが望ましい。

5.4.5.3 妥当性が確認された方法によって得られる値の範囲及び正確さ[例えば、結果の不確かさ、検出限界、方法の選択性、直線性、繰返し性及び/又は再現性の限界、外部影響に対する頑健性又は試料・試験対象の母材からの干渉に対する相関感度(cross-sensitivity)]は、意図する用途に対する評価において依頼者のニーズに適する。

参考1. 妥当性確認は、要求事項の明確化、方法の特性の確定、その方法によって要求事項が満たされるかどうかのチェック、及び有効性に関する表明を含む。

2. 方法の開発の進行につれて、依頼者のニーズが依然として満たされていることを検証するため、定期的な見直しを実施することが望ましい。開発計画の修正を必要とする要求事項の何らかの変更は、承認され、権限付与されることが望ましい。

3. 妥当性確認は、つねにコスト、リスク及び技術的可能性のバランスによる。情報の不足によって、値の範囲及び不確かさ[例えば、正確さ、検出限界、選択性、直線性、繰返し性、再現性、頑健性及び相関感度(cross-sensitivity)]を簡略化された方法でしか示し得ない場合が多く存在する。

分析方法の妥当性確認は、分析値の範囲や不確かさを与える分析能パラメータ（正確さ、検出限界、選択性、直線性、繰返し性、再現性、頑健性及び相関感度）を求めることとなっているが、分析全体の妥当性確認はこれ以外に、分析者の技能を高める技能試験を受けることや、分析の目的に合致した購入機器の性能と使用方法の確認を行う分析装置の妥当性確認や日頃の分析システムの適合性を確認することまでもが含まれている。

### 4.3 測定のトレーサビリティ

分析値が客観的に正しいと認められるため、すなわち分析値の信頼性を確保するために、トレーサビリティが必要である。トレーサビリティは、ISO ガイド 30:1992 (JIS Q 0030:1997) に定義され、「不確かさがすべて標記された、切れ目のない比較の連鎖 (トレーサビリティ連鎖) を通じて、通常は国家標準又は国際標準である決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準値の性質」と定義されている。それゆえ、トレーサビリティ連鎖の各段階でのつながりは、分析値の不確かさの見積が無ければ、そこで途切れてしまうことになる。一例として、わが国の計量法におけるトレーサビリティ体系

を図 1 に示す。頂点に SI 基本単位があり、これに結び付けられる形で国家計量標準がある。ここでは経済産業大臣が値決めを行うが、実質的には産業技術総合研究所が行う。さらに国家計量標準と結びつけられる一次標準が指定校正機関あるいは日本電気計器検定所により jcss マークを付けられ発行され、認定事業者による二次標準と結びつけられる。この二次標準には JCSS のマークが付けられる。その後一般ユーザーが使用する標準と結び付けられ、分析あるいは測定に供される。多くの分析方法は、必ず標準と比較すること

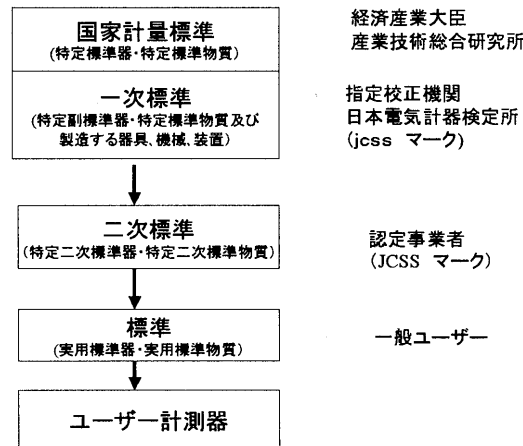


図 1 わが国におけるトレーサビリティ体系

によって測定値や分析値が求められていることから、正確性は各標準を通して求められることになる。すなわち、各値には不確かさが伴って結び付けられていることになる。

### 5.6 測定のトレーサビリティ

**5.6.1 一般** 試験・校正又はサンプリングの結果の正確さ若しくは有効性に重大な影響をもつすべての試験・校正用設備は、補助的測定用(例えば、環境条件の測定用)の設備も含め、業務使用に導入する前に校正する。試験所・校正機関は、自身の設備の校正のための確立されたプログラム及び手順をもつ。

**参考** このようなプログラムは、測定標準、測定標準として用いる標準物質、並びに試験及び校正に用いる測定設備並びに試験設備の選定、使用、校正、チェック、管理及び保全のためのシステムを含むことが望ましい。

#### 5.6.2 特定要求事項

##### 5.6.2.1 校正

**5.6.2.1.1** 校正機関においては、設備の校正のためのプログラムは、その校正機関が行った校正及び測定が国際単位系(以下、SIという。)に対してトレーサブルであることを確実にするように設計し運用する。

校正機関は、自身の測定標準及び測定機器のSIに対するトレーサビリティを、それらの標準及び機器と、該当するSI単位の一次標準とをつなぐ切れ目のない校正又は比較の連鎖によって確立している。SI単位へのつながりは、国家計量標準への参照によって達成されるであろう。国家計量標準は、SI単位の一次実現又は基礎物理定数に基づくSI単位の合意された代表値による一次標準であるか、又は他国の国家計量機関によって校正された二次標準であってもよい。外部の校正サービスを利用する場合には、業務の適合性、測定能力及びトレーサビリティを実証できる校正機関の校正サービスを利用することによって測定のトレーサビリティを確実にする。これらの機関が発行する校正証明書は、測定の不確かさ及び/又は特定された計量仕様への適合性の表明を含め、測定結果をもつ(5.10.4.2を参照)。

- 参考1.** この規格の要求事項を満たす校正機関は適格であるとみなされる。その校正に関してこの規格に基づく認定を受けた校正機関から発行される認定ロゴ付きの校正証明書は、報告された校正データのトレーサビリティの十分な証拠である。
2. SI単位へのトレーサビリティは、適切な一次標準(VIM:1993, 6.4参照)を参照するか、又は該当するSI単位による値が知られており国際度量衡総会(CGPM)及び国際度量衡委員会(CIPM)によって推奨されている自然定数を参照することによって達成できる。
  3. 自身で一次標準又は基礎物理定数に基づくSI単位の代表値を維持する校正機関は、これらの標準が直接的又は間接的に国家計量機関の同種の標準と比較された後においてだけ、SI系へのトレーサビリティを主張できる。
  4. “特定された計量仕様”という用語は、校正証明書にその仕様を含めるか又は仕様の明確な引用を示すことによって、測定がどの仕様と比較されたかが校正証明書によって明確にされるべきことを意味している。
  5. トレーサビリティに関連して“国際標準”又は“国家標準”という用語が使われる場合、これらの標準はSI単位を実現するための一次標準の特性を満たすものとみなされる。
  6. 国家計量標準へのトレーサビリティは、必ずしもその校正機関が所在する国の国家計量機関の利用を必要としない。
  7. 校正機関が自国以外の国家計量機関からトレーサビリティを得ることを望む又は必要とする場合には、その校正機関は、直接又は地域グループを通して国際度量衡局(BIPM)の活動に積極的に参加している国家計量機関を選ぶことが望ましい。
  8. 切れ目のない校正又は比較の連鎖は、トレーサビリティを実証できる別々の校正機関で行われた幾つかの段階によって達成されることもある。

**5.6.2.1.2** 現状では、厳密にSI単位によって行うことができないある種の校正が存在する。この場合には、次のような適切な測定標準へのトレーサビリティを確立することによって測定への信頼を与える。

- 物質の信頼できる物理的又は化学的特性を与えるために適格な供給者から供給された認証標準物質の使用。
- 明確に記述され、すべての関係者によって合意されている規定された方法及び/又は合意標準の使用。

可能な場合、適切な試験所間比較プログラムへの参加が要求される。

#### **5.6.2.2 試験**

**5.6.2.2.1** 試験所においては、試験結果の不確かさの全体に対する校正の寄与分がごくわずかであると確認されていない限り、測定設備及び測定機能を利用する試験設備に対して5.6.2.1に規定する要求事項が適用される。この状況において、試験所は、使用する設備が必要とされる水準の測定の不確かさを与え得ることを確実にする。

**参考** 5.6.2.1の要求事項にどの程度まで従うべきかは、全体の不確かさに対する校正の不確かさの寄与の割合に依存している。校正が主要な要因である場合には要求事項に厳密に従うことが望ましい。

**5.6.2.2.2** SI単位へのトレーサビリティが不可能な場合及び/又は当てはまらない場合には、校正機関に対する要求事項(5.6.2.1.2参照)と同様に、例えば、認証標準物質、合意された方法及び/又は合意標準へのトレーサビリティが要求される。

規格の5.6.2.1は校正機関に対する要求事項であるが、次に示される5.6.2.2の試験所に対する要求事項の中に関連する項目が記されているので、参考のため記載した。試験所を分析機関と置き換えれば、分析者はこの項目を注意深く読み理解してほしい。

トレーサビリティ体系において、長さ、重さ、温度などの物理量の計測は、SI単位へのトレーサビリティが求められていることが原則であるが、化学量を求める場合には、厳密にはSI単位に結びつかない場合があるので、認証標準物質の使用や関係者の合意によることも認めている。特に、トレーサビリティがとれていない関係者の合意による標準物質に準ずる試薬の使用では、JISあるいはJIS相当の試薬の使用を認めているが、必要に応じ純度等の値を調べ、試

験値の補正を行うこともある。また、標準物質の維持確認のため、使用期間中においても手順を決めて定期的にチェックすることが要求されたり、汚染や劣化の防止策を講ずることを義務付けている。

### 5.6.3 参照標準及び標準物質

**5.6.3.1 参照標準** 試験所・校正機関は、自身の参照標準の校正のためのプログラム及び手順をもつ。参照標準は、5.6.2.1に規定されたトレーサビリティを与え得る機関によって校正されなければならない。試験所・校正機関が保有する参照標準は校正の目的だけに使用し、参照標準としての機能が無効にならないことを示し得る場合を除き、その他の目的には使用しない。参照標準は、何らかの調整の前及び後に校正する。

**5.6.3.2 標準物質** 標準物質は、可能な場合、SI単位又は認証標準物質に対してトレーサブルでなければならない。内部(internal)標準物質は、技術的及び経済的に実行可能な程度までチェックする。

**5.6.3.3 中間チェック** 参照標準、一次標準、仲介標準又は実用標準、及び標準物質の校正状態の信頼を維持するために必要な中間チェックは、規定された手順及びスケジュールに従って実施する。

**5.6.3.4 輸送及び保管** 試験所・校正機関は、参照標準及び標準物質の汚染又は劣化を防止するため、及びそれらの完全性を保護するため、参照標準及び標準物質の安全な取扱い、輸送、保管及び使用のための手順をもつ。

**参考** 参照標準及び標準物質を試験、校正又はサンプリングのために試験所・校正機関の恒久施設以外の場所で使用する場合には、追加の手順が必要な場合がある。

## 4.4 測定の不確かさ

不確かさ(uncertainty)は、測定の結果に付随した、合理的に測定量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴付けるパラメータであり、標準偏差(あるいはその倍数)やある信頼水準での信頼区間の半分などで表され、この幅の中に真の値が含まれるという意味をもつ。それゆえ、分析の方法、分析手順、分析者の熟練度、分析機器、試料の形態などにより不確かさは見積もられるので、分析の信頼性の指標ともいえる。

一例として、具体的な不確かさの要因を以下に記述する。

- ・ 測定対象成分の不完全な定義(測定すべき分析対象成分の正確な化学形態が不明瞭)
- ・ サンプリング:測定される試料が、バルク全体を代表していないとか、サンプリング後に変質してしまうなど
- ・ 目的成分の不完全な抽出や濃縮
- ・ マトリックス効果及び干渉
- ・ サンプリング及び試料調製時の汚染
- ・ 環境条件が測定操作へ影響を及ぼすことに気づいていないとか、環境条件の測定が不十分
- ・ アナログ計測器読み取りの個人偏差
- ・ 重量測定及び容量測定の不確かさ
- ・ 装置の分解能または分別いき値
- ・ 測定標準および標準物質の表示値
- ・ 既存の定数及びその他のパラメータの値に付随する不確かさ
- ・ 測定法及び操作において取り入れた近似と仮定
- ・ ランダムなばらつき

以上の要因から、それぞれの寄与(不確かさの成分)を算出し、誤差伝播側と同様にそれぞれの不確かさ成分の二乗和を行い、その平方根が総合的な不確かさとなる。さらに信頼水準となる包含係数 $k$ を掛け合わせて、拡張不確かさを求めることがある。多くは $k=2$ (信頼水準:約95%)を用いて拡張不確かさ $U$ が表示される。不確かさを生じる要因が数多くあるが、実際に寄

与する要因は少なく、主要な要因を把握する必要がある。しかし、一定の条件を定めて行う試験（溶出試験や COD 試験などの empirical test method など）や同一のサンプルを確保できなく繰り返し分析ができず統計的手法で不確かさを求めることが困難試験については推定を行わずに、よく示している。

#### 5.4.6 測定の不確かさの推定

5.4.6.1 校正機関又は自身の校正を実施する試験所は、すべての校正及びすべてのタイプの校正について測定の不確かさを推定する手順をもち、適用する。

5.4.6.2 試験所は、測定の不確かさを推定する手順をもち、適用する。ある場合には、試験方法の性質から厳密で計量学的及び統計学的に有効な測定の不確かさの計算ができないことがある。このような場合には、試験所は少なくとも不確かさのすべての要因の特定を試み、合理的な推定を行い、報告の形態が不確かさについて誤った印象を与えないことを確実にする。合理的な推定は、方法の実験に関する知識及び測定の有効範囲(scope)に基づいたものであり、例えば、以前の経験又は妥当性確認のデータを活用したものである。

参考1. 測定の不確かさの推定において必要とされる厳密さの程度は、次のような要因に依存する。

- 試験方法の要求事項
  - 依頼者の要求事項
  - 仕様への適合性を決定する根拠としての狭い限界値の存在
2. 広く認められた試験方法が測定の不確かさの主要な要因の値に限界を定め、計算結果の表現形式を規定している場合には、試験所はその試験方法及び報告方法の指示に従うことによってこの項目を満足すると考えられる(5.10参照)。

5.4.6.3 測定の不確かさを推定する場合には、適切な分析方法を用いて当該状況下で重要なすべての不確かさの成分を考慮する。

- 参考1. 不確かさに寄与する源には、用いた参照標準及び標準物質、用いた方法及び設備、環境条件、試験・校正される品目の性質及び状態並びに試験・校正実施者が含まれるが、これらに限定されない。
- 2. 予想されている試験・校正品目の長期の挙動は、通常、測定の不確かさを推定する際に考慮に入れない。
  - 3. この問題についてさらに情報を得るには、JIS Z 8402及び“測定の不確かさの表現の指針(GUM)”を参照する(附属書Bの参考文献参照)。

## 5 おわりに

試験所認定制度について長々と記述してきたが、分析の信頼性は分析化学の基本をマスターし、その確認が絶えず行われていれば、分析の信頼性からの逸脱はそれほど大きくなるとは思われない。また、分析には技術的要因がかなりのウエイトを占めている。それゆえ、定期的に自分の技能を確認する心構えと実行が重要となり、さらにその結果の評価とその後の処置が技能を高めることとなる。すなわち、品質管理活動のPDCAサイクル(P;Plan 計画、D;Do 実施、C;Check 確認、A;Action 処置)を実行することである。

最後に、本分析化学基礎セミナーの各講義を受講することによって、受講生の分析に対する信頼性が高まることを期待する。

#### (参考資料)

- ・ 改訂五版 分析化学便覧「5 分析値の信頼性と統計処理」：日本分析化学会編(丸善)
- ・ JIS Q 17025:2000「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」(日本規格協会)
- ・ 分析所認定ガイドブック：日本分析化学会編(丸善)
- ・ ぶんせき「分析値の不確かさとトレーサビリティ」：日置昭治、p3 (2001)
- ・ ぶんせき「ISO/IEC 17025 と分析所の認定」：高田芳矩、p17 (2002)

## 分析値の信頼性（Ⅱ）

（財）日本分析センター 高田芳矩

### 1. はじめに

わが国では、昔は、分析室には匠と呼ばれる分析の神様のような指導者がいて徒弟制度のように次々と後継者が育成されていた。すなわち、分析技術者は今で言うOJT的職場環境で十分な教育・訓練がなされ、一人前に躰られた。従って、分析値の質の管理(QC)やその保証(QA)は、分析屋は当然のこととして行い、分析の依頼者は分析屋の出す分析結果を何の疑いもなく受け入れ、それを基に商品の評価や取引、安全性の判断あるいは研究開発計画が立案されていた。

ところが、世の中が高学歴社会になると、叩上げの、分析の神様がその神通力を失い、新卒の修士や博士は言うことを聞かなくなる。OJT的職場環境の崩壊である。さらには、企業のリストラがそれに拍車をかけて、躰をする指導者が解雇の対象になり、職場にモラルがなくなっていく。仕事は増える一方で、熟練の技術者が消える。そのような状況下では多忙を理由に自己啓発も行われず、技術伝承もない。何も知らない、何も教育訓練されていない者達が、分析を知らない管理者の下で、社会的に重要な仕事をする。昨今の企業の組織事故、同じ試料の分析値の分析所間での大幅な食い違い、測定ミス、データの捏造事件等々は起こるべくして起きたともいえる。

その結果として、分析者が無条件で信頼される時代に終わりが告げられた。もはや、分析屋の出すデータは、法律や国際規格でたがをはめないと、信用できないと考えられるに至ったのである。すなわち、信頼性を確保するために、OECD加盟国は人の安全と環境に関する測定に関しては自国の法律のなかに試験所（業務管理）規範(GLP: Good Laboratory Practice<sup>1)</sup>)が定めることが勧告され、一方、非強制的なISO/IEC 17025:1999 (JIS Q 17025:2000)<sup>2)</sup>に基づく試験所認定制度の整備がなされ、国家間の相互認証へと発展することとなった。しかし、これらの法律や、国際規格の要求事項は、それを満足するように業務を遂行すればそれで十分と言うのではなく、分析値の信頼性を確保するために必要な最低限の規定である。ここでは、ISO/IEC 17025を中心に分析値の信頼性保証のための要件を解説する。

### 2. 分析化学における品質と信頼性

信頼性のある分析・測定結果の提供を保証するための規格、JIS Q 17025「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」は、分析・測定を行う事業所が、ISO 9001の品質マネジメントシステムを確立し、それに基本にして、分析・測定業務を実施するために必要な技術的能力があることを要求するものである。この規格の管理上の要求事項と技術的要求事項の両方に適合しているとして、第三者に認定されることで、当該事業所の分析・測定の結果に信頼性のあることを表明することができる。信頼性の高い分析値は質（quality、以降品質という）の高い分析方法及び分析技術を適用することで得られるので、分析方法及び分析技術がどれだけ高い品質を持っているかが、それらに対する評価基準になる。分析化学においては、通常以下の項目に対してその品質を表現する：

- (1) 分析方法及び分析技術が分析の目的に適切であること  
(この場合の品質の評価を分析法バリデーションと呼ぶ)
- (2) 正確な結果が、何時でもどこでも、また、繰り返しても同じように得られること
- (3) 迅速に、労作が少なく簡単な操作により、安価に分析結果が得られること

## 2. 1 分析法バリデーション (method validation)

バリデーション(validation)とは、有効にして妥当な(valid)、しかも、信頼性(validity)のあることを確認し証明する(validate)こととされている。特に、分析法バリデーションは、ある分析方法が合目的であることを検証するプロセスをいう。JIS Q 17025 では、分析法バリデーションを「方法の妥当性確認」と記述している。その中では：

1) 試験所は、規格外の方法、分析所で設計・開発した方法、適用範囲外又は変更して使用する規格に規定された方法を用いる場合、それらの方法が意図する用途に適することを確認するために妥当性確認を行わなければならない。分析所は、妥当性確認により得られた結果、及び用いた手順とその分析方法が意図する用途に適するか否かの表明を記録しなければならない。

2) 妥当性確認が行われた分析方法によって得られる値の範囲及び正確さは、意図する用途に対する評価において依頼者のニーズに適しなければならない。

と規定している<sup>2)</sup>。分析方法の機能・性能を示す項目については、上記規格の中でも例示しているが、それらには、以下に示す項目などがある：

- (1) 選択性／特異性／除染係数
- (2) 分析法の適用範囲・直線性
- (3) 感度
- (4) 検出限界
- (5) 定量限界
- (6) 正確さ・バイアス
- (7) 精度
- (8) 回収率
- (9) 頑健性・堅牢性

## 2. 2 標準的な分析法バリデーションの手順

分析所の認定のための規格や GLP では分析法バリデーションは新規の分析方法を開発したとき、及びルーチンの分析に適用する前、又は方法の変更を行ったときは必ず実施すべきものと規定されている。また、分析所は、原則的には分析システムに対しては毎日システム適合性試験を行う必要がある。バリデーションによって、分析方法が不適当なために発生する結論、判断の誤りを回避することができる。

表 1 に分析方法バリデーションの標準的な手順の例として、EURACHEM のケース<sup>3)</sup>を示した。繰り返し実験回数は、要求精度によって異なり、概ね 5～50 回の範囲で、説明のつく回数が選択される。

分析法バリデーションは、GLP のように法令で定められている場合には、定められた通りに実施しなければならないが、ISO/IEC 17025 では、その分析方法が、依頼者の分析の

目的に適っている方法であることを科学的に証明するに必要な最少限の項目について行えば良い。その実施にあたり、バリデーションプロセスそのものが、「合目的 (fitness for purpose)」であることが必要である。どの程度厳密にバリデーションを行うかは、規格<sup>2)</sup>の 5.4.5.3 の「参考 3」にあるように、つねにコスト、リスク及び技術的可能性のバランスによる。

**表 1 標準的な分析法バリデーションの手順 (Eurachem 指針<sup>3)</sup> より)**

性能項目	方 法	実 施 内 容
併行精度	試料の繰り返し分析	各マトリックスの異なる試料毎に 10 回以上。標準偏差 $s$ を計算。
再現精度	異なる分析者による分析 (試験所間実験)	異なる試験所、異なる装置、数日間に渡る繰り返し分析 10 回。標準偏差 $s$ を計算。
堅牢性	試料, スパイク試料, 標準物質の分析	各要因の変動に対し、変動毎に 1 回分析。平均値への影響測定。
回収率	スパイクされた試料 認証標準物質	各種の濃度で各 6 回以上分析。スパイクされた試料とされていない試料の測定値の差をスパイク量で割った値や測定値と認証値との比を計算。
選択性/ 特異性	各種妨害成分でスパイクされた試料	妨害の可能性のある成分を含む試料で、各 1 回以上の分析。定量値の増減を検査。
検出下限 定量限界	スパイクされた試料	ブランクと低濃度のスパイク試料を各 10 回分析。標準偏差 $s$ を求め、ブランク + 3 $s$ 又は 3 $s$ を検出下限とする。定量下限は 5 $s$ ~ 10 $s$ とする。
適用範囲	スパイクされた試料	範囲全体に渡り 6 種の濃度 1 回。プロットして上限下限は視覚で検査。
直線性	標準物質	6 点以上の濃度で各 3 回以上の分析。回帰直線からのはずれ値を視覚により検査。
正確さ	(認証) 標準物質	特定濃度で繰り返し 10 回以上の分析。平均値からブランク平均値を差し引き、認証値と比較。

### 3. データの信頼性を左右する分析技術者の技能

分析技術者には 3 つの守るべき義務がある：

- ① うそはつかないこと (データの捏造などあってはならないことである)
- ② 依頼者の秘密を守ること
- ③ 信用を失墜する行為はしないこと

GLP においても ISO においても、分析を行う担当者の資質は重要視される。ヒトの資質



の妥当性確認、すなわち、ヒューマンバリデーションは、所内における OJT 教育、分析経験年数のほか、学歴、外部での研修、学会参加や発表などの客観的経歴から評価される。より直接的には国家試験を受けたり、外部の講習会やセミナーに参加し、資格証明書を取得していることが評価基準になる。

技術的能力に関しては過去にそれを保有していたことより現在その技能があることが重要である。また、国際的な規格では、分析所は所内の鍵となる職位に対して必要な資格及び経験の最小限のレベルを規定し、分析技術者個人の現在の技能を判断できるように、教育訓練歴、職務経歴、保有資格等を明らかにする文書を維持しなければならないとしている。

さらに、分析技術者にはコミュニケーションに対する能力も求められる。個人のコミュニケーション能力には以下の事項が含まれる：

- ・分析所又は分析室内の作業員、管理・監督者等との会話
- ・外部の機関やグループとの会話
- ・分析作業の状態に関する情報の管理
- ・グループ討議とミーティングにおける発表
- ・分析結果報告書、手順書及びその他の文書の執筆
- ・問題や解決策の特定に関する報告

#### 4. 分析室の環境

分析室の環境は、作業の質を損なうことのないように、十分なスペースを持ち、清浄で、整理されていなければならない。従って、分析所で 5S（整理・整頓・清潔・清掃・躰）運動を展開しているところが多い。最近では、環境分析のためにクリーンルームやクリーンベンチが用意されている分析所もある。

分析所は、試料受領及び保管、秤量並びに機器測定などの「非化学」区域、と試料の調製、抽出、試薬および測定標準の調製、及び他の化学反応を行う「化学」区域との区分けが必要である。これは、分析所の安全管理にも役立つ。ただし、安全と分析の質との間には直接的な関連性はない。もちろん、分析所はその品質の要求事項とは別に、安全規則にも従わなければならない。

#### 5. 計測・分析結果の品質管理と品質保証

日々の、バッチ毎の分析精度を監視するために、分析所は適切なレベルの内部品質管理（QC）を実施し、かつ可能な場合は、適切な技能試験スキーム（外部 QC）に参加する必要がある。QC のレベルとやり方は、重要性、分析の内容、分析の頻度、バッチの大きさ、自動化の程度、及び試験の難易度及び必要とされる信頼性によって異なる。

内部 (Internal) QC：ブランク、標準物質、スパイクされた試料、ブラインドサンプル、繰返し分析および所内標準物質などの QC 用試料を使用する。特に、QC 用試料の計測・分析結果を監視するために管理図を使用する。

技能試験 (Proficiency testing)（外部 (External) QC）：分析所の実力を自ら監視する最善の方法の 1 つは、定期的に技能試験に参加することである。相互比較分析による技能試験は、ISO/IEC ガイド 43-1 (JIS Q 0043-1) に従って実施され、国際的レベルで分析の質を

監視する重要な手段として受け入れられている。品質保証の手段として技能試験の結果を監視し、必要に応じて措置を講じることが重要である。従って、認定機関は、技能試験に参加することを要求事項として試験所に義務付け、不満足な結果が得られたら、その原因解析とそれに対する是正処置に関して報告求めることがある。放射能関連の技能試験（相互比較分析）としては、IAEAのAQCS (Analytical Quality Control Services)が30年以上の歴史を有する。

## 6. 信頼性の定量的指標「不確かさ」

分析の質を表す指標として、すなわち、分析結果の信頼性の物差しとして、新しい概念「分析の不確かさ」がある。「不確かさ」<sup>4)</sup>という言葉は「疑わしさ」を意味する。従来、分析値を評価するには、その正確さを知るために「誤差」を表現した。「誤差」は「真の値からの偏り」である。ところが、それでは「真の値」はと聞くと、「神様だけが知っている」という。結局、分析値の正確さ（信頼性）は「誤差」という定性的な用語では評価出来ないのではないか、と言うことになり、各業界で標準物質等を基準に真の値を定めて正確さを評価している。

最近、「誤差」にかわって「不確かさ」をつけて分析値がSI単位（mol）に結びつくこと、すなわち、トレーサビリティがあることを表示することで分析値が評価されるようになった。

規格には、不確かさに関しては以下のような要求が記載されている<sup>2)</sup>：

- 1) 試験所は、測定の不確かさを推定する手順をもち、適用しなければならない。但し、厳密で計量学的及び統計学的に有効な不確かさの計算ができない場合には、少なくとも不確かさのすべての要因の特定を試み、例えば、以前の経験又は妥当性確認のデータを活用して合理的な推定を行うこと。
- 2) 分析・測定の不確かさを推定する場合には、適切な分析方法を用いて当該状況下で重要なすべての不確かさの成分を考慮しなければならない。
- 3) 試験結果の解釈の為に必要で、適用可能な場合、試験報告書には、推定された分析・測定の不確かさに関する表明を行わなければならない。不確かさに関する情報は、①分析・測定結果の有効性又は利用に関係する場合、②依頼者から指示された場合、若しくは③不確かさが仕様の限界への適合性に影響する場合に必要とされる。

### 6. 1 不確かさの要因

不確かさを生じる要因には、上記規格の参考1にも例示されているように、多くの項目がある。その具体的な例としては、

- ・ サンプルング
- ・ 測定対象成分の抽出や濃縮時のバラツキ
- ・ マトリックス効果及び干渉
- ・ 試料の汚染
- ・ 環境条件の変動
- ・ アナログ計測器読み取り誤差
- ・ 装置、測定機器・容量測定器具等の不確かさ

- ・ 測定標準及び標準物質の表示値
- ・ 簡略化された定数値
- ・ ランダムなバラツキ

などがある。

## 6. 2 不確かさの見積もり

不確かさを見積もる具体的な手順は大筋以下のとおりである<sup>5)</sup>：

**ステップ1:** バラツキを生じさせる単位操作を測定対象ごとに分析操作手順を追って抽出する。

**ステップ2:** 不確かさの要因(不確かさの成分、Uncertainty Component)を洗い出し、特定する。

**ステップ3:** 各成分に対して標準不確かさ(Standard Uncertainty: 標準偏差として表したもの  $u$ )を見積もる。(ISOのガイド<sup>4)</sup>では、統計的解析により求められるもの(タイプA)とそれ以外の方法で評価されるもの(タイプB)に分類している)

**ステップ4:** 標準偏差で表された各成分の標準不確かさ  $u(y)$ を合成し分析全操作に対する合成標準不確かさ(Combined Standard Uncertainty)を算出する。拡張合成不確かさ(Expanded Uncertainty)を得るために合成標準不確かさに適切な包含係数(Coverage Factor)  $k$ を掛ける。信頼水準(Level of Confidence)を約95%とするには  $k = 2$ とする。多くの目的には  $k = 2$ が推奨されている。

## 6. 3 不確かさの報告の仕方

分析結果に不確かさをつけて報告する場合には、通常以下の情報を含めることが望ましいとされている：

- ①分析方法、分析結果およびその不確かさに関する記述。
  - ②分析結果の算出及び不確かさの見積もりのために行った補正及び使用した定数の値とその出典。
  - ③不確かさ成分の評価方法についての説明と不確かさ成分の全リスト。
- 但し、ルーチン分析の結果を報告するときには、拡張不確かさの値だけで良い。

不確かさの報告の仕方については、

- 1) 不確かさが合成標準不確かさ  $u_c$ として表されるときには、次の形式で記述する：

(結果)：  $x$  (単位)、標準不確かさ：  $u_c$  (単位)。

ここに標準不確かさは  $\sigma$  (標準偏差)に相当する

例  $^{137}\text{Cs}$ の放射能濃度： 3.52 Bq/kg 乾土

標準不確かさ： 0.07 Bq/kg 乾土

- 2) 拡張不確かさを報告する場合は、他に要求されなければ、結果  $x$  は包含係数  $k = 2$ として計算した拡張不確かさ  $U$ と共に下記のように記載する：

(結果)：  $x \pm U$  (単位)

例  $^{137}\text{Cs}$ の放射能濃度： 3.52  $\pm$  0.14 Bq/kg 乾土

- 3) 有効桁数と表示：

分析結果とその不確かさの数値は過度の桁数で示すべきではない。拡張不確かさ  $U$

または標準不確かさ  $u$  は通常 1 桁、必要な場合は 2 桁で表示する。分析結果は示された不確かさと有効桁を一致させて丸める。

## 7. 不確かさ見積もりの実例<sup>6)</sup>

### —大根中の放射性ストロンチウム ( $^{90}\text{Sr}$ ) 分析における不確かさ—

放射化学分析による環境試料（大根）の  $^{90}\text{Sr}$  分析における不確かさを求めた。ここで不確かさを評価した範囲は灰化した大根の灰試料を秤量するところから低バックグラウンド  $\beta$  線測定装置を用いて放射能を測定するところまでであり、環境からの試料の採取する時のばらつき及び生試料を灰化するための前処理工程における不確かさは考慮していない。

#### 7. 1 ステップ1：ばらつきを生じさせる分析操作の抽出

まず、ばらつきを生じさせる分析操作を測定対象毎に操作手順を追って書き出す。得られた  $^{90}\text{Sr}$  分析の分析フローを図1に示す。これには、文部科学省「放射能測定法シリーズ2放射性ストロンチウム分析法」を参考にした。

$^{90}\text{Sr}$  放射能濃度を求める計算式を下記に示す。この式からどのような測定対象があるかの理解が容易になる。

$$C_{\text{sample}} = N_{\text{net}} \cdot \epsilon^{-1} \cdot M^{-1} \cdot Y^{-1}$$

ここに、

$C_{\text{sample}}$ ：試料中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度 (Bq/g)

$N_{\text{net}}$ ：正味計数率 (=  $N_{\text{obs}} - N_{\text{BG}}$ , cps)

$\epsilon$ ：計数効率 (cps/dps)

$M$ ：試料重量 (g)

$Y$ ：化学回収率 (= (添加前と後の試料中の Sr 測定値の差) / (Sr 添加量))

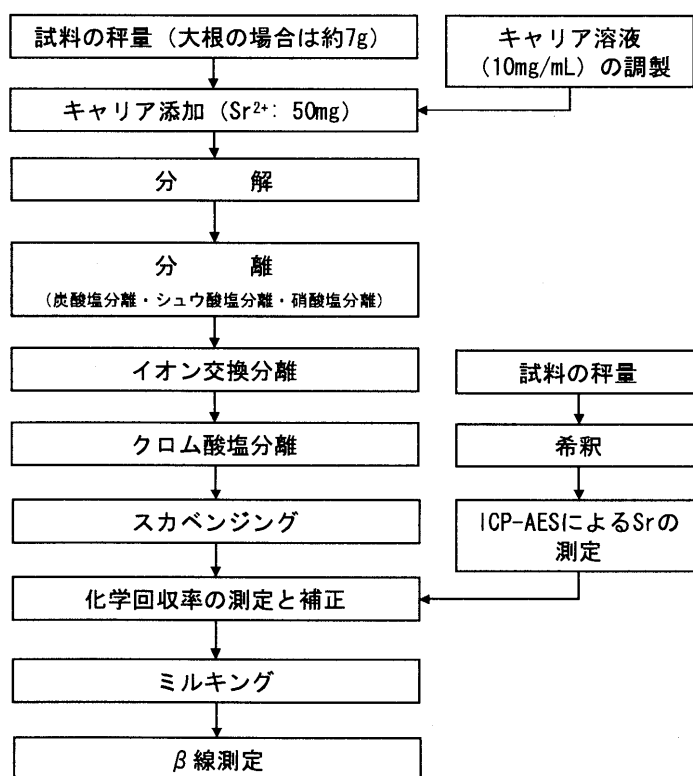


図1  $^{90}\text{Sr}$ 分析のフロー

#### 7. 2 ステップ2：不確かさの要因の抽出

次に各分析操作に対する不確かさの要因を洗い出し特性要因図（フィッシュボーン・ダイアグラム）を作成した。その結果を図2に示す。ここには主に測定対象までのふと骨までしか表示していないが、実際にはそれぞれに環境影響、担当者の熟練度、装置・計量器具類のメーカーの精度規格、回収率/効率など、さらに沢山の小骨が付くことになる。それらについては以下に詳細に示す。

## 7.3 ステップ3：不確かさ成分の評価

### 7.3.1 試料の秤量

生の大根 1kg に相当する灰化した試料 (7.01g) を天秤で秤取った。秤量には次の2つの主な不確かさがある。

- 天秤の直線性：製造元の検定保証値で±0.02g (信頼性レベル約95%)。従って、標準不確かさは  $0.02\text{g}/2=0.01\text{g}$  となる。
- 天秤の再現性：この天秤の再現性は別途 7g 付近および 250g 付近で繰り返し測定して求められ、標準偏差はともに 0.01g であった。それゆえ、標準不確かさとしてはこの値をそのまま用いた。

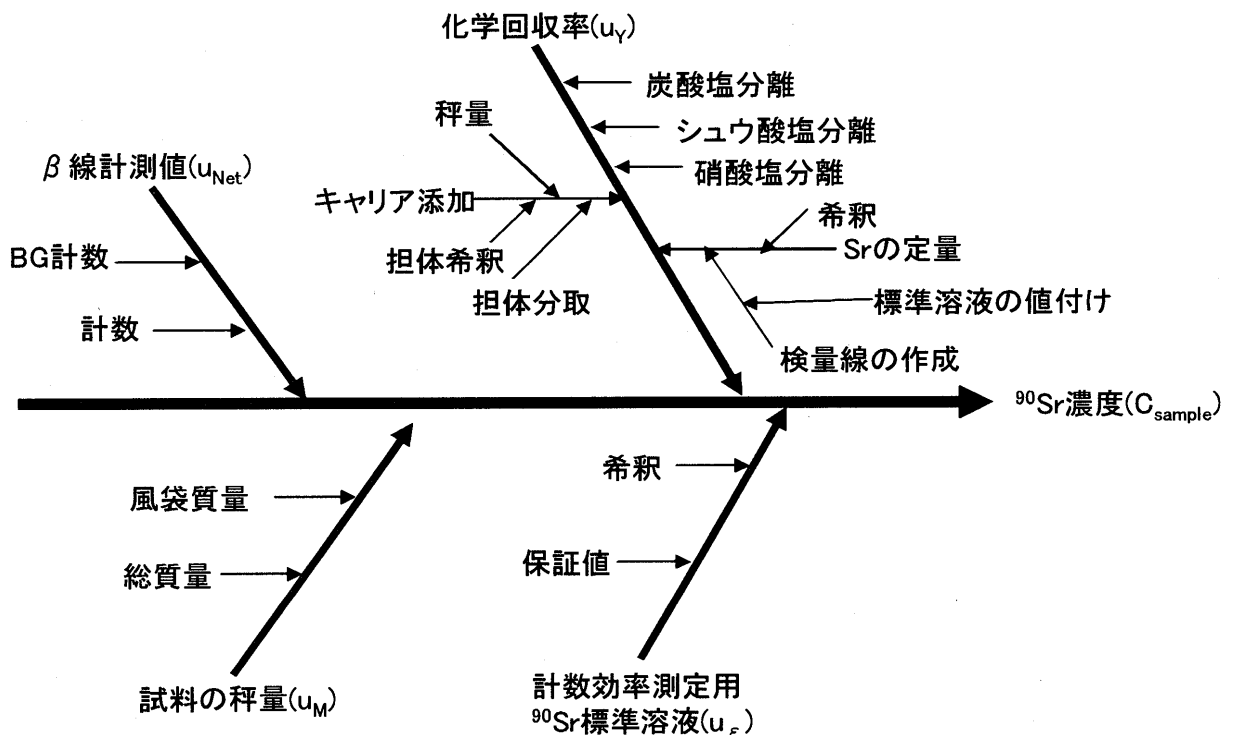


図2 不確かさの要因の抽出

試料を秤量する際には、全重量と風袋の秤量のために天秤を2回使用するのので、秤量操作における標準不確かさ ( $u_M$ ) は以下のようなになる。

$$u_M = \sqrt{(0.01^2 + 2 \times 0.01^2)} = 0.0173\text{g}$$

ゆえに、灰試料、 $M=7.01\text{g}$  の秤量の相対標準不確かさ ( $u_{\text{MRSD}}$ ) は

$$u_{\text{MRSD}} = 0.0173/7.01 \times 100 = 0.247\%$$

### 7.3.2 Sr キャリア溶液の調製

秤量した試料に化学回収率を求めるために Sr のキャリア溶液を添加する。キャリア溶液の調製に係る不確かさは以下のとおりである。

(1) キャリア原液 ( $\text{Sr}^{2+}$  100mg/mL) の調製

a) 秤量の不確かさ：

硝酸ストロンチウム 241.53g を秤量して 1L の全量フラスコに入れ、水に溶解して標線まで希釈する。使用した天秤は 7.3.1 と同様であるため標準不確かさ  $u_1=0.0173\text{ g}$  である。従って、秤量の相対標準偏差 ( $u_{1\text{RSD}}$ ) は

$$u_{1\text{RSD}}=0.0173/241.53\times 100=0.0072\%$$

b) 計量の不確かさ

次に、1L の全量フラスコを用いる溶液の定容には次の 3 つの主な不確かさがある。

① 表示容量の不確かさ：製造元の表示は  $\pm 0.3\text{ mL}$  であった。通常、製造元が表示するこの数字は信頼レベルなしで表示されているが、二等辺三角形分布を仮定し標準不確かさは  $0.3\text{ mL} / \sqrt{6}=0.12\text{ mL}$  であるとした。

② 標線合わせの変動：別途求めた併行精度は、標準偏差= $0.09\text{ mL}$  であった。

③ 温度効果（検定時と測定時のフラスコおよび溶液の温度差）：温度幅を  $\pm 3^\circ\text{C}$ （信頼性レベル 95%）とすると、水の膨張率は  $2.1\times 10^{-4}\text{ mL }^\circ\text{C}^{-1}$  であり、一方、ガラスの膨張率は無視できるので、 $u(\text{temp.}) : 1000\times 3\times 2.1\times 10^{-4} / 1.96=0.321\text{ mL}$  となる。

従って、1L の全量フラスコを用いる溶液の定容作業の標準不確かさ ( $u_2$ ) は

$$u_2=\sqrt{(0.12^2+0.09^2+0.321^2)}=0.354\text{ mL}$$

また、定容作業の相対標準不確かさ ( $u_{2\text{RSD}}$ ) は

$$u_{2\text{RSD}}=0.354/1000\times 100=0.0354\%$$

故に、キャリア原液の濃度の相対標準不確かさ  $u_{3\text{RSD}}$  は、 $u_{1\text{RSD}}$  および  $u_{2\text{RSD}}$  を合成して

$$u_{3\text{RSD}}=\sqrt{0.0072^2+0.0354^2}=0.036\%$$

(2) キャリア原液の希釈によるキャリア溶液の調製

キャリア原液を 200mL のホールピペットを用いて分取し、2L の全量フラスコへ入れ希釈しキャリア溶液 ( $\text{Sr}^{2+} 10\text{ mg/mL}$ ) を調製する。

ホールピペットも全量フラスコと同様に 3 つの不確かさがある。

① 表示容量の不確かさ：製造元の表示は  $\pm 0.1\text{ mL}$  であった。従って、標準偏差は  $0.1\text{ mL} / \sqrt{6}=0.041\text{ mL}$  となる。

② 標線合わせの変動：別途求めた繰り返し実験から、標準偏差= $0.10\text{ mL}$

③ 温度効果：(1) ③と同様に見積もると

$$u(\text{temp.}) : 200\times 3\times 2.1\times 10^{-4} / 1.96=0.064\text{ mL}$$

従って、200mL のホールピペットを用いる溶液の分取の標準不確かさ ( $u_4$ ) は以下のようになる。

$$u_4=\sqrt{(0.041^2+0.10^2+0.064^2)}=0.125\text{ mL}$$

よって、200mL のホールピペットを用いる溶液の分取の相対標準不確かさ ( $u_{4\text{RSD}}$ ) は

$$u_{4\text{RSD}}=0.125/200\times 100=0.0625\%$$

次に、2L の全量フラスコに入れ標線に合わせる際の不確かさ ( $u_5$ ) は (1) b) と同様に評価した。すなわち、表示容量の不確かさは、製造元が表示している  $\pm 0.5\text{ mL}$  から、その標準不確かさは  $0.5\text{ mL} / \sqrt{6}=0.20\text{ mL}$  とした。また、標線合わせの変動は併行精度から標準偏差= $0.14\text{ mL}$ 、また、温度効果は

$$u(\text{temp.}) : 2000 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / 1.96 = 0.643 \text{ mL}$$

と見積もった。従って、

$$u_5 = \sqrt{0.20^2 + 0.14^2 + 0.643^2} = 0.688 \text{ mL}$$

その相対標準不確かさ ( $u_{5\text{RSD}}$ ) は

$$u_{5\text{RSD}} = 0.688 / 2000 \times 100 = 0.034 \%$$

ゆえに、キャリア溶液の濃度、10mg/mL の相対標準不確かさ ( $u_{6\text{RSD}}$ ) は

$$u_{6\text{RSD}} = \sqrt{u_{3\text{RSD}}^2 + u_{4\text{RSD}}^2 + u_{5\text{RSD}}^2} = \sqrt{0.036^2 + 0.0625^2 + 0.034^2} = 0.0797 \%$$

### 7.3.3 Sr<sup>2+</sup>キャリア溶液の添加

5mL のホールピペットを用いてキャリア溶液の一定量を取り試料に添加する。この際も 7.3.2 と同様にホールピペットの不確かさを求める。すなわち、製造元の表示  $\pm 0.015 \text{ mL}$  から、標準不確かさは  $0.015 \text{ mL} / \sqrt{6} = 0.0061 \text{ mL}$ 、標線合わせの変動の標準偏差 =  $0.0013 \text{ mL}$ 、および温度効果から、Sr キャリア溶液の添加にかかる標準不確かさ

$$u_7 = \sqrt{0.0061^2 + 0.0013^2 + 0.0032^2} = 0.0070 \text{ mL}$$

が見積もられた。その相対標準不確かさ ( $u_{7\text{RSD}}$ ) は

$$u_{7\text{RSD}} = 0.0070 / 5 \times 100 = 0.14 \%$$

ゆえに、Sr キャリア添加量、50mg の相対標準不確かさは、

$$u_{\text{SrRSD}} = \sqrt{u_{6\text{RSD}}^2 + u_{7\text{RSD}}^2} = \sqrt{0.0797^2 + 0.14^2} = 0.161\%$$

### 7.3.4 化学回収率測定の不確かさ

秤量した灰試料は酸を加え分解し抽出した後、種々の分離工程を経てストロンチウムを単離し、重量測定し、Sr 添加前の試料中の Sr 量を ICP-AES で測定して、Sr 添加量からその化学回収率を求める。これには所内標準試料（灰試料）を用いた。50 試料の化学回収率の平均値と標準偏差はそれぞれ 91.6% および 2.57% であった。この標準偏差は、化学処理工程をも含めた Sr 分析測定 of 標準不確かさと見なすことができる。従って、Sr 分析測定の相対標準不確かさ ( $u_{8\text{RSD}}$ ) は

$$u_{8\text{RSD}} = 2.57 / 91.6 \times 100 = 2.81 \%$$

### 7.3.5 Sr 濃度の測定

化学回収率を算出するために試料中のストロンチウム量を重量法で求めるが、得られる値はキャリアとして添加したストロンチウム量と当初から試料中に含まれるストロンチウム量の合量であるため、試料に含まれるストロンチウム量を別途求める。この分析工程も試料のサンプリングから分解、抽出、希釈および測定 of 各ステップがあるが、所内標準試料を用いて得られた結果のばらつきから標準不確かさを求めた。

ICP-AES で定量した所内標準試料 (n=50) のストロンチウム濃度および標準偏差はそれぞれ 0.77mg/g 灰 および 0.023mg/g 灰 であった。

試料 (7.01g) に加えた Sr<sup>2+</sup>キャリア量は 50mg なので、それに対する相対標準不確かさを求めると

$$u_{9\text{RSD}} = 0.023 / (50 / 7.01) \times 100 = 0.32 \%$$

以上の不確かさを合成して、求められる化学回収率の不確かさを見積もると

$$u_{YRSD} = \sqrt{u_{SrRSD}^2 + u_{8RSD}^2 + u_{9RSD}^2} = \sqrt{0.161^2 + 2.81^2 + 0.32^2} = 2.83\%$$

### 7.3.6 低バックグラウンドβ線測定装置による測定

測定試料は低バックグラウンドβ線測定装置を用いて測定する。今回の計数値は 99 カウントであり計数誤差 (1σ) はその平方根の 9.9 カウントである。また、バックグラウンドの計数値は 21 カウントであり計数誤差 (1σ) はその平方根の 4.6 カウントである  
測定における標準不確かさ ( $u_{Net}$ ) は

$$u_{Net} = \sqrt{9.9^2 + 4.6^2} = 10.92 \text{ カウント}$$

従って、測定、 $N_{net}=99-21=78$  カウントの相対標準不確かさ ( $u_{NetRSD}$ ) は

$$u_{NetRSD} = 10.92/78 \times 100 = 14.0\%$$

### 7.3.7 計数効率測定用 $^{90}\text{Sr}$ 標準溶液

試料の放射能濃度を求めるためには、測定された試料のカウント数をその装置の計数効率で除して放射能強度を算出する必要がある。従って、標準線源を用いてβ線測定装置の計数効率を決定しなければならない。その際に用いられる標準線源の値付け値の不確かさは添付される成績書から求められる。

購入した線源の拡張不確かさは 2.5% ( $k=2$ 、信頼レベル約 95%) と表記されている。故に、効率測定用  $^{90}\text{Sr}$  標準溶液の相対標準不確かさ ( $u_{10RSD}$ ) は

$$u_{10RSD} = 2.5/2 = 1.25\%$$

標準溶液は 5mL のホールピペットを用いてビーカーに分取する。これも 7.3.2 と同様にホールピペットの不確かさを求める。すなわち、製造元の表示  $\pm 0.015\text{mL}$  から、標準不確かさは  $0.015\text{mL} / \sqrt{6} = 0.0061 \text{ mL}$ 、標線合わせの変動の標準偏差 =  $0.0013\text{mL}$ 、および温度効果から、標準溶液の分取にかかる標準不確かさ ( $u_{11}$ ) は

$$u_{11} = \sqrt{0.0061^2 + 0.0013^2 + 0.0032^2} = 0.0070 \text{ mL}$$

が見積もられた。その相対標準不確かさ ( $u_{11RSD}$ ) は

$$u_{11RSD} = 0.0070/5 \times 100 = 0.14\%$$

以上の不確かさを合成して、効率測定用  $^{90}\text{Sr}$  標準溶液の相対標準不確かさ ( $u_{\epsilon RSD}$ ) を見積もると

$$u_{\epsilon RSD} = \sqrt{u_{10RSD}^2 + u_{11RSD}^2} = \sqrt{1.25^2 + 0.14^2} = 1.26\%$$

## 7.4 ステップ4：不確かさの合成

以上の標準不確かさをまとめると表2のようになる。各ステップの不確かさの成分、原因、評価方法および標準不確かさを示し最後に合成不確かさを示した。表2の各要因の相対標準不確かさから、各要因が独立であるとして合成標準不確かさを計算すると、

$$u_{cRSD} = \sqrt{u_{MRSD}^2 + u_{YRSD}^2 + u_{NetRSD}^2 + u_{\epsilon RSD}^2} = \sqrt{0.247^2 + 2.81^2 + 14.0^2 + 1.26^2} = 14.34\%$$

拡張不確かさは包含計数、 $k=2$  を用いて、



$$U_{cRSD}=14 \times 2=28\%$$

これを放射能濃度に換算すると

$$U=0.043 \times 0.28=0.012 \text{ Bq/試料}$$

従って、定量値は

$$C_{\text{sample}}=0.043 \pm 0.012 \text{ Bq/試料}$$

**表2 不確かさの評価結果一覧表**

記号	説明	値	標準不確かさ (u)	相対標準不確かさ ( $u_{RSD}$ ) (%)	求め方
M	試料の秤量	7.01g	0.0173g	0.247	検定証と併行精度
Y	化学回収率	91.6%	2.57%	2.81	室内再現精度
$N_{\text{Net}}$	正味計数値 (60分計数)	78 カウント	10.92 カウン ント	14.0	計数誤差
$\epsilon$	計数効率	0.649 cps/Bq	0.00812 cps/Bq	1.26	保証書
$C_{\text{Sample}}$	試料中の $^{90}\text{Sr}$ 濃度	0.043 Bq/試料	0.00617 Bq/試料	14.34	計算

ここでは、測定中の  $^{90}\text{Sr}$  の壊変や半減期補正の不確かさ等は十分に小さいとして無視したが、放射能レベルが高く、精密な測定が行える場合には考慮する必要がある。

各不確かさの要因のうち寄与の大きいステップを見出すためには、表2をさらに図示するのが便利である。この例では、計数値のばらつきによる不確かさがその大部分を占め、ここに示した環境試料のように極めて低放射能濃度レベルでは不確かさのほとんどが計数値の統計的計数誤差によることがわかる。

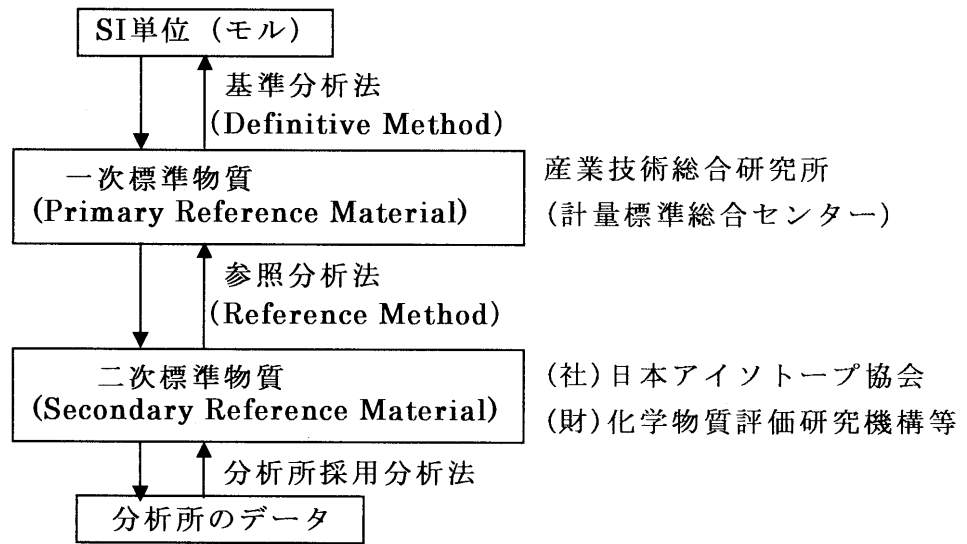
## 9. 化学の度量衡におけるトレーサビリティ<sup>7)</sup>

分析値の信頼性は、その値が国際的又は国家の標準に結びつくトレーサビリティが確保されていることを示すことによっても説明できる。トレーサビリティ(Traceability)は、「もとを辿ることができること(求源性)」という意味であるが、「測定結果又は標準値が、不確かさを付けて、切れ目のない比較の連鎖を通じて国家標準又は国際標準に関連づけられ得ること」と定義されている。すなわち、標準器、または基準器の値が、どの程度の精度で国際あるいは国家標準とのつながりを持っているかということを確認する体系をいう。

これを分析化学の分野に取り入れれば、化学分析値についても信頼性が保てるようになる。すなわち、分析化学の分野では、図3に示すように、化学量の基準となるのはモル(mol)というSI単位であり、長さを測る物指しや重さを量る分銅に代わって標準物質が比較対

照として使われる。わが国の一次標準は独立行政法人産業技術総合研究所の計量標準総合センター（NMIJ）で値付けされるが、それに基づいた二次標準物質は、放射性物質に関しては社団法人日本アイソトープ協会から提供されている。

一般的には一次標準物質中の目的成分量を基準分析法で求め、この基準値をもとに、相対的な量を参照分析法により求めて二次標準物質に値付けを行う。さらに、分析所の日常分析方法を用いて二次標準物質の値と比較し、試料の分析値を決定する。すなわち、分析値は、二次標準物質、一次標準物質を介してSI単位のモルにトレーサブルとなるのである。



**8. 信頼性のある結果を得るにはサンプリングが決め手**

**図3 化学量のトレーサビリティ**

分析試料が元の物質を代表していない場合、どんなに分析方法が良くても、どんなに慎重に分析を行ったとしても、測定した分析結果を元の物質の真の値に結び付けることは不可能である。最終結果は、分析方法にも左右されるが、常に、サンプリングプロセスに大きく依存する。特に、分析方法が改善され、より少量の試料の使用で分析できるようになるにしたがって、サンプリングに基づく誤差が大きくなり、かつ分析全体の不確かさが増大する。

分析所が全くサンプリングに関与しない場合、試料を受け取ったそのままを分析した旨、報告書の中に記述する。分析所がサンプリングを実施したか、又は指揮した場合は、分析所は使用した手順を記述し、その操作によることで結果に及ぼす何らかの限界があれば、それについて報告する。

試料の輸送等、取扱いのために使用する包装材及び器具や機器は、試料に接触するあらゆる表面が不活性であるものを選定する。容器またはその栓から試料に溶出する金属または可塑剤による試料の汚染の可能性に対しては特別に注意を払うこと。また、試料のラベルは、明確に識別するための重要な文書の1つである。従って、ラベルは試料にしっかりと取り付け、試料を分割したり、サブサンプルにしたり、または試料調製した場合に、試料のラベル又は包装に直接書き込むことが肝要である。また、ラベルは、退色、オートクレーブ処理、試料または試薬のこぼれ、温度および湿度の極端な変化にも耐え得るものとする。ラベルには、試料の採取者及び分析者を含む関与した全ての担当者を識別できるよう要求されることがある。

## 10. おわりに

分析値の信頼性については、例え、基準分析法を用いるなど、分析法が良いことだけで得られるものではない。GLP や ISO/IEC 17025 の要求事項を満足させることはもちろん、それ以上に、分析技術者一人一人が、その技能に磨きをかけて熟練し、常に自分自身に問いかける姿勢で業務を遂行して、初めて確保されるものである。このことは、分析の分野ばかりではなく、全てに共通である。常に、上記品質マネジメントシステムの中で各個人が献身的に自分自身の責任を全うし、失われてきた信頼性を回復したいものである。

## 参考文献

- 1) The OECD Principles of Good Laboratory Practice; Environment Monograph No. 45, (1992), OECD
- 2) ISO/IEC 17025: 1999 “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories”; JIS Q 17025: 2000 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」
- 3) EURACHEM Guide “The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A laboratory guide to method validation and related topics”
- 4) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO、Geneva、Switzerland 1993. (ISBN 92-67-10188-9); 飯塚幸三監修、「計測における不確かさの表現のガイド」(1996)、日本規格協会
- 5) “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” 2<sup>nd</sup> Ed. (2000)、Eurachem/CITAC
- 6) 真田哲也、高田芳矩「分析の不確かさとその実例」ケミカル・エンジニアリング、47、(6)、413(2002)
- 7) 久保田正明編：「標準物質—分析・計測の信頼性確保のために—」(1998)、化学工業日報社

## 生体中のアルミニウムの放射化分析

加藤 洋<sup>1</sup>, 佐藤武雄<sup>2</sup>, 山本好男<sup>3</sup>, 中野幸廣<sup>4</sup><sup>1</sup>東京都立保健科学大学, <sup>2</sup>東京都神経科学総合研究所, <sup>3</sup>滋賀医科大学, <sup>4</sup>京都大学原子炉実験所

## 1 はじめに

我々は、ヒト組織試料中の多元素分析を目的に、その基礎的検討を行い、信頼性・感度・非破壊性・多元素同時分析などに優れた機器的中性子放射化分析 (INAA) 法を適用してきた<sup>1)</sup>。しかし、INAA法の適用には解決すべき問題点を有する元素もある。その一例にアルミニウムが挙げられる。通常の生体試料中にはリンが数千から数万 ppm 存在しており、このリンからは中性子照射時の速中性子による (n,α) 反応により <sup>28</sup>Al が生成され、アルミニウムの分析の妨害となる。これらについては、水本ら<sup>2)</sup> や Speziali ら<sup>3)</sup> の検討例があるが、生体試料への応用的な検討例は見あたらない。また、照射試料の一般的な包装材であるポリエチレンシートには、通常、フェノール系・リン系・イオウ系の酸化防止剤が添加されており、この添加物中のリンも妨害となる。さらに、シートの密着を防止するためのアンチブロック剤として酸化シリコンが数百から数千 ppm 添加される場合もあり、このケイ素による (n,p) 反応もリンと同様の妨害反応となる。本報告では、これらの問題点について定量的に検討したのでその結果を述べる。

## 2 実験

ポリエチレン中の不純物としての添加物の検討に供したポリエチレンシートの種類は、表1の結果に示した通りである。ヒト組織は脳、心臓、肺、筋肉、肝臓、腎臓、膵臓、脾臓で、凍結乾燥し試料とした<sup>1)</sup>。また、方法論の妥当性等を検討するために用いた標準物質は表3の結果に示した11種である。これらのヒト組織・標準物質の封入袋としては不純物の量の少ない表1の⑥のポリエチレン袋を用い、個々の試料について袋からの寄与の補正も行った。比較試料は、原子吸光分析用アルミニウム標準液 (関東化学㈱: 1000 ppm) を濾紙に 30 ml 滴下し、同様のポリエチレン袋で封入した。照射は、生体試料中に高い存在度を示すナトリウムや塩素からの生成核種の半減期などを考慮し、京都大学原子炉実験所の照射孔 Pn-1 で 40 秒行った。試料のγ線スペクトロメトリーは、測定中の <sup>28</sup>Al の減衰や不感時間を考慮し、検討した結果から 100 秒の測定が最適と判断した。

## 3 結果および考察

Pn-1 における速中性子によるリンおよびケイ素からの妨害係数は、各々  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $3.1 \times 10^{-3}$  であり、照射ごとの妨害係数の変動は 3% 以内であった。各種の試料封入材料中の不純物の結果は表1に示した。この数値はアルミニウムの存在度ではなく、<sup>28</sup>Al のピークをアルミニウム由来と想定しアルミニウムに換算したものである。従って、測定試料が袋の交換なく測定に供せられた場合、袋の重量に応じてこのアルミニウムの値が加算されることになる。我々の例では、①を用いて重量 50 mg の試料を照射した場合、試料封入袋1個の重量約 5.5 mg, すなわち 0.55 μg のアルミニウムに相当する <sup>28</sup>Al のピークを加算して測定することになる。これは試料のアルミニウム濃度 11 μg/g に対応することに

なる。通常の生体試料中のアルミニウム濃度を考えると封入袋からのアルミニウムは大きな寄与であり、試料によっては数百%になる場合もある。<sup>28</sup>Al の半減期から、測定時の袋の交換は実際的でなく、不純物の少ない袋の使用、またはそれらに対する補正が必要である。この妨害ピークがポリエチレン中のリンまたはケイ素あるいは本来のアルミニウムのいずれに起因するのかは現在不明で、さらに詳細な検討を必要とするが、本実験で使用した袋からの影響は2.5%以下で無視できる範囲であった。

各種標準物質中のアルミニウムの存在度を表2に示した。ケイ素の寄与率はリンに比較して係数で3と大きい、生物体標準物質中のケイ素の存在量は数十 ppm と小さいためほとんど無視できる場合が多い。表中の補正なしの値は、測定中の<sup>28</sup>Al の減衰補正およびリンからの寄与の補正がなされていないもので、補正值に対するリンの寄与率： $(補正なし - 補正值) / 補正值$ を同時に示した。リンの値について、保証値の示されている物質はその値を、示されていない物質については PIXE 法でリンの値を求めて、補正を行った。アルミニウムの保証値が示された物質は少ないが、保証値との一致は非常に良い。特に、Dogfish の場合は、リンの存在度が高いため大きな寄与率となること、またアルミニウムの存在度も小さいことを考慮すれば、良い補正がなされていると判断できる。Whey Powder では参考値との違いが示されたが、この参考値<sup>4)</sup>について詳細に検討すると、Whey Powder については NAA 法による値が多く採用されており、この参考値は本実験での補正なしの値 ( $57.1 \pm 2.9$ ) とよく一致しており、参考値の算出にこの補正の考慮がなされていなかったと思われる。参考値の倍近い値を示した Mussel Tissue では情報がなく比較できない。これらの結果から、本法における補正はリンが高い存在度でかつアルミニウムが低い存在度の試料であっても適用でき妥当な方法であると考えられる。リンの寄与を補正するにあたっては試料中の正確なリンの濃度を求めることが求められる。我々は、核的手法として現在は PIXE 法を使用しているが、今後は中性子放射化による ( $n, \gamma$ ) 反応生成核種である <sup>32</sup>P の液体シンチレーション法での  $\beta^-$ 線測定によるリンの定量を PIXE 法に併用したいと考えている。

ヒト組織 (8 種類) への本法の適用結果を表3に示す。同時に、PIXE 法による各組織中のリンの濃度の平均値および同様のリンの補正の寄与率も示した。明らかに、肺を除く各種組織においてはアルミニウムの存在度も 10 ppm 程度と小さく、リンの寄与は大きく影響し、なかでもリンの存在度が大きい脳や脾臓においては寄与率が 100 % 近くまたはそれを超えている。同表には、NAA 法によるアルミニウムの文献値<sup>5)</sup>を示した。過去の結果がこれらの補正がなされたものかどうかは不明であるが、比較してみるとこれら過去の結果が明らかに高い値を示している。

これらの結果を総合すると、アルミニウムの高感度な分析法として適用されてきた INAA 法で得られた従来の結果、特にアルミニウムの存在度の低い生体試料の結果に対しては、見直しが必要と考えられる。

## 文献

- 1) Katoh Y, Sato T and Yamamoto, *Biol Trace Element* 90, 57-70, 2002.
- 2) 水本良彦, 岩田志郎, 他, *Radioisotopes* 33, 10-16, 1984.
- 3) Speziali M, Casa MD, Orvini E, *Biol Trace Element* 17, 271-284, 1988.
- 4) Zeiller E, Strachnov V, Dekner R, IEA/AL/034, 1990.
- 5) Nishiyama K, Miki T, et al., *Co-operative Research (A)* 5730014, 1985.

表1 各種ポリエチレン袋中のアルミニウム相当量 (μg/g)

ポリエチレンシート	Al濃度	ポリエチレンシート	Al濃度
①京大使用内袋	100	⑥A社ポリエチレン袋1	0.33
②京大指定外袋(新)	45.8	⑦A社ポリエチレン袋2	55.5
③京大指定外袋(旧)	18.3	⑧A社ポリエチレン袋3	63.9
④日本原研使用内袋	0.19	⑨A社ポリエチレン袋4	40.4
⑤日本原研使用市販袋	116	⑩B社ポリエチレン袋	0.23

表2 各種標準物質中のアルミニウム存在度 (μg/g, 乾燥)

標準物質名	Al濃度(寄与率)	P	Al
Animal Bone	7.57±3.91 (1350)	102000 <sup>a)</sup>	
Bovine Liver	2.27±0.8 (48.8)	11100 <sup>c)</sup> (11000 <sup>d)</sup> )	
Bowen's Kale	39.5±2.5 (11.3)	4880 <sup>a)</sup>	39.9 <sup>a)</sup>
Dogfish	10.2±1.1 (93.4)	9490 <sup>d)</sup>	10.9 <sup>a)</sup>
Lobster(TORT-1)	40.7±6.8 (14.7)	8790 <sup>a)</sup>	
Lobster(TORT-2)	41.4±8.8 (21.6)	6100 <sup>c)</sup> (10200 <sup>d)</sup> )	
Mussel Tissue	9.09±1.88 (66.8)	6070 (6740 <sup>d)</sup> )	4.8 <sup>b)</sup>
Orchard Leaves	408±9 (5.2)	2100 <sup>b)</sup>	
Pig Kidney	7.98±1.82 (143)	11400 <sup>c)</sup> (11800 <sup>d)</sup> )	
Pine Needle	587±13	1070 <sup>a)</sup>	587 <sup>a)</sup>
Whey Powder	40.9±2.9 (39.6)	16210 <sup>a)</sup>	53 <sup>b)</sup>

a) 保証値, b) 参考値, c) PIXE法による値, d) 日本食品分析センターによる値

表3 各種ヒト組織中のアルミニウム存在度 (μg/g, 乾燥)

組織名	補正なし	補正值	寄与率	p (mg/g)	文献値 <sup>5)</sup>
Brain	21.7±1.6	11.5±1.1	88.7	10200±1700	29.1±15.4
Heart	18.9±1.9	12.8±1.5	47.7	6110±880	25.4±28.3
Kidney	15.7±3.1	9.1±3.1	72.5	6600±100	18.0±13.3
Liver	15.9±2.0	10.4±1.7	52.9	5400±450	32.8±30.4
Lung	55.8±40.3	50.1±41.1	11.4	5700±1100	186±239
Muscle	9.0±4.2	5.9±3.1	52.5	3120±1410	
Pancreas	15.5±5.7	8.5±3.8	82.3	6960±2330	31.1±32.2
Spleen	16.6±2.2	7.5±1.5	121.3	9120±1840	21.5±21.7

## Aluminum Analysis in Living Matter by Neutron Activation Analysis

Katoh Y.<sup>1)</sup>, Sato T.<sup>2)</sup>, Yamamoto Y.<sup>3)</sup> and Nakano Y.<sup>4)</sup>

- 1) Tokyo Metropolitan University of Health Sciences
- 2) Tokyo Metropolitan Institute Neuroscience
- 3) Shiga University of Medical Science
- 4) Research Reactor Institute, Kyoto University

The determination of Al by INAA in living matter contains some problems; 1) the enclosing bag by made polyethylene include phosphorus and silicon as an additions. 2) The living matter includes the abundant of phosphorus and silicon in matter. These elements interfere the Al determination by  $^{31}\text{P}(n,\alpha)$  and  $^{28}\text{Si}(n,P)$  reactions: the interference factors from each elements were  $1 \times 10^{-3}$  and  $3 \times 10^{-3}$ , respectively. The enclosing bags used in conventional experiments include the impurities equivalent to Al value from 0.2 to 116  $\mu\text{g/g}$ . The corrections for biological standard materials were very excellent within the factor  $10^3$  of the contribution rate from interference elements. In the case of practical human tissues, though the contributions from silicon were negligible, the interference from phosphorus was over 50 % except for lung. The correction for interference reaction for Al determination in living matter is indispensable.

(専門研究会報告書より転載)

# 大気－水－土壌－土壌－植物系でのアンチモンの動態把握と健康リスク評価

堀内将人  
大同工業大学

## 1. はじめに

土壌汚染は、付加された汚染物質の大部分が土壌に吸着・保持されるため蓄積性を持ち、農作物や地下水等に長期に渡って影響を及ぼす。土壌の吸着・保持力は環境影響に対する緩衝力でもあるため、汚染物質による被害が顕在化しにくく、汚染した土壌を浄化するには時間・労力・費用がかかる。

発表者は従来から土壌中元素濃度に関するデータを蓄積してきた。その結果、清掃工場周辺や一般市街地においてケミカルフォールアウトによる汚染が認められる重金属として、アンチモンに注目し研究を行ってきた。アンチモンは慢性毒性が高く、1993年に改正された水道水質基準・水質環境基準では（要）監視項目として0.002mg/Lという厳しい値が設定された。その後、1999年2月に一度指針値は削除されたが、2004年3月には再度見直しがなされ指針値0.02mg/Lが設定された。

本報では、旧アンチモン製錬工場周辺を対象に、1995年～2000年に大気－水－土壌－作物系でのアンチモン調査を実施した結果、ならびに調査結果を用いて周辺住民の健康リスク評価を実施した結果について報告する。

## 2. 製錬工場周辺環境中のアンチモン濃度の分析と評価

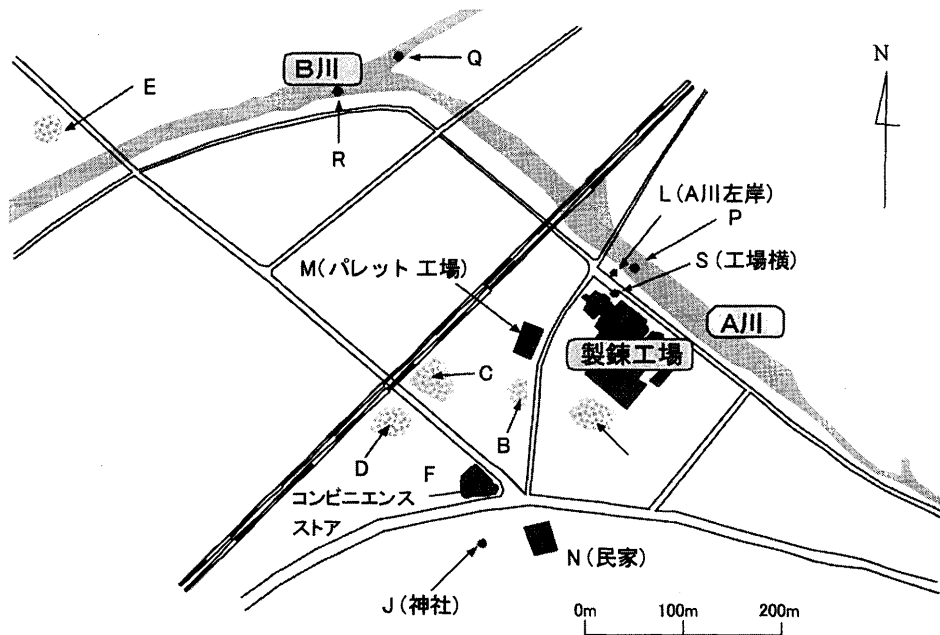
### 2-1 調査地の概要

調査対象地は滋賀県坂田郡米原町に位置するT産業（株）の周辺である。T産業は現在金属アンチモンから三酸化アンチモンの精製のみを行っているが、1981年2月まではH金属工業が同地でアンチモンの製錬も行っていた。人や周辺環境への被害は1967年頃から顕在化し始め、H金属の周辺での松林の枯死、畑作物の被害、住民に皮膚発疹が多発するようになった。京都大学災害研究グループは、1970年から1980年代にかけてこの問題に取り組み、周辺環境の状態、住民および工場従業員の健康、アンチモンの体内蓄積等について詳細な調査を実施した<sup>(1)</sup>。

### 2-2 試料の採取および分析方法

1995年～1998年にかけて、対象地域において土壌、水、作物、大気（浮遊粉塵）、生体試料を採取し、試料中のアンチモン濃度を定量した。製錬工場および試料採取地点の地図を図1に示す。生体試料としては、製錬工場に近い地点に居住する住民およびMパレット工場の従業員から、毛髪、爪、尿を提供していただいた。土壌、作物、大気、爪、毛髪各試料は採取後60℃の乾燥器内で48時間乾燥させたのちメノウ鉢で細かく粉砕した試料について、中性子放射化分析法によりアンチモン濃度を定量した。中性子放射化分析は、京都大学原子炉実験所圧気輸送管（pn-2、中性子密度 $3.5 \times 10^{15} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ ）において行った。照射時間は3600秒で、冷却時間は中寿命核種については7～9日、長寿命核種については20～30日とした。計測には4096チャンネル波高分析器付きGe半導体検出器（EG&G社製、ORTEC Hp-Ge Ge COAXIAL DETECTOR）を用いた。計測時間は、中寿命核





土壌試料	耕作地	A, B, C, D, E
	非耕作地	S, L, J
作物試料		A, B, C, D, E
環境水試料	地下水	C 河川水 P, Q, R
	水道水	F
大気試料		M, C, N
生体試料	尿、爪、毛髪	M, N

図1 製錬工場周辺の試料採取地点

種については3000秒、長寿命核種については7200秒とした。 $^{124}\text{Sb}$ の $\gamma$ 線エネルギーは1691.56 [keV]を採用した。標準試料としてBCR176 (Commission of The European Communities, City Waste Incineration Ash) を試料と同時に照射、計測し、未知試料中元素濃度の補正を行った。

環境水試料および人の尿試料は、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、京都大学原子炉実験所所有のICP質量分析器 (YOKOGAWA製, HP-4500) によりアンチモン濃度を定量した。

## 2-2 結果および考察

### (1) 土壌中アンチモン濃度

表層土壌中アンチモン濃度を図2, 3に示す。アンチモンの土壌中濃度の自然界値は $0.13\sim 0.91$  [mg/kg]と報告されており、製錬工場周辺土壌は非耕作土壌、耕作土壌ともに現在もアンチモンで汚染されていることは明らかである。また、製錬工場に近い地点から順にアンチモン濃度が高くなっている。特に、工場の最近傍であるS地点 (工場横) およびL地点の土壌中アンチモン濃度は、自然界値の1000倍以上に達する。

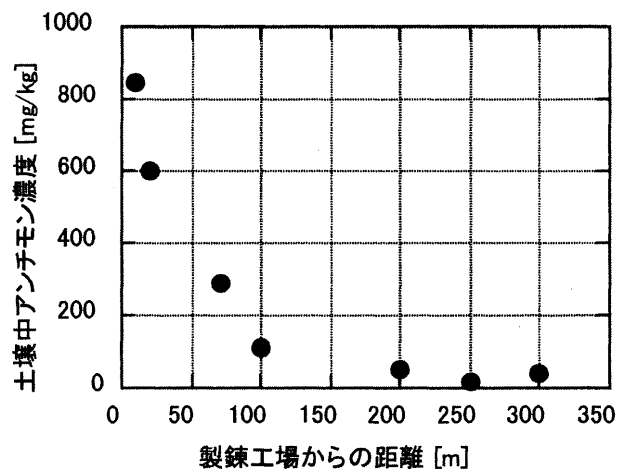


図2 土壌中アンチモン濃度

(2) 作物中アンチモン濃度

作物の種類別に測定結果を図4に示す。図中の濃度はすべて可食部中濃度である。図4から、葉菜、果菜、豆類、根菜の順に濃度が高いことがわかる。部位によって選択的にアンチモンが蓄積されている可能性も否定できないが、おそらく、大気経由で植物体表面に付着したアンチモンの一部がそのまま残留するために、大気に直接曝されていた部位（葉）に、より高濃度のアンチモンが検出されたものと推定される。このことの妥当性は、白菜可食部の外側と内側の濃度、洗浄の有無による濃度変化等から客観的に支持される。

(3) 環境水中アンチモン濃度

地下水中のアンチモン濃度は、約0.015 [mg/L]であり、現在の指針値に近い値を示していた。周辺河川水中のアンチモン濃度は 0.00012 ~ 0.00026 [mg/L]であった。

(4) 大気中アンチモン濃度

大気中アンチモン濃度は日間変動が大きく、夏季よりも秋季に高くなる傾向を示した。採取試料中の最大濃度は 3.15 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]であり、滋賀県による敷地境界線上の排出基準値 (5.0 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ])に近い。

(5) 生体試料中アンチモン濃度

尿中アンチモン濃度を図5に示す。図中にCと付記しているデータは、コントロール試料（一般人）である。子供を除き、

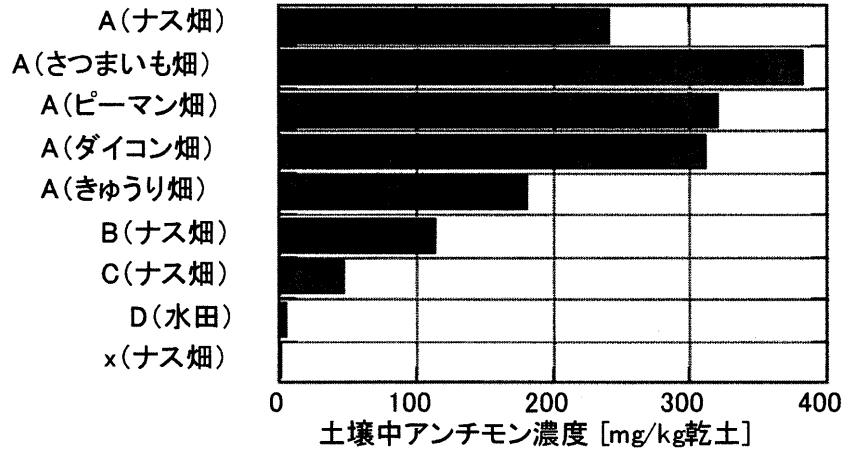


図3 畑土壌中アンチモン濃度

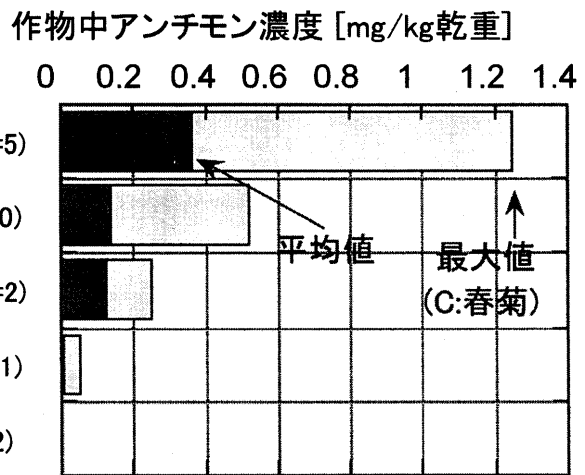


図4 作物中アンチモン濃度

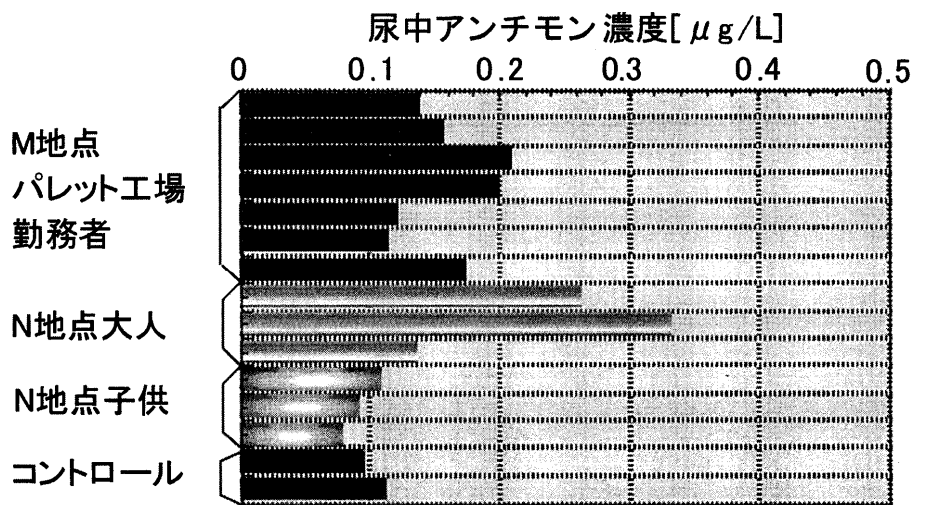


図5 尿中アンチモン濃度

製錬工場周辺住民の尿中アンチモン濃度はすべて、一般人の濃度よりも高かった。図6,7は尿中アンチモン濃度と爪または毛髪中アンチモン濃度の相関を表している。尿中アンチモン濃度と毛髪中アンチモン濃度との間には比較的高い相関（相関係数0.72）がみられることから、体内アンチモン濃度のモニタリングデータとして、毛髪試料はある程度利用可能ではないかと思われる。また、いずれの試料においても、汚染が顕著であった1970年頃の測定値と比較すると数オーダーも濃度が低下していることから、人体へのアンチモンの蓄積は少量であるといえる。

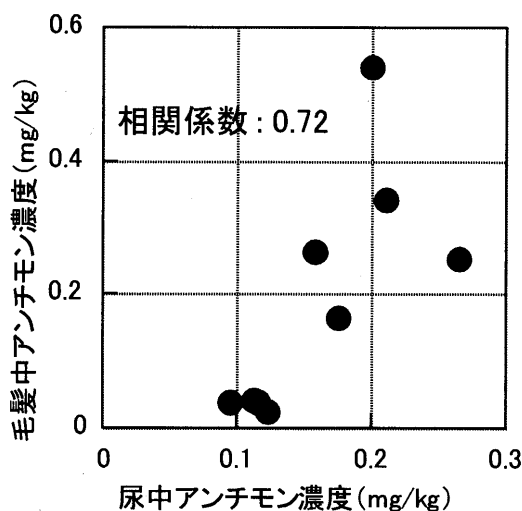


図6 尿中アンチモン濃度と爪中アンチモン濃度との相関

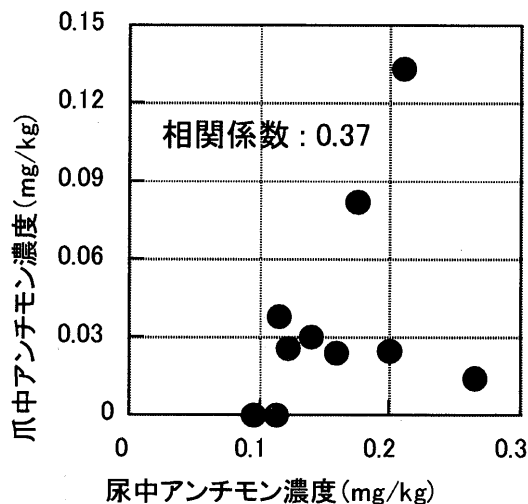


図7 尿中アンチモン濃度と毛髪中アンチモン濃度との相関

### 3. 体内代謝モデルを用いた健康リスクの評価

#### 3-1 体内代謝モデル

本研究では、ICRP Pub.30 のモデル<sup>(3)</sup>を改良して、アンチモンの健康リスクを評価できるような体内代謝モデルを構築した。構築したモデルの概要を図8に示す。例えば、肝臓でのアンチモンの蓄積を表現する常微分方程式は次式で表現される。

$$\frac{dq_{LI}(t)}{dt} = \lambda_{LI} q_B(t) - \lambda_{LIO} q_{LI}(t) \quad (1)$$

ここに、

$q_{LI}(t)$  : 時刻  $t$  における肝臓内のアンチモン存在量 [ $\mu\text{g}$ ]

$q_B(t)$  : 時刻  $t$  における通過コンパートメント内のアンチモン存在量 [ $\mu\text{g}$ ]

$\lambda_{LI}$  : 通過コンパートメントから肝臓への生物学的クリアランス速度 [ $\text{day}^{-1}$ ]

$\lambda_{LIO}$  : 肝臓から通過コンパートメントへの生物学的クリアランス速度 [ $\text{day}^{-1}$ ]

各臓器・組織ごとの物質収支を上式のように定式化すると、合計 18 元の連立常微分方程式群が構成される。これらを数値的に解くことによって、アンチモンの各臓器・組織中での濃度変化を計算することができる。

#### 3-2 パラメータ値の設定

モデル中のパラメータ値は、ICRP Pub.30 等で示され、アンチモンの動態に適合する場合はその

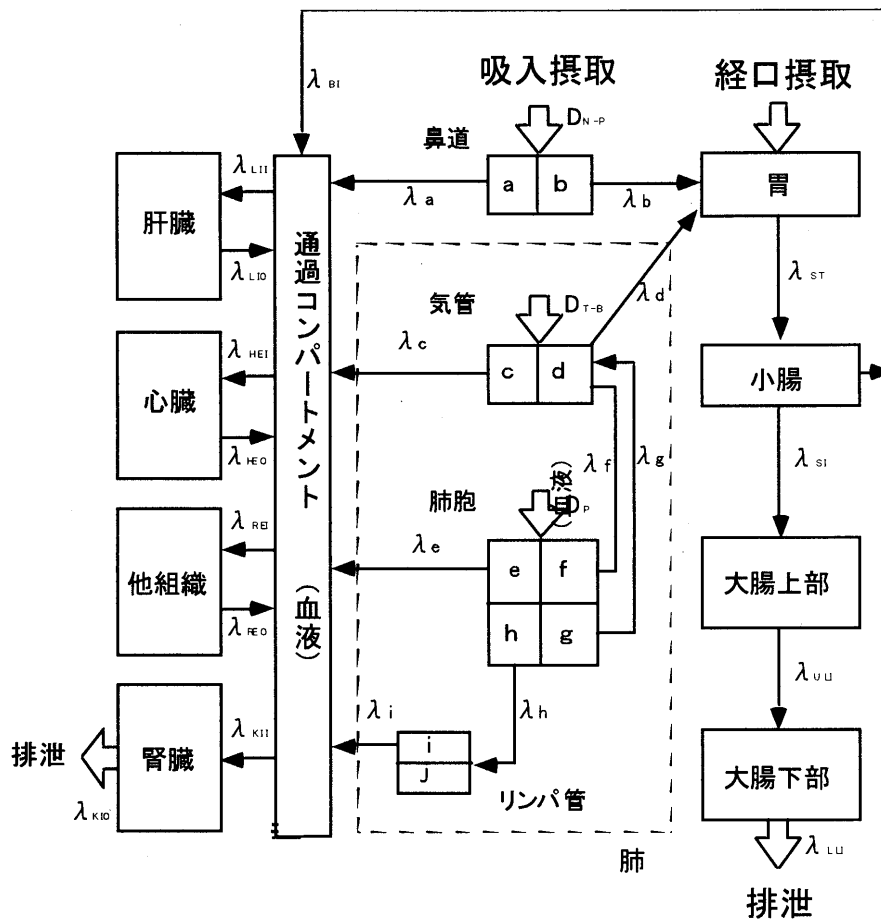


図8 体内代謝モデル

値を、それ以外はパラメータフィッティングにより値を推定した。パラメータフィッティングについては、一般環境中に存在するアンチモン<sup>(4)~(9)</sup>を一般人が摂取した場合に、モデルを用いて計算される体内組織中アンチモン濃度が、これまでに報告されている一般人のアンチモン濃度<sup>(10)</sup>に合うようにパラメータフィッティングを実施した。標準的な摂取量を摂取し続けた場合の臓器(肺, 心臓, 肝臓, 腎臓)中アンチモン濃度の計算結果を図9に示す。

### 3-3 製錬工場周辺住民へのモデルの適用

これまでの調査結果から製錬工場周辺住民のアンチモン摂取量を推定し、体内代謝モデルに適用して体内蓄積量を推定することにより、製錬工場周辺住民の健康リスクの評価を試みた。

製錬工場周辺の住民について考える曝露シナリオとして、以下の4つのシナリオを設定した。

- ・シナリオ1

可食部試料中濃度の平均値 (0.14[mg/kg-乾重]) のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。  
大気中アンチモン濃度は常に実測平均大気中濃度 (0.35[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ])。

- ・シナリオ2

全作物試料中濃度の平均値 (1.82[mg/kg-乾重]) のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。  
大気中アンチモン濃度は常に実測平均大気中濃度 (0.35[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ])。

- ・シナリオ3

可食部試料中濃度の平均値 (0.14[mg/kg-乾重]) のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。

大気中アンチモン濃度は常に  $2[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 。

・シナリオ4

全作物試料中濃度の平均値 ( $1.82[\text{mg}/\text{kg}$ -乾重) のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。

大気中アンチモン濃度は常に  $2[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 。

以上の各シナリオに基づいて数値シミュレーションを行い、各臓器・組織中アンチモン濃度、血液および尿中アンチモン濃度を計算した。

心臓中アンチモン濃度と血液中アンチモン濃度の計算結果を図 10, 11 に示す。心臓中アンチモン濃度は、一般量摂取時の計算値に対して、製錬工場周辺における各シナリオでは計算値が約2倍~10倍となった。

アンチモンによる心臓への影響としては、心電図異常などが多数報告されているが、心臓中濃度に関してヒトの疫学データを入手することはできなかった。Brieger 等<sup>(11)</sup>が実施した、三硫化アンチモンのダストが  $5600[\mu\text{g}/\text{m}^3]$  含まれる大気をウサギへの吸入曝露実験の条件をモデルに代入し計算を実施した。実験では、6週間後に心臓肥大や心筋繊維の病変が見られた。モデルを用いて心臓中アンチモン濃度を求めた結果、約  $61[\mu\text{g}/\text{kg}]$  という値を得た。これはシナリオ1の計算値とほぼ等しく、その他のシナリオに基づく計算値はこの値を大きく上回る。この比較には、短期間・高濃度の曝露を長期間・低濃度曝露に外挿する際の誤差、実験動物とヒトとの種間でのパラメータ値の相違など、いくつかの問題点があるが、製錬工場周辺でのアンチモンによるヒトの健康リスクが比較的高いことを示唆する一つの結果といえる。

製錬工場周辺住民の血液中アンチモン濃度の計算値は、一般量摂取時の計算値  $8.7[\mu\text{g}/\text{L}]$  に対して、シナリオにより約2倍~10倍 ( $19.0\sim 85.3[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ) となった。

血液中濃度と健康影響との関係を調査した例は少なく、実測データは入手できなかった。

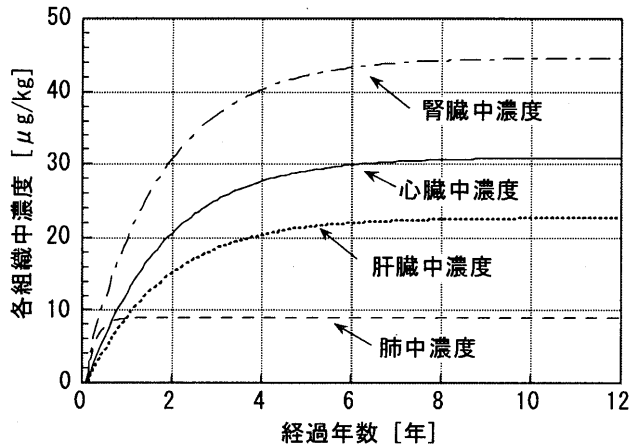


図9 日本人の平均的アンチモン摂取量を仮定した場合の臓器中アンチモン濃度のシミュレーション結果

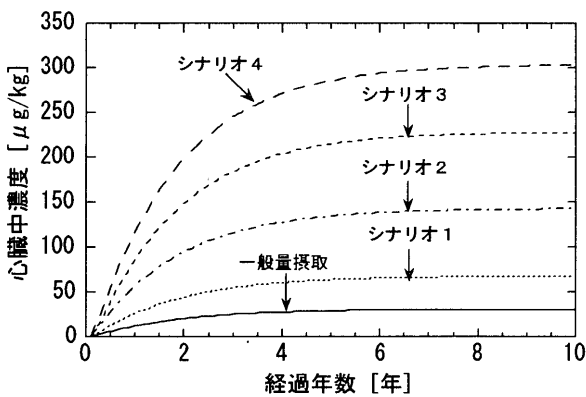


図10 心臓中アンチモン濃度のシミュレーション結果

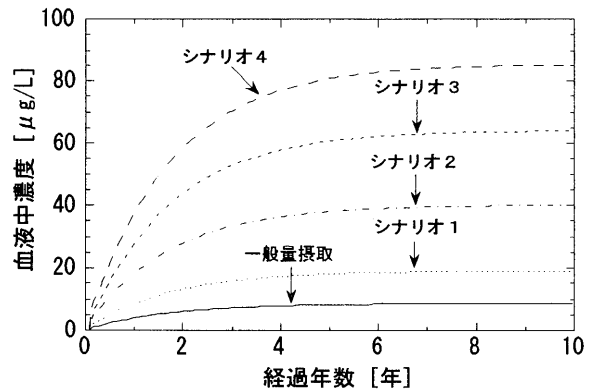


図11 血液中アンチモン濃度のシミュレーション結果

#### 4. おわりに

環境汚染物質としてアンチモンに注目したのは、全くの偶然であった。京都大学原子炉実験所で放射化分析をさせていただけることになり、分析試料として京都市内の清掃工場周辺の土壌を採取し、分析に供した。分析結果を解析してみると、表層土壌中濃度の絶対値、表層から下層へ向かっての濃度低下、清掃工場からの距離と濃度分布との関係、それらのいずれをとってもアンチモンが清掃工場の周辺に広く降下し、表層土壌に付加しているとの結論に達した。当時（1992年頃）は、アンチモンについての知識はほとんどなく、なぜ清掃工場の周辺土壌で濃度が高くなるのかわからなかった。その後、大阪市でごみの分析を行っている方から、焼却灰中にはアンチモン  $10^2$  mg/kg で含まれていることが一般的であることを聞き、アンチモンについてもっと詳しく研究する決心をした。

アンチモンは現在、水質環境基準の要監視項目に挙げられているが、将来的に環境基準に引き上げられる可能性がある。我々の研究が、国レベルでの対策・対応の参考になれば幸いである。

最後に、米原町のT産業周辺の住民の皆さんには、我々の研究の目的を理解していただき、大変好意的に協力していただいたことに深く感謝しています。また、そのように住民の方が理解を示されたのは、かつて京都大学災害研究グループの方が実に熱心に調査・研究に取り組まれたお陰だと実感しています。片山幸士先生（現 人間環境大学）はじめ災害研究グループの皆様にも厚く感謝いたします。

#### 参考文献

- (1) 京都大学災害研究グループ；日比野金属による環境汚染 中間報告－1975－災害研雑誌，第2号，1975
- (2) 久保田正亜，浅見輝男，松木正浩；土壌中のカドミウム，アンチモン，ビスマスなどの重金属元素の自然界値，日本土壌肥料学雑誌，Vol.59, No.2, pp.197-199, 1988
- (3) ICRP；ICRP Publication 30. 作業者による放射性核種の摂取の限度，1980
- (4) Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R., ; Biological Monitoring of Toxic Metals, 1988
- (5) Schroeder, H.A., ; A sensible look at air pollution by metals, Arch. Environ. Health, Vol.21, pp.798-806, 1970
- (6) Sugimae, A. ; Emission spectrographic determination of arsenic, antimony, cadmium, lead, copper and zinc in airborne particulates collected on glass fiber filter, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol.4, pp.97-108, 1975
- (7) Wester, P.O. ; Trace elements balances in relation to variations in calcium intake, Atherosclerosis, Vol.20, pp.207-215, 1974
- (8) Schelenz, R. ; Dietary intake of 25 elements by man estimated by neutron activation analysis, J. Radionucl. Chem., Vol.37, pp.539-548, 1977
- (9) Hamilton, E.I., Minski, M.J. ; Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors, Sci. Total Environ., Vol.1, pp.375-394, 1972/1973
- (10) Sumino, K., ; Heavy Metals in Normal Japanese Tissues, Arch. Environ. Health, Vol.30, pp.487-494, 1975

(11) Brieger, H. ; Industrial antimony poisoning, Ind. Med. Surg, Vol.23, pp.521-523, 1954

**Study on Dynamic Behavior of Antimony  
in Air - Water - Soil – Plant Systems and Its Health Risks**

Masato Horiuchi  
Daido Institute of Technology

*ABSTRACT* The objectives of this study is to determine the level of environmental contamination by antimony around a smelter at the present time through a field survey, to discuss about dynamic behaviors of antimony in soil-plant system, and to evaluate the potential health risks of residents near the smelter which might be induced by antimony intake based on the field observations and reported data with metabolic model.

The results obtained in this study can be summarized as follows ;

- (1) Antimony concentrations in farm soils around the smelter were still considerably higher than the natural abundance.
- (2) Antimony concentrations in products were much lower than that in farm soil. Antimony fallout may contribute the high concentration observed in leaf.
- (3) Except for children, antimony concentrations in urine of residents around the smelter are larger than the references.
- (4) Antimony concentrations in a human body of the resident were estimated two to ten times larger than the reference Japanese

(専門研究会報告書より転載)

## 琵琶湖と水月湖の湖底コアの放射化分析から検出した複数の鬱陵島テフラ

篠塚良嗣<sup>1</sup>、豊田和弘<sup>1</sup>、宮田一成<sup>1</sup>、任忠完<sup>1</sup>、北川浩之<sup>2</sup>、安田喜憲<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院地球環境科学研究科、<sup>2</sup>名古屋大学大学院環境学研究科、<sup>3</sup>国際日本文化研究センター

地層中の火山灰層（テフラ）はその年代が一旦確定すると、離れた地域での層序学的な対比に威力を発揮する事から精密な年代対比をする上で極めて重要であるが、肉眼で見えるようなテフラ層は頻繁には挟まっていない。そのため、肉眼では判別できないような稀薄な火山灰の検出法が近年切望されている。本研究で、1995年に琵琶湖中央部で採取された十数 m 長のピストンコア試料を連続して中性子放射化分析したところ、鬱陵隠岐テフラ(U-Oki)層以外にも U-Oki より 32cm と 177cm 下位の 2 層準で Ta/Sc 比の異常値がみられた。この層準では肉眼でも帯磁率測定でもテフラの混入は認められなかったが、この高い Ta/Sc 比の値は鬱陵火山起源に特有なアルカリ岩質テフラのわずかな混入を示すと考えられる。というのも、日本列島のような島弧火山岩中ではタンタルやニオブの含有量が著しく低く、その Ta/Sc 比は 0.1 未満なのに対して、鬱陵隠岐テフラ中の火山ガラス中のタンタルの濃度は高く、その Ta/Sc 比は通常の堆積物よりも 2 桁以上高い値を示すからである。

ちなみに鬱陵火山島の現地調査では始良 Tn 火山灰(AT:炭素 14 年代で 26 千年前—29 千年前)と鬼界アカホヤ (K-Ah:炭素 14 年代で 6.3 千年前) の間にプリニー式噴火に伴う 3 層の軽石層 (U2-U4) があることが報告されており、下位の U4 が炭素 14 年代で 9300yrsBP の噴出年代を示す U-Oki と推定されている。本研究の琵琶湖コアで検出された U-Oki 直下の 2 つの Ta/Sc 比の異常値は U4 よりも下位で、U2-U4 のどれにも対応しない。

次に水月湖の年稿堆積物コアの U-Oki 降下前の約 5500 年間の試料を時間高分解能に放射化分析したところ、ここでも数個の Ta/Sc 比の高い異常値が検出できた。琵琶湖で検出された 2 つのアルカリ岩質テフラの降下の時期は、U-Oki 降下より 550 年ほど前と 4300 年ほど前に水月湖に堆積した試料中の異常値に対応していると推測した。鬱陵火山起源テフラの化学組成を U-Oki 中の火山ガラスの化学組成の文献値と同じと仮定して、琵琶湖と水月湖のコア地点に堆積したテフラ層厚を推定したところ、ゼロコンマ数 mm 程度と計算された。



## 中国の風成塵堆積物の放射化分析

村田拓也<sup>1</sup>、前野太平<sup>1</sup>、篠塚良嗣<sup>1</sup>、豊田和弘<sup>1</sup>、福澤仁之<sup>2</sup>、尹懷寧<sup>3</sup>、安田喜憲<sup>4</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院地球環境科学研究科、<sup>2</sup>東京都立大学大学院理学研究科、<sup>3</sup>遼寧師範大学地理、

<sup>4</sup>国際日本文化研究センター

本研究では中国北東部の大連近郊の「七頂山」、内モンゴル地域に近い「天山」、そして黄土高原に位置する「蘭州」で採取されたレス堆積物について放射化分析などの無機化学分析を行い、それらの地域的な化学組成の特徴と約12万年前から現在までの時代変化について検討をおこなった。バルク分析の結果及び文献値との比較から、中国北東部と内陸部の黄土高原とではレス堆積物の無機化学組成は明らかに異なることがわかった。黄土高原の「蘭州」ではMgやFeに比較的富んだ玄武岩質の鉱物を多く含むのに対して、中国北東部の「天山」及び「七頂山」ではHf、Ybなどに相対的に富み、珪長質の鉱物を多く含む、というように地域的な特徴をもつ。

次に粒度別に分離した試料を比較すると、遠方より運搬されたと考えられる $20\mu\text{m}$ よりも細かい成分の化学組成は3地点でやや重なる範囲の値を示すのに対して、 $63\mu\text{m}$ よりも粗粒の成分の化学組成は地域的な化学組成の違いが顕著にみられた。このことより、地域的な特徴は試料採取地点に起源する物質の寄与が大きいと考えられ、一方細かい粒度の成分については各地域で起源地が同じである可能性が推測できた。

さらに七頂山、天山、蘭州の3地点での時代変化について検討した。七頂山のバルク成分での化学組成の変動はグリーンランドの氷床コアにみられるような変動との明確な対応はみられなかった。一方、天山、蘭州では炭酸塩抽出残渣のいくつかの化学組成の時代変化は浮遊性有孔虫の酸素同位体比時代区分と同期しているように見える。粒度別試料の結果とこの化学組成の変遷を考え合わせると、過去約12万年間で、レス試料中には氷期はより遠方を起源とする成分が多く含まれ、間氷期には試料採取地点の近隣地域を起源とする成分の寄与が相対的に増加したと考えられる。寒冷な時期には大陸内部の乾燥地域からより強い偏西風で細粒物質が大量に運搬されるのに対し、温暖な時期には夏季季節風が活発化し大陸内部は比較的湿潤で、風成塵の運搬量が減少し、遠方からの寄与が減少したことが記録されている可能性が考えられる。

# 放射化分析による海洋プランクトン・沈降粒子・堆積物試料の多元素定量

## —生物生産・沈降・堆積に伴う親生物元素動態—

増澤 敏行<sup>1</sup>, 高松武次郎<sup>2</sup>, 高田 實彌<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院環境学研究科, <sup>2</sup>国立環境研究所, <sup>3</sup>京都大学原子炉実験所

### 1. 海洋における親生物元素の生物地球化学的循環

海洋における物質循環は、海洋表層での光合成に始まる植物プランクトン及び動物プランクトンによる有機物 $((\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4))$ の生産及びそれに伴うプランクトンの硬組織である炭酸カルシウム $(\text{CaCO}_3)$ 殻や含水無定形珪酸であるオパール $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 殻の生産（これらを生物生産産物と呼ぶ）が海洋における生物地球化学的物質循環の出発過程であり、これら生物生産産物は沈降粒子として中・深層に輸送されながら、分解・無機化し、栄養塩として深層水中に蓄積するとともに、未分解の粒子は最後に海底堆積物として堆積する。海洋生物生産により、上に示した各々の主要構成元素のみならず、微量元素もまた生物生産により海水から生物生産産物に取込まれ、生物生産産物の分解に伴って海水中に溶解しており、このような元素群は、海洋表層で濃度が極めて低く、中・深層で濃度が高い、いわゆる栄養塩型と呼ばれる鉛直分布を示すことで知られる。しかしながら、これら微量元素のこの生産—沈降—堆積過程での具体的挙動については良く分っていない。海洋プランクトンの平均元素組成から、有機物の主要構成元素であるC,N,Pの間には、Redfield比として知られるC:N:P=106:16:1の関係が見い出されている。

本研究は、この海洋における生物生産—沈降—堆積を通しての生物生産産物の輸送を通して、主要構成元素のみならず微量元素の振るまいとそれを支配する機構を明らかにすることを意図して、1) 多元素組成データの蓄積のあまりない植物プランクトンや動物プランクトン試料および沈降粒子試料の多元素組成を求めること、2) 海洋生物試料の微量元素組成に何らかの規則性が存在するか？、3) 海洋プランクトン試料でC,N,Pのみならず微量元素に対しても拡張したRedfield比が存在するか？、を解明することを目的としている。海洋粒子試料である植物プランクトン、動物プランクトンや特にセディメントトラップにより経時的に採集される沈降粒子試料は、採集される試料量がしばしば極めて少なく、高感度でかつ多元素同時定量を可能とする分析法が求められる。機器的中性子放射化分析(INNA)は、少量試料を用いても可能な高感度多元素同時分析法として、非常に有効な方法であり、1979年以来、京都大学原子炉実験所のKUR炉を用いて行っている。

### 2. 海洋粒子試料（プランクトン・沈降粒子・堆積物）の中性子放射化分析

KUR炉を用いるINNAでは、短寿命核種(Al,Ti,V,Mg,Mn,I,Na,Kなど)定量用と中・長寿命核種(U,Th,Cr,Ag,Hf,Ba,Br,As,Sb,Cs,Sc,Rb,Fe,Zn,Co,Ta,REEなど)定量用とに分け、それぞれ20秒間(Pn-3)と50分間(Pn-2)、圧気輸送管を用いて照射する。堆積物試料の場合はそれぞれ30mg及び100mgの試料を用いることができるが、プランクトンや沈降粒子試料の場合では、それぞれ2-3mg及び10-30mg乾燥試料を、ポリエチレン袋に封入して照射を行っている。短寿命核種測定用の照射試料は、照射後5-15分冷却後に、また長寿命核種測定用試料は一週間冷却後及び一か月冷却後に、Ge(Li)検出器-MCAシステムを用いてその $\gamma$ 線スペクトルを測定し、定量する(Koyama et al., 1987)。また、ろ紙に添付した標準溶液及び、標準岩石試料JB-1aもしくはJB-1を同時に照射し、定量モニターとしている。海洋粒子試料のINNAで最大の問題は、多量に共存する海塩の妨害であり、プランクトン・沈降粒子の場合は、脱塩洗浄を行っているが、特に短寿命核種においてその影響が大きい。

### 3. 日本海の動物プランクトン種における微量元素組成の規則性：MKT plot

Masuzawa et al.(1988)は、日本海の水深 0-800m で採集された動物プランクトン試料から種別に単離した主要 4 種に対して、INNA により 23 主・微量元素組成を求め、Yamamoto(1972)により海草類の主・微量元素組成に対して見いだされた、平均海水組成に対する濃縮係数（濃度比）の海洋における元素の平均滞留時間に対する傾き-1 の対数直線性（Yamamoto Plot）が、これら 4 動物プランクトン種に対しても成立することを確認した。さらに、濃縮係数では分母に、また平均滞留時間では分子に含まれる共通変数である海水組成を、両者の積をとることにより消去した結果、この 2 3 元素の平均海水組成に対する濃縮係数が 8 桁変動するのに対して、それぞれの動物プランクトン種における平均河川水組成に対する濃度比が対数で 3 前後（真数では 500-3000）の値をもち、 $\pm 1$  桁以内で一定となる、という規則性を見いだした。この、乾重量基準でのプランクトン中の元素濃度の平均河川水組成に対する濃度比を、平均海水組成に対する濃度比に対して対数-対数でプロットしたものを、MKT (Masuzawa-Koyama-Terazaki) Plot と呼んだ（図 1；増澤, 1997, 2005b）。

### 4. 日本海の沈降粒子における沈降に伴う振舞いの差による微量元素の 4 分類

日本海東部の水深 3 3 5 0 m で 5 層の水深で採集されて沈降粒子試料と表層堆積物試料の主・微量元素 2 9 元素を INNA により定量した(Masuzawa et al., 1989; Masuzawa and Koyama, 1989; 増澤, 2005a)。希土類元素の Ce が沈降粒子による海水からの Mn の除去に伴って選択的に除去されていることを初めて見いだした。これらの元素濃度および Al に対する濃度比の水深に対する変化に基づいて、これらの元素を（1）難反応性、（2）生物性、（3）除去性、（4）生物-除去性に分類した。沈降粒子の元素組成が  $\pm 1$  桁以内の変動幅で MKT Plot で  $\log(C/C_{RW})=p + q \log(C/C_{SW})$  という直線で近似でき、海洋表層での生物源物質 100%の場合から、粒子の沈降に伴い生物源成分の割合が分解により減少して、堆積物では 15%まで減少しているが、MKT Plot では、傾き  $q$  の値が、生物源物質 100%の場合の 0 から堆積物の 0.34 まで増加することを見いだした（図 2）。

### 5. 太平洋の海域による沈降粒子における微量元素の振るまい

太平洋のアリューシャン沖(49° N)、四国海盆(31° N)、赤道(0°)、南極海(61° S)で多層で採集された沈降粒子試料を INNA により定量した。沈降粒子のフラックスは高緯度ほど高く、また沈降粒子の主構成成分組成は、高緯度ではオパールが卓越し、赤道では炭酸カルシウムが卓越していた。日本海で見いだされた元素濃度および Al に対する濃度比の水深に対する変化による 4 分類を行った。その結果、基本的には元素分類は日本海のものと同じであったが、幾つかの元素の分類は海域により異なっていた。現在、異なる海域でのこれらのデータの集積を継続している。

### 6. 日本沿岸域の植物プランクトン試料の微量元素組成

海洋の生物地球化学的物質循環の出発物質は、植物プランクトンであるが、その多元素組成のデータは極めて限られている(Bowen, 1979)。その理由は、植物プランクトン試料に不可避免的に混入する陸源アルミノ珪酸塩微粒子の影響を有効に評価するのが極めて困難なことによる。そのため、まず日本沿岸域の三陸大槌湾、北海道噴火湾および苫小牧沖、伊勢湾の春の珪藻によるブルーム期に主として珪藻からなる植物プランクトン試料(25  $\mu\text{m}$  - 335  $\mu\text{m}$ )をノンメタル製二重ノルパックネットを用いて採集し、その 25 主・微量元素組成を INNA により定量した(Masuzawa et al., 1999)。その結果、春のブルーム期の試料であるにもかかわらず Al が 2300-17500ppm 含まれており、陸源粒子の混入が無視できなかった。測定された元素は、Al と良い正の相関を示す、主としてアルミノケイ酸塩に含まれる元素群と、Br, Se など主としてプランクトンの有機物部分に含まれる元素群とが認められた。

## 7. 北太平洋・ベーリング海の植物プランクトン試料の微量元素組成

陸源粒子の寄与が少ない植物プランクトン試料の採集を目的として、東京大学白鳳丸 KH-97-02 航海で、北部北太平洋及びベーリング海で2重ノルパックネットにより主として植物プランクトンからなる試料を採集し、その12測点の試料の14主・微量元素をINNAにより定量した(Masuzawa et al., 2002)。そのうち、陸に一番近かったアラスカ湾の測点の試料ではAlが8660ppmと高かったが、それ以外では950-3400ppmと日本の沿岸域で採集された試料に比べれば低かった。また元素分析計により有機態炭素と全窒素を定量した。定量できた16元素間の相関マトリックスを取ると、Seが有機態炭素や全窒素のみならず多くの元素と良い正の相関を示した。このSeとの相関関係を媒介として、Redfield比を拡張させた原子比を求めると、

$$\text{C:N:Se:Br:I:Fe:Zn:Cr}$$

$$=106:11:0.00020:0.03-0.09:0.003-0.007:0.05-0.15:0.036:0.0045$$

となった。この原子比は採集された試料全体に対する原子比であり、この炭素106に対する鉄の比の値、0.05-0.15、は、Martin and Knauer (1973)の東太平洋での植物プランクトン試料の分析に基づく比の値、0.005、よりは1桁大きいものとなっていた。

## 8. 北太平洋・ベーリング海の植物プランクトン試料の段階的化学分離

植物プランクトン試料の主要構成成分は、残存する海塩、有機物、炭酸カルシウム殻、含水無定形珪酸であるオパール殻、及び不可避免的に混合する陸源のアルミノ珪酸塩粒子からなる。この試料に含まれる主・微量元素がどの構成成分相に含まれているかを評価する目的で、段階的化学分離法により海塩+炭酸カルシウム、有機物、オパール、残渣であるアルミノケイ酸塩に分画(Masuzawa et al., 2003; Li et al., 2004)し、それぞれの画分の主・微量元素組成をICP発光分光分析装置IRIS-APにより測定した。また、それぞれの画分において見いだされたAl濃度から、残渣であるアルミノケイ酸塩中におけるそれぞれの元素のAlに対する濃度比を用いて、それぞれの画分へのそれぞれに元素のアルミノ珪酸塩からの溶出の寄与として差し引き、生物源成分相(炭酸カルシウム相+オパール相+有機物相)における元素濃度を求めた。その結果、分析した全試料で、検出されたAl濃度から推定される濃度を超えるFeは見いだされなかった。現在、拡張Redfield比を求めるべく研究を継続している。

## 9. おわりに

日本海の動物プランクトン種で最初に確認されたMKT Plotによる、動物プランクトン種の主・微量元素組成が平均海水組成に対しては8桁変動するのに対して、平均河川水組成に対しては±1桁以内で一定である、という事実は、非常に大きな規則性と考える。この規則性が様々な進化段階にある生物種に対して一様に成立するかどうかは、大きな課題である。もし、一様に成立するのであれば、生命の誕生と進化に対しても一つの大きな拘束条件となると思われる。

## 参考文献

- Bowen, H.J.M. (1979) *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, 333pp.
- Koyama, M., R. Matsumita and J. Takada (1987) Reactor neutron activation analysis by using multi-elemental comparators: problems of nuclear constants of  $^{128}\text{I}$ ,  $^{175}\text{Yb}$  and several other nuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **113**, 199-207.
- Li, T., T. Masuzawa and H. Kitagawa (2004) Seasonal variations in settling fluxes of major components in the oligotrophic Shikoku Basin, the western North Pacific: Coincidence of high biogenic flux with Asian dust supply in spring. *Mar. Chem.* **91**, 187-210.
- Martin, J.H. and G.A. Knauer (1973) The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1639-1653.

- 増澤敏行 (1997) 海洋堆積物系の化学. *海洋化学研究*, 10[2], 104-152.
- 増澤敏行 (2005a) 海洋堆積物の化学. 宗林由樹・一色健司編, *海と湖の化学—微量元素で探る*, 京都大学学術出版会, p.167-211.
- 増澤敏行 (2005b) 海洋プランクトンの元素組成. 宗林由樹・一色健司編, *海と湖の化学—微量元素で探る*, 京都大学学術出版会, p.226-237.
- Masuzawa, T., M. Koyama and M. Terazaki (1988) A regularity in trace element contents of marine zooplankton species. *Mar. Biol.*, **97**, 587-591.
- Masuzawa, T. and M. Koyama (1989) Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 503-506.
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki, S. Tsunogai and M. Koyama (1989) Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Mar. Chem.*, **27**, 61-78.
- Masuzawa, T., T. Suzuki, K. Seki, T. Kosugi, Y. Hibi, M. Yamamoto, J. Takada, R. Matsushita and M. Yanada (1999) Multi-element compositions of marine phytoplankton samples from coastal areas of Japan by instrumental neutron activation analysis. *Biol. Trace Element Res.*, **71/72**, 331-342.
- Masuzawa, T., J. Takada and K. Seki (2002) Multi-element compositions of marine phytoplankton samples from the northern North Pacific and the Bering Sea. *Trans. Res. Inst. Oceanochem.* **15**, 120-131.
- Masuzawa, T., T. Li, Y. Duan, M. Yamamoto, Y. Hibi, T. Nakatsuka, H. Kitazato and Y. Kato (2003) Temporal variations in mass fluxes and their major components of sinking particles in Sagami Bay off Japan. *Prog. Oceanogr.*, **57**, 59-75.
- Yamamoto, T. (1972) The relationship between concentration factor in seaweeds and residence time of some elements in seawater. *Rec. Oceanogr. Wks. Jpn.*, **11**, 65-79.

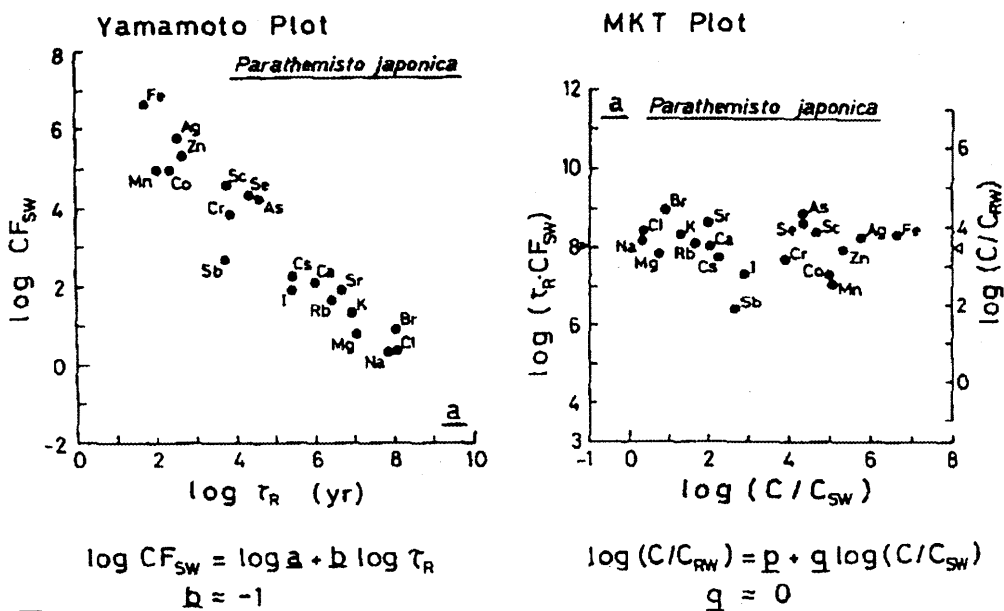


図1. 日本海の端脚目に対する Yamamoto Plot (左) と MKT Plot (右; 増澤,1997).

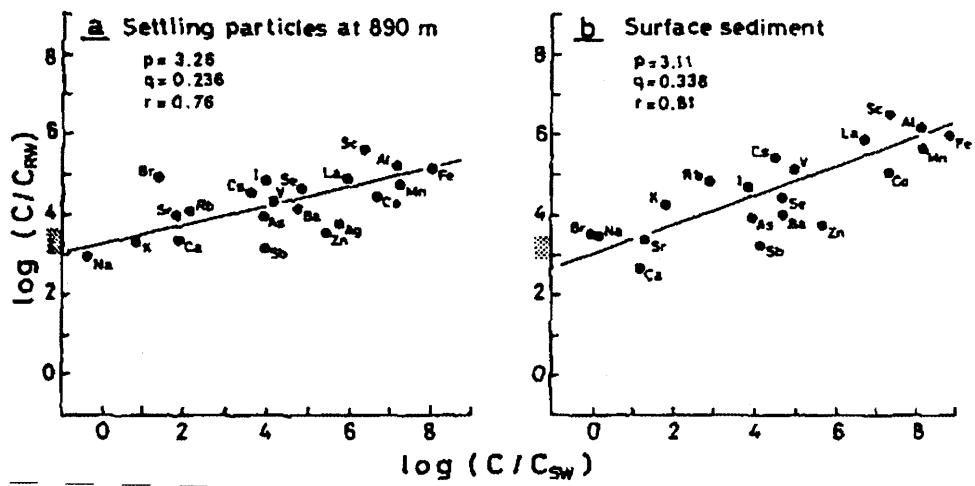


図2. 日本海東部の測点Bの水深890mの沈降粒子と表層堆積物のMKTプロット (Masuzawa et al., 1989).

(専門研究会報告書より転載)

# 研究会報告

平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会 [2004 年 12 月 24~25 日]

## 京都大学原子炉実験所専門研究会の報告

人間環境大学 片山幸士

平成 16 年度の専門研究会を昨年 12 月 24~25 日に開催した。この研究会は今年度で 5 回目である。放射化分析研究会では『夏の学校』として位置づけているが、開催時期が運営上、この数年間は冬になっているのが現状である。専門研究会を申請してきた趣旨は以下の通りである。立教炉、武蔵工大炉と放射化分析の発展に多大の貢献をしてきた原子炉が廃炉に追い込まれている。この現状を踏まえ、過去 4 年間に、『放射化分析の現況と今後の展望』と『ライフサイエンス及び環境科学への放射化分析の応用』の専門研究会を開催してきた。この間は主に若手の研究者が現在及び将来にわたって放射化分析を利用・発展させる考えがあるのか否か、必要とするなら、どのように原子炉の運転を希望するかなどについて討論してきた。研究会を通じて判明したことは、広い領域で、若手の研究者が放射化分析法を必要としていることである。

ところが、平成 18 年度から 2 年間京大炉の運転が停止されることになった。そこで、今年度は『京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用』という課題で専門研究会を開催することにした。現在の 5 MW 運転から、再開後には 1 MW に出力が変化することと、再開後 10 年で運転が停止されることを踏まえて個々の研究者、とくに京大炉のみの利用者が如何に対応されるかの情報を把握することが必要になったからである。京大炉の運転は平成 17 年度も行われるが、利用者の立場にとっては緊急に考えねばならない課題である。平成 18 年度からは放射化分析に利用できる研究炉は東海原研のみになる。東大で対応しきれぬのか。

また研究会の場で、1995 年に臨界に達した韓国の『HANARO』の利用についても紹介された。経費、継続的な利用面での検討を要する課題である。この点については先方とチャンネルのある先生方から、詳しい情報を当研究会に提供して頂く予定である。平成 17 年度も今年度と同じ課題で専門研究会を申請し、受理されている。放射化分析を遂行していく上で、この数年間は大きな曲がり角に来た感が強くなる。会員諸氏の『討論の場』の 1 つにこの専門研究会をして頂く事を切望する。

## 平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会に参加して

大妻女子大学社会情報学部 大森佐與子

12 月 24 日、25 日の 2 日間にわたり、平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会「京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用分析」(世話人代表 人間環境大学教授 片山幸士)が開催された。放射化分析の手法で各分野の先生方が一堂に集ま

# 研究会報告

平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会 [2004 年 12 月 24~25 日]

## 京都大学原子炉実験所専門研究会の報告

人間環境大学 片山幸士

平成 16 年度の専門研究会を昨年 12 月 24~25 日に開催した。この研究会は今年度で 5 回目である。放射化分析研究会では『夏の学校』として位置づけているが、開催時期が運営上、この数年間は冬になっているのが現状である。専門研究会を申請してきた趣旨は以下の通りである。立教炉、武蔵工大炉と放射化分析の発展に多大の貢献をしてきた原子炉が廃炉に追い込まれている。この現状を踏まえ、過去 4 年間に、『放射化分析の現況と今後の展望』と『ライフサイエンス及び環境科学への放射化分析の応用』の専門研究会を開催してきた。この間は主に若手の研究者が現在及び将来にわたって放射化分析を利用・発展させる考えがあるのか否か、必要とするなら、どのように原子炉の運転を希望するかなどについて討論してきた。研究会を通じて判明したことは、広い領域で、若手の研究者が放射化分析法を必要としていることである。

ところが、平成 18 年度から 2 年間京大炉の運転が停止されることになった。そこで、今年度は『京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用』という課題で専門研究会を開催することにした。現在の 5 MW 運転から、再開後には 1 MW に出力が変化することと、再開後 10 年で運転が停止されることを踏まえて個々の研究者、とくに京大炉のみの利用者が如何に対応されるかの情報を把握することが必要になったからである。京大炉の運転は平成 17 年度も行われるが、利用者の立場にとっては緊急に考えねばならない課題である。平成 18 年度からは放射化分析に利用できる研究炉は東海原研のみになる。東大で対応しきれぬのか。

また研究会の場で、1995 年に臨界に達した韓国の『HANARO』の利用についても紹介された。経費、継続的な利用面での検討を要する課題である。この点については先方とチャンネルのある先生方から、詳しい情報を当研究会に提供して頂く予定である。平成 17 年度も今年度と同じ課題で専門研究会を申請し、受理されている。放射化分析を遂行していく上で、この数年間は大きな曲がり角に来た感が強くなる。会員諸氏の『討論の場』の 1 つにこの専門研究会をして頂く事を切望する。

## 平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会に参加して

大妻女子大学社会情報学部 大森佐與子

12 月 24 日、25 日の 2 日間にわたり、平成 16 年度京都大学原子炉実験所専門研究会「京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用分析」(世話人代表 人間環境大学教授 片山幸士)が開催された。放射化分析の手法で各分野の先生方が一堂に集ま



り、論議を交わす会合である。今回は、いつもと異なり平成 18 年度から 2 年間京大炉停止の事態が予測され、その間の対処療法の話し合いも計画され、50 人以上の参加の下で行われた。私自身も京大炉でのみ実験してきた者として、その 2 年間どうするかとの思いから参加させて頂いた。

今回の演題数は 8 題で、内訳は生体関係 2、大気関係 2、水関係 3、有害金属による健康リスク評価 1 で、その題目は、「生物試料中の各種元素の放射化分析」「海底熱水活動及び珊瑚試料の放射化分析」「大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション」「大気－水－土壌－植物系でのアンチモンの動態と健康リスク評価」「琵琶湖と水月湖の海底コアの放射化分析から検出した複数の鬱陵島テフラ」「中国の風成塵堆積物の放射化分析」「脳内マンガンの動きを追って」「海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素の動態」で発表時間も 50 分であり、発表内容に奥行きを持つと共に多岐に亘っていた。放射化分析だから出来るもの、放射化分析でも出来るもの、放射化分析でしかできないものがあり、各々の発表は興味深いものであった。しかし 18 年度から京大炉が停止することによる同一条件での続投は不可能となり、実験諸条件の調整をしなければならないのでロスもあり、中断せざる事態にもなりうるなどの悲壮感は研究発表を聞いていて見られなかった。2 年間だけ辛抱すればいいという考えかもしれない。2 年間のブランクは大きいと思われる。その間に方向転換せざるを得なくなる人もあるのではないかと危惧される。しかしそれ以上に放射化分析でしかできないものが多くあることを再発見する充電期間の機会になればと思う。

25 日は、研究発表の前朝一番に、京大原子炉所長代谷誠治先生より、研究用原子炉の現況報告として、平成 18 年度より 2 年間は停止せざるを得ない経過が説明された。次に京大原子炉教授の川端先生から、韓国の研究用原子炉 (HANARO) を利用できる旨の報告を受けた。許容限度をこえることが予測される東海村の研究用原子炉のみでなく、海外の研究用原子炉の使用も有効であるという心強い話で救われた感をもった。今後この話をもっと具体的に進み、研究しやすくなるであろう事を期待して放射化分析研究会の締めくくりとしたい。

## 研究会の感想

日本原子力研究所 原子核科学研究グループ 初川雄一

昨年 12 月に京大原子炉で行われた専門研究会「京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用分析」に出席させていただいたので少し感想を書かせていただく。初めての出席のためどの様な研究会かも良く分かっていなかったのですが、京大炉においてなされた多くの良い研究について触れることが出来、大変有益でした。特に放射化学の分野でない研究者の方々が京大炉の研究者との共同研究により優れた成果を挙げてこられた様子を知ることができた。この点に関していえば京大炉側により多くの労力が求められたことと思う。しかしながら多くのスタッフが京大を後にすることにより、サポートの体制の維持が困難とこのことを知り大変残念である。何とか放射能の取扱いに慣れていない研究者でも、良いアイデアを持って京大炉で立派な研究を引き続き行えるように願っています。参加者の中に学生や若手の研究者が多くなかったのも気になった。最後に京大

り、論議を交わす会合である。今回は、いつもと異なり平成 18 年度から 2 年間京大炉停止の事態が予測され、その間の対処療法の話し合いも計画され、50 人以上の参加の下で行われた。私自身も京大炉でのみ実験してきた者として、その 2 年間どうするかとの思いから参加させて頂いた。

今回の演題数は 8 題で、内訳は生体関係 2、大気関係 2、水関係 3、有害金属による健康リスク評価 1 で、その題目は、「生物試料中の各種元素の放射化分析」「海底熱水活動及び珊瑚試料の放射化分析」「大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション」「大気－水－土壌－植物系でのアンチモンの動態と健康リスク評価」「琵琶湖と水月湖の海底コアの放射化分析から検出した複数の鬱陵島テフラ」「中国の風成塵堆積物の放射化分析」「脳内マンガンの動きを追って」「海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素の動態」で発表時間も 50 分であり、発表内容に奥行きを持つと共に多岐に亘っていた。放射化分析だから出来るもの、放射化分析でも出来るもの、放射化分析でしかできないものがあり、各々の発表は興味深いものであった。しかし 18 年度から京大炉が停止することによる同一条件での続投は不可能となり、実験諸条件の調整をしなければならないのでロスもあり、中断せざる事態にもなりうるなどの悲壮感は研究発表を聞いていて見られなかった。2 年間だけ辛抱すればいいという考えかもしれない。2 年間のブランクは大きいと思われる。その間に方向転換せざるを得なくなる人もあるのではないかと危惧される。しかしそれ以上に放射化分析でしかできないものが多くあることを再発見する充電期間の機会になればと思う。

25 日は、研究発表の前朝一番に、京大原子炉所長代谷誠治先生より、研究用原子炉の現況報告として、平成 18 年度より 2 年間は停止せざるを得ない経過が説明された。次に京大原子炉教授の川端先生から、韓国の研究用原子炉 (HANARO) を利用できる旨の報告を受けた。許容限度をこえることが予測される東海村の研究用原子炉のみでなく、海外の研究用原子炉の使用も有効であるという心強い話で救われた感をもった。今後この話をもっと具体的に進み、研究しやすくなるであろう事を期待して放射化分析研究会の締めくくりとしたい。

## 研究会の感想

日本原子力研究所 原子核科学研究グループ 初川雄一

昨年 12 月に京大原子炉で行われた専門研究会「京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用分析」に出席させて頂いたので少し感想を書かせていただく。初めての出席のためどの様な研究会かも良く分かっていなかったのですが、京大炉においてなされた多くの良い研究について触れることが出来、大変有益でした。特に放射化学の分野でない研究者の方々が京大炉の研究者との共同研究により優れた成果を挙げてこられた様子を知ることができた。この点に関していえば京大炉側により多くの労力が求められたことと思う。しかしながら多くのスタッフが京大を後にすることにより、サポートの体制の維持が困難とこのことを知り大変残念である。何とか放射能の取扱いに慣れていない研究者でも、良いアイデアを持って京大炉で立派な研究を引き続き行えるように願っています。参加者の中に学生や若手の研究者が多くなかったのも気になった。最後に京大

炉の将来計画に関してしばらく京大炉の運転が停止するがその間の原子炉利用についての話し合いがなされたが、原研東海の JRR-3、JRR-4 のほかに韓国 KAERI の研究炉 HANARO の利用が検討された。研究の国際化という観点ではたいへん歓迎されるべきことで何とかうまく共同研究が進むことを願わざるを得ないが、その一方で原研施設の利用に関して問題があるようにも感じた。原研の一職員としては少し寂しい思いを受けた。

平成 16 年度 京都大学原子炉実験所専門研究会プログラム  
「京都大学原子炉実験所での放射化分析と今後の中性子利用分析」

日時: 2004 年 12 月 24 日(木) 13 時 10 分 ~25 日(金) 12 時 30 分

場所: 京都大学原子炉実験所事務等会議室

12 月 24 日

1. 挨拶

専門研究会の開催について

人間環境大 片山幸士

2. 講演

「生物体試料中の各種元素の放射化分析」

都立保健科学大 加藤 洋

「海底熱水活動及びサンゴ試料の微量元素」

琉球大・理・海洋自然科学 大森 保

「大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション」

府立大・先端科学研 溝畑 朗

「大気-水-土壌-植物系でのアンチモンの動態と健康リスク評価」

大同工大・工・環境デザイン 堀内将人

「琵琶湖と水月湖の湖底コアの放射化分析から検出した複数の鬱陵島テフラ」

<sup>1</sup>北大・院・地球環境、<sup>2</sup>名大・院・環境、<sup>3</sup>国際日本文化研究セ  
篠塚良嗣<sup>1</sup>、豊田和弘<sup>1</sup>、宮田一成<sup>1</sup>、任忠完<sup>1</sup>、北川浩之<sup>2</sup>、安田喜憲<sup>3</sup>

「中国の風成塵堆積物の放射化分析」

<sup>1</sup>北大・院・地球環境、<sup>2</sup>都立大・院・理、<sup>3</sup>遼寧師範大・地理、<sup>4</sup>国際日本文化研究セ  
前野太平<sup>1</sup>、村田拓也<sup>1</sup>、篠塚良嗣<sup>1</sup>、豊田和弘<sup>1</sup>、福澤仁之<sup>2</sup>、尹懷寧<sup>3</sup>、安田喜憲<sup>4</sup>

12 月 25 日

1. 研究用原子炉の現況報告

京大炉  
原研東海研

京大原子炉 代谷誠治  
東京大原総セ 澤幡浩之

2. 講演

「脳内マンガンの動きを追って」

金沢大・医 天野良平

「海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素の動態」

<sup>1</sup>名大・院・環境、<sup>2</sup>国立環境研、<sup>3</sup>京大・原子炉  
増澤敏行<sup>1</sup>、高松武次郎<sup>2</sup>、高田實彌<sup>3</sup>

### 3. 総合討論

## 2004 FNCA 研究炉利用ワークショップ

[2005年1月17日～21日]

東京都立大学 大浦泰嗣

平成17年1月17日から21日まで、FNCA研究炉利用ワークショップが、タイのバンコクにあるタイ原子力庁(Office of Atoms for Peace, OAP)にて開催された。アジア原子力協力フォーラム(Forum for Nuclear Coporation in Asia, FNCA)は、”日本が主導するアジア地域での原子力平和利用協力の枠組みで、日本を含む9カ国が参加し、原子力の平和利用を通じて、アジア地域の持続的発展や貧困の撲滅、環境の保全を目指すもの”で、詳しくは<http://www.fnca.jp/>を参照ください。このFNCAには現在8つのプロジェクトがあり、その一つが研究炉利用プロジェクトで、放射化分析、Tc-99mジェネレータ、研究炉基盤技術の3プロジェクトが進行している。この放射化分析のワークショップに日本から海老原(都立大、放射化分析プロジェクトリーダー)、大歳(東北公益文科大)、大浦が参加した。今回は、本ワークショップの前週1/13～15に放射化分析サブワークショップも開催された。このワークショップへの参加は4回目であるが、これまでの主催国の原子炉はすべて都市部から離れた場所にあった。OAPはTRIGA型原子炉を1基所有しているが、高架の高速道路もある幹線道路沿いにあり(原子炉から道路まで100mほど)、上空を旅客機も飛んでおり、驚いた。(ちなみに、敷地の両隣は大学とヤクルトの工場。)

今期の放射化分析プロジェクトでは、参加各国が $k_0$ 標準化法を導入することが目的の一つであった。現在、いくつかの $k_0$ 法用のソフトウェアが存在し、放射化分析プロジェクトで比較検討してきた。最近、国際原子力機関(IAEA)が開発を進めてきた $k_0$ ソフトウェアがほぼ完成した<sup>1</sup>ため、サブワークショップとして、開発者の一人であるオランダ・デルフト工科大のMenno Blaauw



原子炉建屋。上部には壁画。

<sup>1</sup> 2月にIAEAから公式に $k_0$ -IAEAソフトが届いた。ソフトウェアのCD-ROMと中性子モニターとAuコンパレータがセットになっている。無償なので、コピーを希望者に渡すこともできるが、”We like to keep our list of users complete so that we can keep them up-to-date on new developments. Therefore, even though the software is available free of charge, we discourage the spreading of copies unknown to us. Interested users can receive the program by sending an email or a letter to Matthias Rossbach at the IAEA in Vienne.” とのことなので、関心ある方はぜひDr. Rossbach (M.Rossbach@iaea.org) に連絡をとり、正式に入手してください。

「海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素の動態」

<sup>1</sup>名大・院・環境、<sup>2</sup>国立環境研、<sup>3</sup>京大・原子炉  
増澤敏行<sup>1</sup>、高松武次郎<sup>2</sup>、高田實彌<sup>3</sup>

### 3. 総合討論

## 2004 FNCA 研究炉利用ワークショップ

[2005年1月17日～21日]

東京都立大学 大浦泰嗣

平成17年1月17日から21日まで、FNCA研究炉利用ワークショップが、タイのバンコクにあるタイ原子力庁(Office of Atoms for Peace, OAP)にて開催された。アジア原子力協力フォーラム(Forum for Nuclear Coporation in Asia, FNCA)は、”日本が主導するアジア地域での原子力平和利用協力の枠組みで、日本を含む9カ国が参加し、原子力の平和利用を通じて、アジア地域の持続的発展や貧困の撲滅、環境の保全を目指すもの”で、詳しくは<http://www.fnca.jp/>を参照ください。このFNCAには現在8つのプロジェクトがあり、その一つが研究炉利用プロジェクトで、放射化分析、Tc-99mジェネレータ、研究炉基盤技術の3プロジェクトが進行している。この放射化分析のワークショップに日本から海老原(都立大、放射化分析プロジェクトリーダー)、大歳(東北公益文科大)、大浦が参加した。今回は、本ワークショップの前週1/13～15に放射化分析サブワークショップも開催された。このワークショップへの参加は4回目であるが、これまでの主催国の原子炉はすべて都市部から離れた場所にあった。OAPはTRIGA型原子炉を1基所有しているが、高架の高速道路もある幹線道路沿いにあり(原子炉から道路まで100mほど)、上空を旅客機も飛んでおり、驚いた。(ちなみに、敷地の両隣は大学とヤクルトの工場。)

今期の放射化分析プロジェクトでは、参加各国が $k_0$ 標準化法を導入することが目的の一つであった。現在、いくつかの $k_0$ 法用のソフトウェアが存在し、放射化分析プロジェクトで比較検討してきた。最近、国際原子力機関(IAEA)が開発を進めてきた $k_0$ ソフトウェアがほぼ完成した<sup>1</sup>ため、サブワークショップとして、開発者の一人であるオランダ・デルフト工科大のMenno Blaauw



原子炉建屋。上部には壁画。

<sup>1</sup> 2月にIAEAから公式に $k_0$ -IAEAソフトが届いた。ソフトウェアのCD-ROMと中性子モニターとAuコンパレータがセットになっている。無償なので、コピーを希望者に渡すこともできるが、”We like to keep our list of users complete so that we can keep them up-to-date on new developments. Therefore, even though the software is available free of charge, we discourage the spreading of copies unknown to us. Interested users can receive the program by sending an email or a letter to Matthias Rossbach at the IAEA in Vienne.”とのことなので、関心ある方はぜひDr. Rossbach (M.Rossbach@iaea.org)に連絡をとり、正式に入手してください。

博士を講師として招き、 $k_0$ -IAEAソフトの講習会が行われた。 $k_0$ -IAEAソフトの公式的なお披露目と講習会は本サブワークショップが初めてとのことであった。まず、 $k_0$ 法の特徴や $k_0$ -IAEAの特徴について説明があったあと、実際に操作し、使い勝手確かめた。日本で使用されている $k_0$ 用ソフトはオランダDSM社が販売しているKAYZERO/SOLCOIが主だと思われる。KAYZERO/SOLCOIはDOS用ソフト(最近Windows対応になったとのこと)で高価であるが、IAEA版はWindows用で無償である。計算のおおまかな手順は、検出器サイズの入力—検出器校正—照射場校正—照射条件/測定条件/試料量の入力—濃度計算—で、KAYZERO/SOLCOIと基本的に同じであるが、特徴は、

- i) 検出器の校正は最低限1箇所で行えばよい。任意の距離での計数効率を計算可能、
- ii) ピーク/トータル比は1核種で測定すればよい、
- iii)  $^{24}\text{Na}$ 等によるエスケープピーク効率の校正が必要、
- iv) 井戸型Ge検出器に対応、
- v) 散乱による中性子自己吸収の補正を行う
- vi) スペクトル中の全ピークの由来を解析・判断するため、ユーザーが指定する必要がない、
- vii) Ni等を用いて速中性子束を求めることができ、(n, p)反応等しきい値反応を利用した定量が可能

である。最低限の検出器校正の手順がSOLCOIと比較して簡便化されおり、使用の敷居が低くなったと感じる。しかし、KAYZERO/SOLCOIのように丁寧な説明書が付属していないため、講習無しの使用は難しいかもしれない。(実のところ、筆者もまだ完全に理解できておらず、試行錯誤したり、Blaauw氏に尋ねたりしている。)また、各ステップでの計算方法が明らかにされていない。(過去のBlaauw氏らの論文が参考になるが、そのまま $k_0$ -IAEAに取り入れられていないとのことであった。)簡便化されても、定量値の確度は維持されるのか、今後、実際に使用して検証するつもりである。サブワークショップ最終日はバグや改善すべき点など意見交換した。一部はただちにBlaauw氏により修正され、修正版が配布された。また、1月中にサブワークショップでの意見を取り入れた修正版がver.1.01として公開された。

3/17から本ワークショップが開催された。2件の特別講演のあと、各プロジェクトごとに討議が始められた。今期の放射化分析プロジェクトの目的は大気浮遊粒子(SPM)のモニタリングで、各国の進捗状況が報告された。プロジェクトは3年一区切りで、今回が最後の年に当たり、自己評価を行った。また、SPMのモニタリングデータを環境行政にいかにかにアピールするか問われており、各国の環境行政への取り組みについて報告がなされた。参加各国は大なり小なり環境行政機関とのコネクションがあるとのことだった。日本では、国設大気観測網や各自治体がSPMのモニタリングを行っているが、本プロジェクトはこれらとは独立に行なっているため環境行政とは直接コネクションはない。放射化分析の有効性をアピールするためにSPMに限らず、行政や社会とのつながりを太くすることが重要なのであろう。また、各国のデータはFNCAのWebサイトで公開すること、さらに報告書を出版することを合意した。引き続き、次期3年間のテーマについて討議し、ベトナムの提案で海洋環境モニタリングのための海洋生物を対象とすること、SPMも継続してモニタリングすることが合意された。

FNCAワークショップは参加国の持ち回りで開催されるので、東南アジアで開催されることが多い。辛いもの好きの筆者としては、毎年、食事も楽しみの一つになっている。タイといえば、トムヤンクンが有名。しかし、これは酸っぱさも強いので筆者の好みではな

い。この酸っぱいスープ(辛いとは限らない)、毎昼食にほとんどついてきて、たいへんこまった。酸っぱいスープを除けば、カニ料理など総じておいしいものが多かった。辛いのが反対の甘いものも筆者は大好きである。昼食には、必ず甘いデザートがあるし、コーヒーブレイクには必ず大きなお菓子がカップの横に添えられていた。タイの伝統的なお菓子であることもあり、こちらは非常に楽しめた。インドネシアとベトナムを訪れた時のような腹痛もなく、約2週間快適にすごした。次回は、マレーシアで開催される。今度はどんな辛くておいしいものを食べることができるのか、マレーシアの原子炉施設の見学同様に楽しみの一つである。



サブワークショップでの記念撮影。最後列右端が Dr. Blaauw。最前列右から 3 番目の女性がタイ代表の早見優こと Dr.Chueinta。お世話になりました。

# 将来計画

## 大強度陽子加速器 (J-PARC) (その後 part 3)

東京都立大学大学院理学研究科  
海老原充

本誌 No. 17 で大強度陽子加速器計画に関してのこれまでの概要を紹介しました。多少重複しますが、以下にこれまでの推移を簡単にまとめます；

平成 14 年 12 月 6 日	実験装置提案書を提出する。
平成 15 年 6 月 24 日	審査結果，研究計画書の提出を求められる。
平成 15 年 9 月 30 日	実験装置設計詳細計画書を提出する。
平成 16 年 1 月 24 日	提案装置と関連する科学に関する公開ヒヤリング
平成 16 年 8 月 6 日	建設に進むことを推奨するとの審査結果を受ける。

実験装置提案書の提出とその審査が First phase とでもいうべきもので，その提案書に関しては本誌 No. 15 の 65-77 ページに掲載されているので参照して頂ければと思います。そこで明らかのように，本提案書に掲げられた研究テーマ（宇宙核物理・加速器駆動型システム開発基礎・核種分析研究）は以下の 3 つのサブテーマからなり，いずれも同じ装置を用いて実施できることから，共同提案ということになりました；

- (1) 速中性子反応と宇宙核物理
- (2) マイナーアクチニド及び長寿命核分裂生成物の中性子核データ
- (3) 全元素同時・非破壊・高感度核種定量

実はこの点に関して，その後いろいろ議論を深める必要が生じました。具体的には，装置に関してではなく，科学に関して共同提案する必然性を説得力をもって訴える必要が生じました。その点を考慮して，実験装置設計詳細計画書を作成しました。これは second phase に当たります。次ページ以降，この詳細計画書のうち，(3)の核種分析に関連する内容を抜粋して掲載します。なお，最終的には公開ヒヤリングがありましたが，これは上記詳細計画書の内容に関して，口頭で説明するというもので，内容的には詳細設計書に書かれているものと重複します。

最後に，これまでの核種分析サブグループに関する計画立案や，今後の計画推進に当たっては，日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部の大島真澄グループリーダー及び同グループの方々との共同作業によって行われていることを明記致します。



# 実験装置設置詳細計画書（抜粋）

## 1. 概要

本計画書は、実験装置提案書（LOI）をプロジェクトリーダーに提案し、中性子実験装置検討委員会での検討をもとに承認された実験装置提案の建設計画等の詳細について、プロジェクトリーダーに申請するものである。

## 2. 今回記述が要求された項目

### 2. 1 当該装置を用いて行われる研究について

#### （1）当該装置における研究目標（目指す目標を明示すること）

##### 1) 研究タイトル

宇宙核物理・加速器駆動型システム開発基礎・核種分析研究

##### 2) 建設する中性子実験装置名称

中性子核反応測定装置

##### 3) 研究の全体概要

本プロジェクト研究では、冷・熱領域～500keV の中性子ビーム輸送・コリメーションシステム、各種放射線検出器、及びデータ収集装置を開発・設置し、（ア）速中性子反応と宇宙核物理、（イ）マイナーアクチニド及び長寿命核分裂生成物の中性子核データ、（ウ）全元素同時・非破壊・高感度核種定量、の3つの研究テーマを遂行する。

##### （ウ）全元素同時・非破壊・高感度核種定量

核種定量分析は種々の研究分野で重要であるが、本研究では「高感度・高確度・多元素同時の核種定量分析法」を開発し、「材料科学」における(1)鉄鋼製品中でのトランプ元素（B や Sb に代表される元素）濃度とバルク特性との相関、(2)微小試料中の特定元素の偏析が特性変化へ及ぼす機構の解明、「環境科学」における(3)米中のカドミウム濃度の迅速定量、(4)底質堆積物、大気浮遊塵の多元素定量、(5)環境放射性核種  $^{129}\text{I}$  の定量、「宇宙科学」における(6) pre-solar grain の非破壊検出、(7)pre-solar grain の同位体組成測定、「地球科学」における(8)K-T 境界層における元素の挙動の解明、(9)K-T 層以外の境界層における環境変動の原因解明、を多分野の研究者によって展開する。また、前述の（ア）と（イ）の研究において非常に重要な(10)宇宙核物理、中性子核データ測定におけるサンプル中の核種定量、を行う。更に、「元素の3次元分布測定法」の開発を行い、(11)考古学的試料の非破壊材質検査、(12)球粒隕石内の稀な鉍物の非破壊探索、(13)高純度材料中の不純物の分布測定、(14)生きた生体試料中のリアルタイム元素分布測定、を展開する。

##### 4) 研究の詳細

##### （ウ）全元素同時・非破壊・高感度核種定量

###### [背景]

核種分析においては、大強度パルス中性子源からの冷、熱、速中性子ビームを使用し、中性子捕獲反応時に放出される即発ガンマ線を測定し、そのガンマ線エネルギーから核種の同定を、またそ

の強度から核種の定量を行う。即発ガンマ線分析は元素分析法として広く使われている誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法や ICP 原子発光分析 (ICP-AES) 法などに比べ、多くの元素で精度、感度が高く、非破壊で迅速、簡便 (前処理不要で、薬品廃棄物を出さない) に分析できるという長所を有する反面、多核種を含む試料ではガンマ線ピークが重なり、定量限界が上がるという短所がある。従って、この点を改善できれば既存の分析法を凌駕する分析法となり、特に、迅速性、簡便性は他の分析法に見られない特徴であり、学術研究への適用ばかりでなく、産業利用にも大きな展開が期待される。

通常の放射性核種分析では、ガンマ線の分析に 1 台のゲルマニウム半導体検出器が用いられる。放射性核種は 1 回の壊変で平均して 10 をこえる異なるエネルギーのガンマ線を放出するので、少ない核種を含む試料の分析にはその重なりは問題にならないが、数 10 核種を含む試料では放出されるガンマ線のエネルギーは数 100 種に達し、これらをすべて分離して測定することは不可能になる。グループ員 (原研物質科学研究部) は多くの放射性核種が 1 壊変当たり複数のエネルギーの異なるガンマ線を同時に放出することに注目し、この多重ガンマ線を同時計数して得られる 2 次元マトリクスを解析することにより、従来の方法に比べ 1000 倍のエネルギー分解能を得ることに成功した。これにより、化学分離等の操作を経ずに、自然界に存在するすべての核種を完全に分離出来ることを示した。さらにゲルマニウム検出器を BGO シンチレータと組み合わせたアンチコンプトンガンマ線分析器からなる多重ガンマ線検出装置を使用すれば、低バックグラウンドが確保されたまま、従来 1000 倍以上の高感度が達成出来る見込みであることが分かった。

#### [目的と目標]

本研究課題では、中性子源として大強度陽子加速器において発生するパルス中性子を利用し、多重ガンマ線検出装置を用いて (後述の全立体角 Ge スペクトロメータ)、これまでになく高い感度で核種分析を行うことを目的とする。具体には、(i)大強度陽子加速器によるパルス中性子を利用することによって原子炉中性子に比べて 1 桁近く強い中性子強度が得られるので短時間の迅速定量が実現し、(ii)最新の多重ガンマ線検出器を用いることにより、最高 ppq レベルの感度、%オーダーの精度で定量値が得られ、(iii)その結果、70 の多元素を同時に、化学分離の操作なく、非破壊で定量することが可能となる。

一方、プローブとしての中性子はエネルギーが増すほど透過力が大きくなり、測定するガンマ線も透過能が高いので、試料内部の元素組成を調べることが出来る。大強度陽子加速器によるパルス中性子は時間の関数として中性子エネルギーを選ぶことが出来るので、深さ方向の元素分布を測ることが可能になる。これと 2 次元的に絞った中性子ビームを組み合わせることにより、試料中の元素の 3 次元分布を調べることが可能である。本研究では核種分析の課題の中で、このような元素の空間分布を調べる手法を確立し、実試料に適用する。

以上述べたように、本核種分析装置はこれまでになく多くのすぐれた特徴を持つことから、その潜在的な適用範囲は非常に広く、材料科学、環境科学、宇宙科学、地球科学、考古学、医療などの分野への貢献が考えられる。本研究課題で展開する研究テーマについて以下に記述する。

#### (A) 中性子ビームと多重 $\gamma$ 線検出器を用いた高感度・高精度・多元素同時分析

##### (i) 材料科学

高機能材料の開発に当たっては、母材に極微量不純物を加えることにより作製する 경우가多いが、従来は経験をもとにこれらの作業を行ってきたために多くの時間・コストを必要とした。このような状況を改善するには、微量元素による特性変化のメカニズムの解明が強く求められている。従来もこのようなアプローチは続けられており、バルクの定量手法として ICP-MS 分析などが利用さ

れてきたが、特定の元素について分解能が不十分であること、分布測定が出来ない、表面の影響を強く受けるなどの問題があり、メカニズムの完全な解明にはいたっていない。そこで、本手法を大強度加速器で実施することにより、特性変化メカニズムの解明を行う。具体的には以下のテーマについて研究を実施する。

(1)鉄鋼製品中でのトランプ元素(B や Sb に代表される元素)濃度とバルク特性との相関

(2)微小試料中の特定元素の偏析が特性変化へ及ぼす機構の解明

(1)では他の手法では測定が困難な 0.1ppm 以下の極微量元素濃度を定量する一方、さまざまなバルク特性を測定し、その間の特性を調べる。(2)では 1mm 角で 3 次元の元素分布を測定し、材料中の特定元素の偏析などの測定をおこなう。これらの結果と、電子顕微鏡やイメージングプレートでのマイクロ解析手段と併用することにより、特性変化のメカニズムを解明する。(2)の課題は「(B) 元素の 3 次元分布測定法の開発とその実試料への適用」に添ったものである。

(ii) 環境科学

土壌をはじめとする環境試料中の重金属元素汚染が問題となって久しいが、その実体解明や、解決への道程はまだ遠いと言わざるを得ない。中性子ビームを用いた多元素分析により、以下のテーマに絞って環境科学の問題解決に取り組む。

(3)米中のカドミウム濃度の迅速定量

(4)底質堆積物、大気浮遊塵の多元素定量

(5)環境放射性核種  $^{129}\text{I}$  の定量

(3)の米中のカドミウムの定量は緊急性の高い課題である。現在、米中のカドミウム濃度の規制値の見直しが国際的に検討されており、それに対応する低濃度の定量値を迅速に、かつ正確に求める分析法の確立が急がれている。より適格に汚染の程度を把握するためには迅速に多試料の分析を行う必要がある。また、その定量値は法的規制を議論する上で、十分正確でなければならない。中性子ビーム利用多重ガンマ線分析は実用分析法としてこのような要求に十二分に答えることができる。(4)は代表的な環境試料であるが、より複雑になる環境問題を科学的に捕らえるためには多種多様な環境試料に対して多元素分析を行い、得られた元素分析値を有機的に結び付けて考察する必要がある。ここで提案する分析手法を用いれば特定の元素に絞ることなく多元素同時分析が可能であり、環境問題をより深く、多角的に考察できる。(5)の  $^{129}\text{I}$  は原子炉施設などからわずかながら環境中に放出される可能性がある長半減期放射性核種であるが、その環境中でのバックグラウンドレベルの濃度をモニターすることは、今後の環境放射能レベルを議論するうえで極めて重要である。既に多重ガンマ線測定法による環境中の  $^{129}\text{I}$  の分析は試みられており、パルス中性子を利用する多重 $\gamma$ 線測定即発ガンマ線分析法を用いればほかの分析法に比べて高感度で効率良く定量することが可能であることが明らかになっている。

(iii) 宇宙科学

20 世紀後半の宇宙科学における最も顕著な業績の一つとして、隕石中に含まれる太陽系前駆物質 (pre-solar grain) を発見し、その特徴を明らかにしたことが挙げられる。pre-solar grain の存在は、太陽系形成以前の恒星の進化を考える手がかりを与えるものであり、これまで 45.6 億年といわれている太陽系の年齢を超える情報は得られないと考えられてきた常識を打ち破ることになった。pre-solar grain の特徴は、それを構成する元素にみられる大きな同位体比の変動である。その変動は太陽系物質のもつ同位体組成と大きく異なることから「同位体比異常」と呼ばれ、そうした異常は太陽系形成前に起こった AGB 星 (漸近巨大分岐星) や超新星爆発に伴う種々の核反応による生成核種の混合した結果であると理解されている。そのような同位体組成を説明するために恒星の進化や元素の起源に対していろいろなモデルが提唱されてきた。そのようなモデルの妥当

性を評価することは本研究計画の（ア）宇宙核物理のテーマに添った課題と位置づけられるものである。隕石中での pre-solar grain の存在は決して稀ではないものの、これまで特定されてきた pre-solar grain（ダイヤモンドや SiC）は微小で、隕石中での存在度や分布状況については明らかになっていない。また、同位体比異常に関する情報も酸素や炭素など、主として軽元素に限られている。そこでこの計画では、以下の2つの課題に取り組む。

(6)pre-solar grain の非破壊検出

(7)pre-solar grain の同位体組成測定

(6)では隕石や、惑星探査で回収される試料を対象に、元素組成の3次元分析をすることによって pre-solar grain の存在や分布を非破壊的に調べる。この課題は、この後の「(B) 元素の3次元分布測定法の開発とその実試料への適用」に添ったものである。一方、(7)の課題では、試料から pre-solar grain を効率的に分離し、種々の元素の同位体組成を調べ、同位体比の変動の特徴を核データ（主として中性子による核反応の励起関数）から解釈する。これまで pre-solar grain に対する同位体比の測定は2次イオン質量分析計によって行われ、比較的軽い元素に限られてきた。(7)の課題では、通常の質量分析計（2次イオン質量分析計や表面電離型質量分析計など）では測定が困難な試料に対して、高感度即発ガンマ線分析による核種分析を行い、これまで見つかっていない元素に対して存在度の変動を明らかにする。例えば Os や Hg などの元素を対象とするが、これまで見いだされた pre-solar grain は種々の化学操作を経て分離されているため、化学薬品に強いものだけが発見されてきた可能性がある。Os は難揮発性元素なので SiC やダイヤモンドに含まれる可能性はあり得るとしても、Hg に関してはほかの carrier phase を探す必要がある。これまでそのような研究例はなく、今後積極的に展開して、世界に先駆けた研究を目指す。また、得られた結果は（ア）の核物理のグループの結果と関連させながら解釈し、星の進化に伴う元素合成のモデルの検証につなげる。

宇宙科学のもう一つの重要な課題は、宇宙探査衛星により地球に回収される試料の非破壊全試料分析である。21世紀は宇宙の時代であるといわれる。これまで受動的に手に入れるしかなかった地球外物質を惑星探査により能動的に入手し、地球に持ち帰る計画が日本を始め、世界各国で計画されている。2003年5月に打ち上げられた「はやぶさ」もそうした目的をもって小惑星に飛行している。このような惑星探査で地球に持ち帰られる宇宙物質は稀少であり、高感度で高確度な分析法を利用する必要がある。また、一般に宇宙物質は結晶のサイズが小さく、また、組織的に不均質（非平衡）であることが多いことから、微量試料を用いて分析できることが望まれる。本装置をこのような宇宙探査でもたらされる地球外物質の分析に最適であり、さしあたり「はやぶさ」で回収される試料の分析に是非とも適用し、これまで誰も成し遂げていない小惑星物質の直接分析を実現したい。その結果は、これまでの宇宙科学の知識を飛躍的に深めることになる。

(iv) 地球科学

宇宙科学では太陽系の形成前や形成初期における環境と物質進化を議論するのに対して、地球科学では地球形成後の、地球上における環境や物質の変化・進化を探ることを目的とする。地球は太陽系の他の惑星とともに今から45.6億年前に形成されて以来、いくつかの地球規模での大きな変化を経験したことは良く知られている。例えば大型恐竜が絶滅した白亜紀-第三紀（K-T）境界の変化はその一例である。そうした変化はその後の地球上での生命の進化に大きな影響を与えたことは間違いなく、その実体を明らかにすることは地球の進化を理解する上で非常に重要であり、その解明へ向けての研究は今地球科学で最も注目されている研究分野に位置付けられている。ここでは以下の2つの課題に絞ってこの問題に取り組む。

(8)K-T境界層における元素の挙動の解明

#### (9) K-T 層以外の境界層における環境変動の原因解明

これまででも多重ガンマ線分析を用いた中性子放射化分析法を用いて、K-T 境界層に代表される種の絶滅を伴う大きな境界事象に対応する試料を分析し、そのような変動が隕石や彗星などの衝突によってもたらされた証拠を見出すことに成功した。(8)の計画では、そのような試料中において、隕石や彗星起源の元素がどのような存在状態で含まれているかを明らかにし、そのような元素が全地球的にどのような循環をしたのかを明らかにする。このことは、地球外物質をプローブとして、地球上での物質循環を探る試みといえる。一方(9)では、本計画書に記載されている実験装置により、これまで以上に高感度・高確度な多元素同時分析が可能となり、これまで見つからなかった、ほかの境界層での環境変動の原因を特定することを目指す。これらの成果はこれまでの手法では得られなかった精密な議論を展開することを促し、地球科学の分野に大きなブレークスルーをもたらすこととは間違いない。

#### (10) 宇宙核物理、中性子核データ測定におけるサンプル中の核種定量

今回共同提案している (ア) 宇宙核物理、(イ) 中性子核データ測定のテーマにおいては出来るだけ純粋な単一核種サンプルを精製して用いることになっているが、対象核種によっては数%以上の不純物の混入は避けがたい。核種によっては測定すべき中性子断面積はオーダー以上の違いがあることから、不純物の寄与をどう除くかが精度を決めることになる。後述の全立体角 Ge スペクトロメータにより、高精度の励起エネルギー情報が得られるならば、中性子分離エネルギーの違いによる核種弁別が可能になる。このような手法はこれまで試みられたことが無く、これまでになく高精度の核データ取得が期待されている。この革新的核種分析技術は今回共同提案する3者のテーマにおいて共通するものであり、共同開発することによる相乗効果が期待できる。

#### (B) 元素の3次元分布測定法の開発とその実試料への適用

元素の存在分布は試料の構造を知る重要な情報の一つである。現在、電子線マイクロプローブ法、蛍光 X 線分析法、2 次イオン質量分析法などにより非破壊で 2 次元の元素分布を mm $\sim$  $\mu$ m オーダーの分解能で求めることができるが、3 次元分布を直接得ることはできない。3 次元元素分布が測定可能とされる分析法も分析プローブが試料内部に到達できないため、実際は試料の極表層のミクロな分布しか得ることができない。中性子は容易に試料内部に到達することができるため、マクロな 3 次元元素分布を測定するための唯一利用可能なプローブである。また、中性子照射により放出される即発  $\gamma$  線も透過力が高いため試料内部で発生したのもも容易に検出することができる。そこで、CT 技術を応用し、即発  $\gamma$  線を利用したマクロ 3 次元元素分布測定法を行う。この方法を用いて、以下の研究を実施する。

#### (11) 考古学的試料の非破壊材質検査

#### (12) 球粒隕石内の稀な鉱物の非破壊探索

#### (13) 高純度材料中の不純物の分布測定

#### (14) 生きた生体試料中のリアルタイム元素分布測定

(11)についてはこれまでの即発ガンマ線分析の分析例があり、産地の同定に対して重要な制約条件を与えることがわかった。考古学試料中の元素の分布を3次元的に捉えることにより、考古学資料を製作する過程の違いを識別することが可能となり、議論を深めることができる。(12)に関しては (A) の(iii)で述べたとおり、新たな太陽系外物質の探索に有効である。(13)についても (A) の(i)で述べた。中性子を用いた元素の深さ分布測定を行うことにより、雰囲気などの表面の影響を受けることなく内部の分布を測定することが出来ることから、従来、表面の影響により正確に評価できなかった H や O などが極微量含まれる材料について、結晶粒界等での拡散の影響などを正確に測定でき、極微量不純物が材料に与えるメカニズムの解明を行うことが可能である。(14)の課題もこ

れまで即発ガンマ線分析で試みたもので、これまで不可能であった生体中における元素の動きや分布をリアルタイムで測定できる画期的なものであったが、ここではそうした動きを 3 次元的に捉えることにより、さらに精密な議論を展開することをねらっている。

# 平成 16 年度修士論文抄録

## 花崗岩中の酸化還元フロント形成に伴う元素の挙動

名古屋大学大学院 環境学研究科 赤川 史典

### はじめに

岩体および地層中では、酸素を含む地下水の浸透により鉱物が酸化され、酸化還元フロントを形成することが知られている (Berner, 1981; Hoffman, 1999). このようなフロント形成に伴う岩体中の元素・物質の移動・固定現象の理解は、地表付近の風化現象の理解に重要である。また酸化還元フロントは地表から地下深部まで割れ目周辺に形成している。しかし、地表と地下深部では、地下水の化学組成や動水勾配が異なるため、両者の間では、酸化還元フロント形成に伴う元素・物質の移動は異なると思われる。上記背景のもと、深度の異なる(地表, 200m)花崗岩体の割れ目近傍に発達した酸化還元フロントを分析・解析し、深度別の二次的な物質移動現象の解明を目指した。

### 試料と分析方法

本研究で調査した岩石試料は、岐阜県恵那地域に分布する苗木花崗岩 (60-75Ma) と岐阜県土岐市周辺に分布する土岐花崗岩 (72Ma) である。苗木花崗岩には、地表露頭において普遍的にほぼ鉛直方向の数~数十メートルに及ぶ割れ目が発達し、割れ目に沿って対称に岩石が赤褐色に変色している。一方、土岐花崗岩のボーリングコアサンプル (500m 試錐孔) 中にも割れ目が発達し、深さ約 200m まで割れ目周辺に赤褐色の変質部が観察される。本研究では、深度別に酸化還元フロントを含む 20~30cm 幅のブロック試料を採取し、割れ目面に平行に厚さ数 mm~1cm の間隔で切断した。各試料の主成分元素は XRF により、微量成分元素は XRF と INAA により、REE, U は ICP-MS により定量した。地表付近の酸化還元フロントについては、元素分析のほかに、岩石薄片を作成し、EPMA と SEM-EDS を用いて、微小領域における元素マッピングと観察を行った。

### 結果と考察

本研究の分析結果から、深度の異なる(地表, 200m)花崗岩に形成した酸化還元フロントには以下の特徴がみられる。

地表の試料では、多くの主成分元素は、酸化帯の形成に関わらず、母岩・酸化帯で同程度の元素含有量を示し、元素の移動や濃集は認められない。しかし、一部の元素は酸化帯で特徴的な分布を示す。新鮮な母岩部分と比較して、酸化帯で高い濃度を示す元素は、主成分元素では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , total- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO (図 1), 微量元素では Pb, Rb, Ba, As, Cs である (図 3)。これに対し、酸化帯において濃度が低い元素は、FeO, CaO である。とくに Fe の挙動についてみると、酸化帯試料の FeO 含有量は新鮮な母岩に比べて約 30% 低く、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は母岩の 2 倍程度の含有量を示す。しかし、この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の増加は FeO の酸化のみでは説明できない。このことは、total- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量が酸化帯において母岩よりも 15% 程度高いことから示される。すなわち、Fe(II)の酸化反応の進行とともに、新たに外部から Fe が供給されたと考えられる。また、MnO も割れ目近傍で濃度が高く、外部からの付加が生じたと考えられる。

一方、地下 200m でも、多くの主成分元素は、母岩・酸化帯で同程度の含有量を示し、元素の移動や濃集は認められない。しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、新鮮な母岩部分と比較して、酸化帯で高い濃度を示し、FeO, CaO, MgO は、酸化帯で低い濃度を示す (図 2)。地表と同様に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度は、母岩に比べ酸化帯で高

く、FeOは低い濃度を示す。しかし、total-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は、割れ目から母岩までほぼ一定であり、MnOも割れ目から母岩まで濃度が一定である。

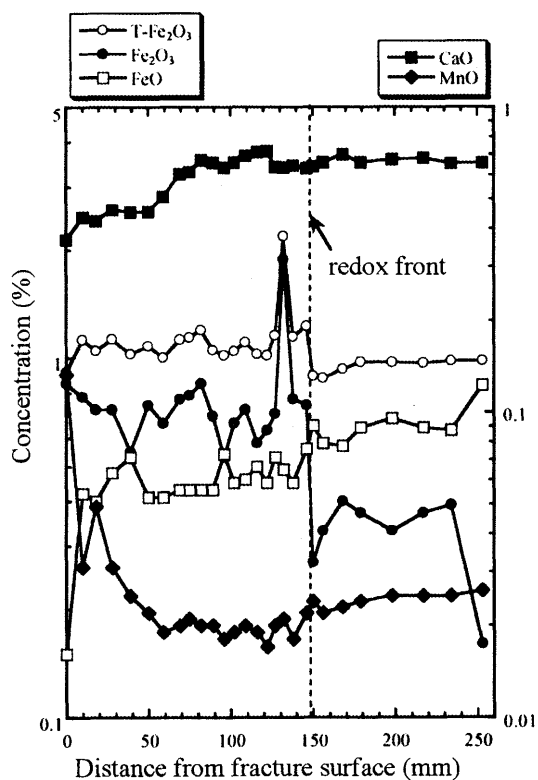


図1. 割れ目からの距離に対する T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, CaO の濃度プロファイル (地表)

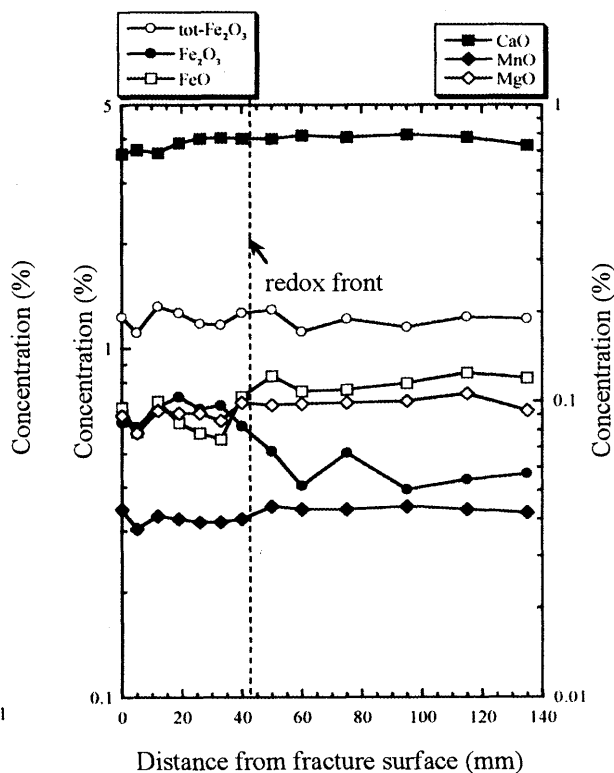


図2. 割れ目からの距離に対する T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, CaO の濃度プロファイル (地下)

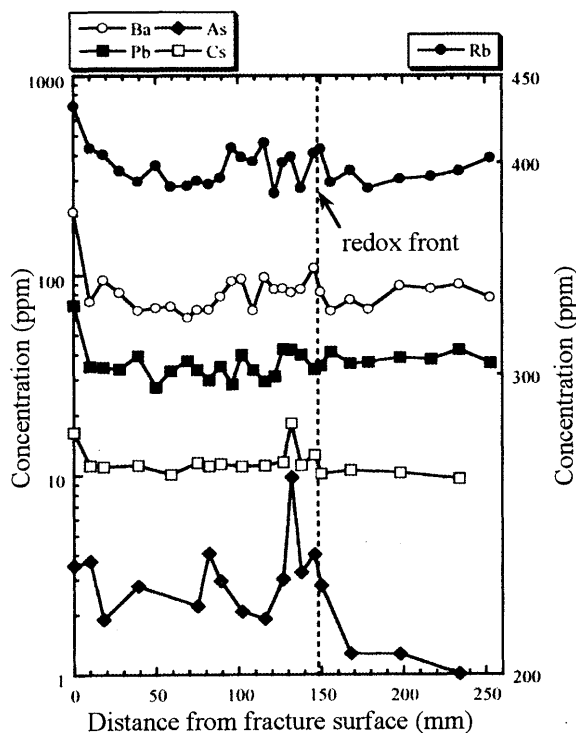


図3. 割れ目からの距離に対する微量元素の濃度プロファイル (地表)

以上の結果から、酸化還元フロント形成における地表付近と地下深部の大きな違いは、Fe, Mn の二次的な付加と考えられる。また、微量元素の濃集は、Fe, Mn の二次的な付加・濃集に影響されることがわかった。この二次的な付加が起こるか否かは、地下水の pH と Eh の変化によって主に決まると思われる。とくに、地下水の深部方向への浸透に伴う pH の上昇過程で Fe, Mn の沈殿が生じ、深部にまで二次的な付加が及ばないと考えられる。Fe, Mn の付加・濃集の詳細な過程や Fe, Mn の分別については赤川ほか(2004)に報告されている。

一般的に、風化作用の影響を強く受けた岩石は組織が破壊され、最終的に土壌に変化する (Middelburg et al., 1988; Mongelli, 1993)。一方、酸化還元フロントが形成される岩石は、新鮮な母岩組織をそのまま残しているため、この変質は非常に初期の風化過程の



影響をみていると考えられる。したがって、酸化還元フロント形成に伴うこれらの現象は、風化過程の初期段階を考える上で、非常に重要な情報を提供するものと考えられる。

1. Berner, R. A., 1981, A new geochemical classification of sedimentary environments. *Jour. Sediment. Petrol.*, **51**, 359-365.
2. Hoffman, B. A., 1999, Geochemistry of natural redox fronts-A review, Nagra Technical Report, 99-05.
3. 赤川史典・吉田英一・与語節生・山本鋼志, 2004, 花崗岩割れ目周辺の酸化還元反応と二次的物質移動現象—地質環境中汚染物質の移動と長期的固定に関するアナログ研究—. *地質雑*, **110**, 671-685.
4. Middelburg, J. J., van der Weijden, C. H. and Woittiez, J. R. W., 1988, Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, **68**, 253-273.
5. Mongelli, G., 1993, REE and other trace elements in a granitic weathering profile from "Serre", southern Italy. *Chem. Geol.*, **103**, 17-25.

# Allende 隕石難揮発性包有物の微量元素組成とその起源

名古屋大学環境学研究科地球環境科学専攻地球化学講座 若木重行

## はじめに

始原的隕石に含まれる難揮発性包有物 (Ca-Al-rich Inclusion=CAI) は、spinel や melilite 等の Ca や Al に富む高温凝縮鉱物の集合体である[1]。CAI は、難揮発性元素に富む微量元素組成を示し、原始太陽系星雲内で高温ガスより形成されたと考えられている[1]。また多くの CAI は、一般的な太陽系物質とは異なる同位体組成、すなわち同位体異常を示す。この同位体異常には、形成時に存在していた短半減期放射性核種の壊変によるもの[2]、および核種合成起源のもの[3]が存在する。従って、CAI は太陽系形成以前の化学的・同位体的情報を保持していると考えられている。一方で、本研究で用いた Allende 隕石に含まれる CAI は、nepheline 等の Na あるいは Fe に富む鉱物を様々な割合で含む[1]。これらは変質鉱物であり、CAI 形成後に初生鉱物が低温ガスと反応する事により形成されたと考えられる。低温での変質作用の際に揮発性元素の混入が生じ、CAI の微量元素組成が変化している可能性がある。

本研究の最終的な目的は、CAI に含まれるであろう、太陽系形成以前の年代情報の探査である。修士研究ではその前段階として、始原的隕石の一つである Allende 隕石 (CV3) に含まれる CAI 等 120 試料に対して微量元素組成を求め、個々の CAI の形成プロセス・および二次変質作用の度合いを推定する事で、太陽系形成以前の同位体情報を保持していると考え得る試料の選定を行った。

## 分析手法

Allende 隕石中の CAI 90 試料、chondrule 28 試料および matrix 2 試料に対して中性子放射化分析 (INAA) を行った。試料は、隕石スラブ表面に露出している各包有物から高純度チタン製のピンセットを用いたハンドピッキングによって分離した。今後同一試料に対して同位体分析を行う事を考慮し、分析には CAI のごく一部分 (100~200  $\mu\text{g}$ ) のみを使用した。試料は高純度石英管製のカプセルに二重に封じ、日本原子力研究所 JRR-3 号炉で 30 時間の中性子照射を行った。約 5 日間の冷却後、名古屋大学 RI センターで  $\gamma$  線測定を 2~3 回行った。より正確な定量を目指し、大部分の  $\gamma$  線ピークの解析は目視による手計算 (コベル法) で行った。標準試料には、JB-1a (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sb, Cs, REE, Hf, Ta, W, Th) および試薬 (REE, Ru, Re, Os, Ir, Au) を用いた。

## 結果・考察

分析した CAI は、難揮発性元素である希土類元素 (REE) パターンによって 3 グループに分類した。

### (1) Group I (29 試料)

Group I の CAI は、太陽組成から未分別 (flat) な REE パターンで特徴づけられる (fig. 1)。REE 濃度は CI コンドライトの 10-50 倍程度である。白金族元素等の難揮発性元素も同様に濃集している。Fe, Na 等の揮発性元素濃度が低い試料が多く、二次的変質作用による揮発性元素の付加が少ないと考えられる。このグループは Martin and Mason [4]による、group I, III, V および VI に相当する。

(2) Group II (36 試料)

Group II の CAI は、希土類元素のうち超難揮発性元素である Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu と比較的揮発性の高い Eu, Yb に乏しいという揮発性に依存した希土類元素分別を示す (fig. 2)。このような元素分別は、高温太陽組成ガスからの分別凝縮過程によってのみ生じ得る[5]。この過程では凝縮物がガスから速やかに取り除かれる必要があるため、group I と group II とは異なる物理的環境の下で形成された事が示唆される。また、多くの試料は、高い Na 濃度を示すため比較的強い変質作用を受けていると考えられる。このグループは Martin and Mason [4]による、group II に相当する。

(3) その他 (25 試料)

これらの CAI は、flat だが CI コンドライトの 1-10 倍程度と低濃度な REE 組成で特徴づけられる。平均的な Fe, Na 濃度は group I の 10 倍程度、Ca 濃度は 1/10 程度であり、その組成は chondrule と類似している。形成時の難揮発性元素組成は、低温の原始太陽系星雲ガスとの間で強い二次変質作用を受けた結果失われたと考えられる。従って、形成時の同位体情報も失われている可能性が高い。

Group I の 1 試料 (Fig. 1) および group II の 5 試料 (Fig. 2) は、負の Ce 異常を示す。Ce は、酸化条件下では 4 価となり揮発性の高い酸化物を形成するため、負の Ce 異常は、酸化的环境下における蒸発・凝縮反応によって形成され得る。原始太陽系星雲は一般的に還元的环境下にあり、ほとんどの CAI は Ce 異常を示さない。従って、これらの試料は原始太陽系星雲における局所的な酸化的环境下の存在を反映していると考えられる。

[1] Grossman L. (1980) *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **8**, 559-608.

[2] Wasserburg G. J., Lee T. and Papanastassiou D. A. (1977) *Geophys. Res. Lett.* **4**, 299-302.

[3] McCulloch M. T. and Wasserburg G. J. (1987) *Astrophys. J.* **220**, L15-L19.

[4] Martin P. M. and Mason B. (1974) *Nature* **249**, 333-334.

[5] Boynton W. V. (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 569-584.

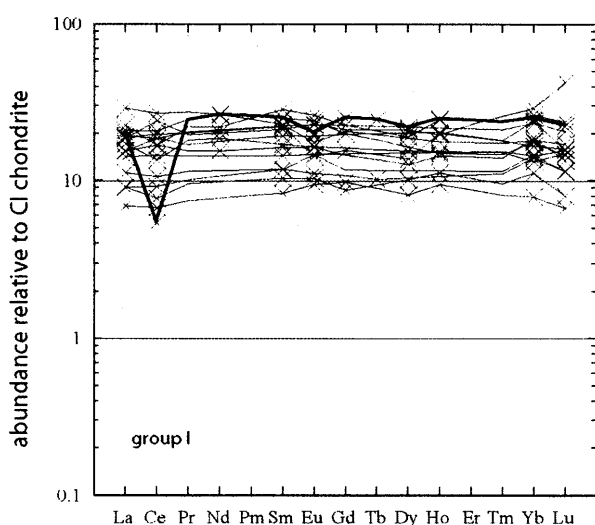


Fig. 1 Group I CAI の REE パターン

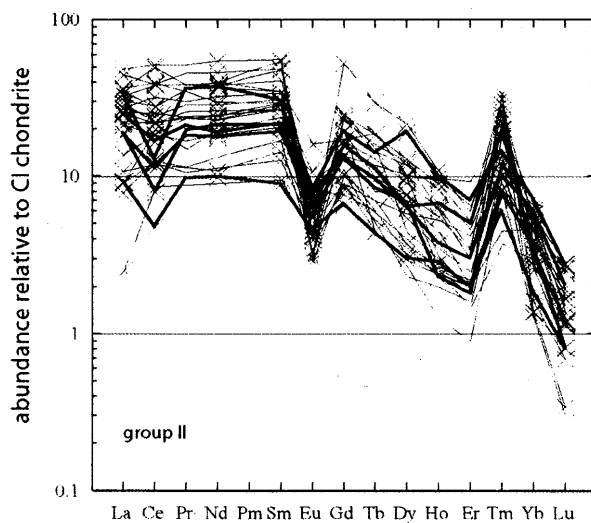


Fig. 2 Group II CAI の REE パターン

【目的】近年の環境問題や様々な毒物事件等に関する報道にみられるように、環境中の有害・有毒元素の存在量ならびにその動態に対する関心が高まりを見せており、天然温泉に含まれるヒ素濃度が話題として取り上げられることも珍しくない。実際、温泉水の中には比較的高い濃度でヒ素を含むものがあることも事実である。一方、ヒ素は火山性揮発物質の一つであり、火山地域においては環境中にごく自然に存在しうる元素といえる。万代鉱源泉(A, Figure 1)は、群馬県草津白根火山の東麓に位置する pH 1~2 の火山性硫酸酸性源泉のなかで、最も湧出量の多い源泉である。万代鉱源泉水(A)は草津町内の各源泉水と共に直接湯川へ流入するため、湯川の水は酸性である。酸性河川水を改質し、下流で利用できるようにするため、天然石灰石の懸濁液投入による中和事業が湯川では 1964 年に開始され、現在国土交通省が管理している。中和の際発生する沈殿や過剰の石灰は品木ダム（上州湯の湖）に堆積されている。品木ダムには湯川の他、大沢川、谷沢川が流れ込んでいるが、それぞれの河川にも中和工場(N1, N2, N3)が設置されている。卒業研究[1]にて、万代鉱源泉(A)中の溶存ヒ素濃度は、現在 10 ppm 程度と比較的高いことを明らかにした。本研究では、万代鉱源泉(A)が流れ込む湯川でヒ素がどのように移動しているのか、特に中和事業がヒ素の挙動にどのような影響をもたらすか調査することを目的とした。

【実験】源泉と湯川水系の位置関係を Figure 1 に示した。2004 年夏に河川水中和点(N1~N3)以外の各地点で採水を行なった。源泉(A, B, C, D)以外の地点(1~11)では定性ろ紙(東洋アドバンテック製 No.2)を用いたろ過後採取した。一部の地点では、採水時に孔径の異なる 3 種類のメンブランフィルタ(東洋アドバンテック混合セルロースエステル製, 0.10  $\mu\text{m}$ , 0.45  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ )を用いてろ過し、ろ液と懸濁物(フィルタの上に残ったもの)をそれぞれ採取した。2003 年夏に中和地点直後の河床(N1 と 4 の間)に固着した沈殿を採取した。4 源泉(A~D)ならびに中和前河川水(3)については、上智大学無機化学研究室で過去に採水・保存してある試料も同時に分析し、ヒ素濃度の経年変化を調べた。採取した試料ならびに保存試料に含まれるヒ素濃度は中性子放射化分析法により測定した。



【結果と考察】万代鉱源泉(A)に含まれるヒ素、鉄、ナトリウムの定量結果を Figure 2 に示した。比較のため草津湯畑源泉(B)の結果を併記した。小坂ら[2]は、万代鉱源泉水(A)が草津湯畑源泉水(B)に影響を与えていることを指摘した。ヒ素に注目すると、万代鉱源泉(A)中の濃度は 1980 年代半ばより 1990 年代半ばまで上昇を続け、2000 年代初頭には 1970 年代末に比較し約 7~8 倍となった。草津湯畑源泉(B)のヒ素濃度は 1970 年代から 1980 年代半ばまで減少傾向だったものが 1980 年代末より横ばいに転じており、小坂ら[2]の説を支持する結果が得られた。この傾向はヒ素の他、鉄にもあてはまる。万代鉱源泉(A)と草津町内の他源泉が合流した地点、湯川大滝乃湯横(3)のヒ素濃度は現在約 2 ppm であり、その経年変化傾向は万代鉱源泉(A)と一致している。万代鉱源泉(A)が供給するヒ素量は、湧出量(9,270 L/min [3])と、濃度(10.9 ppm, 2004 年)より、53.1 t/year である。これに対して、草津湯畑源泉(B)は 0.16 t/year, 香草源泉は 3 号泉(C)と 8 号泉(D)を合計して 0.04 t/year である。このように万代鉱源泉(A)が湯川水系における最大のヒ素供給源であり、他の源泉のヒ素供給量はほぼ無視できる。箱根・湯河原温泉のヒ素供給量は合計で 3.69 t/year である[4] ことと比較すると、万代鉱源泉のヒ素供給量は極めて大きいといえる。湯川大滝乃湯横(3)を通過するヒ素量は 34.7 t/year であり、これは万代鉱源泉(A)から供給されるヒ素の約 7 割である。ヒ素の残り 3 割は、ヒ素が土壌吸着物質であること、さらに草津湯畑源泉(B)にみられるナトリウムイオンの増加割合に対してヒ素と鉄の増加割合が小さいことから、万代鉱源泉水(A)が草津湯畑源泉(B)へ向かって地下を移動する間に、ヒ素と鉄が土壌へ吸着したためと推察される。湯川中和点(N1)前後の pH, ヒ素、鉄、カルシウム濃度を Figure 3 に示した。Figure 3 より中和剤(CaCO<sub>3</sub>)投入後から下流へ行くに従い河川水は中和され、金属イオンが沈殿し河川から除去されている様子がみられた。特にヒ素濃度は中和直後(4)に 5 分の 1 に下がり、下流へ行くに従って環境基準値の 0.01 ppm 未満になることを確認した。したがって万代鉱源泉(A)由来のヒ素は品木ダム(6)より下流へは到達していない。それは同時に、毎年 50 t 以上供給されるヒ素が、全て品木ダムまでに回収・蓄積されていることを意味する。実際、中和後の河川水懸濁物ならびに河床沈殿物から 1~9 %のヒ素が定量されている。以上より、中和事業は下流河川水中のヒ素濃度の軽減に役立っているが、品木ダム堆積物の取扱いには厳重な注意を要することは明らかである。[1]川井智, 2003, 卒業論文, [2]小坂文予ほか, 1998, 温泉科学 50, 34-42, [3]平林順一ほか, 2003, 第 4 回草津白根火山の集中総合観測報告書, 167-174, [4]粟屋徹ほか, 2002, 神奈川県温泉地学研究所報告 33, 49-70.

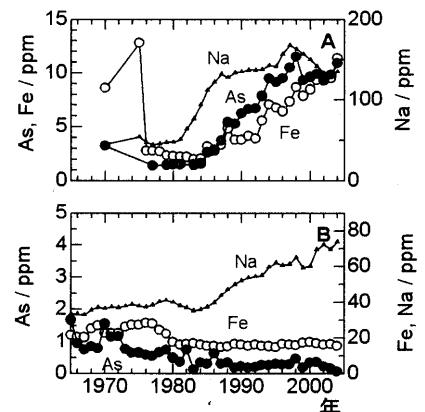


Figure 2 草津2源泉水に含まれる As, Fe および Na 濃度経年変化  
A 万代鉱源泉 B 草津湯畑源泉

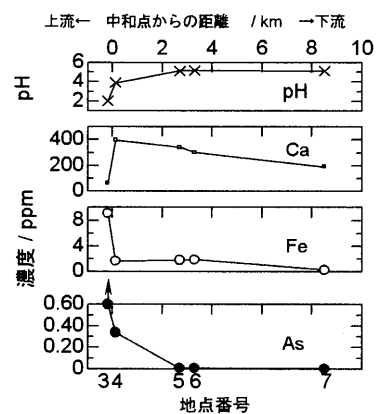


Figure 3 湯川中和剤投入前後の pH と As, Fe および Ca 濃度変化  
地点 3 での As 濃度は、2 ppm.

【目的】我々のこれまでの研究により、明礬石族鉱物 ( $XAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ;  $X=K, Na, 0.5Ca$ ) に微量に含まれるランタノイド元素 (以下、Ln) は相対的に軽 Ln に富むことが明らかになっている。本研究では、天然明礬石族鉱物と Ln を添加した硫酸溶液より合成されたアルナイトの Ln 組成を比較することにより、天然明礬石族鉱物に見られる特徴的な Ln 組成を支配する要因を検討した。

【実験】①群馬県草津白根火山地域より採取した天然明礬石族鉱物の主要成分及び Ln 組成を求めた。②硫酸アルミニウムとカリウム明礬、ナトリウム明礬あるいはカリウム明礬とナトリウム明礬を 1:1 で混合したものとの混合水溶液を出発溶液とし、これに Ln を含む硫酸溶液 (A, B; Table 1 参照) を添加した系からアルナイトを水熱合成した (202~207°C, 77~78 kg/cm<sup>2</sup> (高圧) または 195~200°C, 12~14 kg/cm<sup>2</sup> (低圧))。③②と同様な出発溶液を用いて反応時間を変化させながら加熱還流 (150°C, 大気圧) によりアルナイトの合成を行った。但し、使用した硫酸溶液は C 溶液である。④Ln を含む硫酸溶液 (C, D, E) を添加した②と同様な出発溶液を室温・大気圧下で放置し、析出結晶を得た。②~④で得られた合成物は洗浄、乾燥後、粉末 X 線回折にて生成物の同定を行った後、化学組成を求めた。また①~③において Ln 等の定量には中性子放射化分析法を用い、日本原子力研究所東海研究所にて照射及び解析を行った。

【結果と考察】①天然明礬石族鉱物の Ln の存在量を草津白根火山地域の基盤岩で規格化した Ln パターンは、従来通りの右下がりのパターンを示した。成分間の相関性を見たところ、Na, K, Sr, Ba は軽 Ln と正の相関があった。このことより軽 Ln はアルカリ金属及びアルカリ土類金属の影響によりアルナイト中に特異的に取り込まれたことが示唆された。②合成実験における Ln パターンは、合成物中の Ln の存在量を出発溶液中の存在量で規格化することで得た。Figure 1 に水熱合成により得られた合成アルナイトの Ln パターンを示す。どの系においても右下がりな Ln パターンとなったが、A 溶液の系と B 溶液の系とでは重 Ln において若干パターンが異なった。さらにカリウム明礬を用いた系では軽 Ln と重 Ln の差が小さいのに対して、ナトリウム明礬を用いた系では軽 Ln をより多く取り込む傾向が見られた。これは、Na のイオン半径が軽 Ln のイオン半径と近いために Na の一部が軽 Ln に置き換えられたためであると考えられる。また出発溶液が同じであれば合成圧力・温度の違いに関わらず Ln パターンは同じであった。このことより、水熱合成におけるアルナイト生成では圧力や温度は Ln パターンに影響を及ぼさず、アルカリ金属の種類及び添加した Ln を含む硫酸溶液の相違が Ln パターンを支配していると考えられた。③Figure 2 に加熱還流により得られたアルナイトの Ln パターンを示す。ここでも Ln パターンは右下がりなものとなったが、パターンは反応時間に依らず一定であり、Ln は反応時間が経つにつれてアルナイト中により多く取り込まれていた。しかし取り込まれる Ln の物質質量には上限があり、K 系では例えば La は添加した物質質量の約 1 割であり、これは水熱合成における K 系と同等であった。このことは、Ln はアルナイト生

Table 1 ランタノイド硫酸溶液に含まれるランタノイド元素濃度

元素	原子番号	硫酸溶液				
		A溶液	B溶液	C溶液	D溶液	E溶液
硫酸溶液 / mol·dm <sup>-3</sup>		2.5E-03	5.3E+00	4.9E+00	6.5E+00	4.5E-01
pH		5.54	-1.06	-0.91	-0.19	5.47
Y	39	-	-	178	-	-
La	57	159	856	336	2095	1326
Ce	58	-	54.4	11.9	26.0	10.20
Pr	59	-	-	212	-	-
Nd	60	24.4	414	192	2032	1225
Pm	61	-	-	-	-	-
Sm	62	12.8	128	45.0	1741	1183
Eu	63	10.1	85.6	39.4	1804	1145
Gd	64	14.8	77.4	31.2	1902	1829
Tb	65	2.93	78.3	30.4	1958	561
Dy	66	6.30	81.7	146	2187	1439
Ho	67	7.02	104	150	2479	1533
Er	68	5.85	121	188	2897	1583
Tm	69	3.67	192	235	2944	1351
Yb	70	2.08	325	305	2911	1179
Lu	71	1.95	488	341	2968	1450

単位: mg·dm<sup>-3</sup>

成時に収量に関わらずある一定量取り込まれ、その後は Ln を含まないアルナイトのみが生成される、ということを示唆している。④室温放置実験において得られた析出物中には XRD により様々なランタノイド硫酸複塩が確認され、出発溶液の pH が低い系においては少量のアルナイトも認められた。このことはアルナイトの生成過程においてランタノイド硫酸複塩の生成が同時並行的に生じていること、またその生成は pH に依存していることを示している。Figure 3 に室温放置実験において得られたランタノイド硫酸複塩の Ln パターンを示す。K 系、混合系においては水熱合成と同様に添加した硫酸溶液の相違が Ln パターンに影響を及ぼしていることが分かる。さらに Ln パターンは Dy~Er の辺りを境に不連続となり、重ランタノイド元素の分配割合が低くなっていることも分かった。これは軽ランタノイド硫酸複塩と重ランタノイド硫酸複塩との構造の違いによるものだと考えられる。同様の Ln パターンの傾向は天然、水熱合成及び加熱還流においても見られたことより、アルナイトに見られるランタノイド元素の分別現象には本質的にはランタノイド硫酸複塩の生成が関与していると考えられる。

【結論】アルナイト生成時における Ln の分別においてアルカリ金属・アルカリ土類金属とイオン半径の影響により置換され、アルナイト中に軽 Ln が多く取り込まれている。また、アルナイトの生成過程においてランタノイド硫酸複塩が関与することにより、アルナイトは本来軽 Ln に富み、重 Ln に乏しくなる。これらの影響により天然アルナイトに見られる右下がりな Ln パターンは形成されていると示唆された。

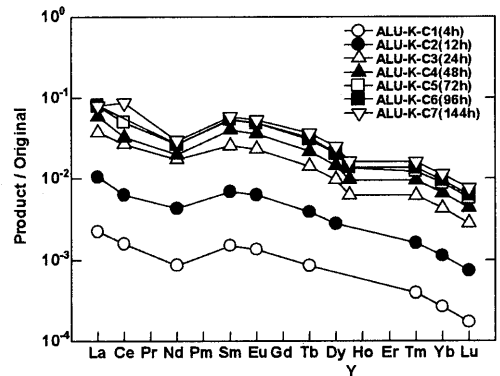


Figure 2 加熱還流による合成アルナイトのランタノイドパターン

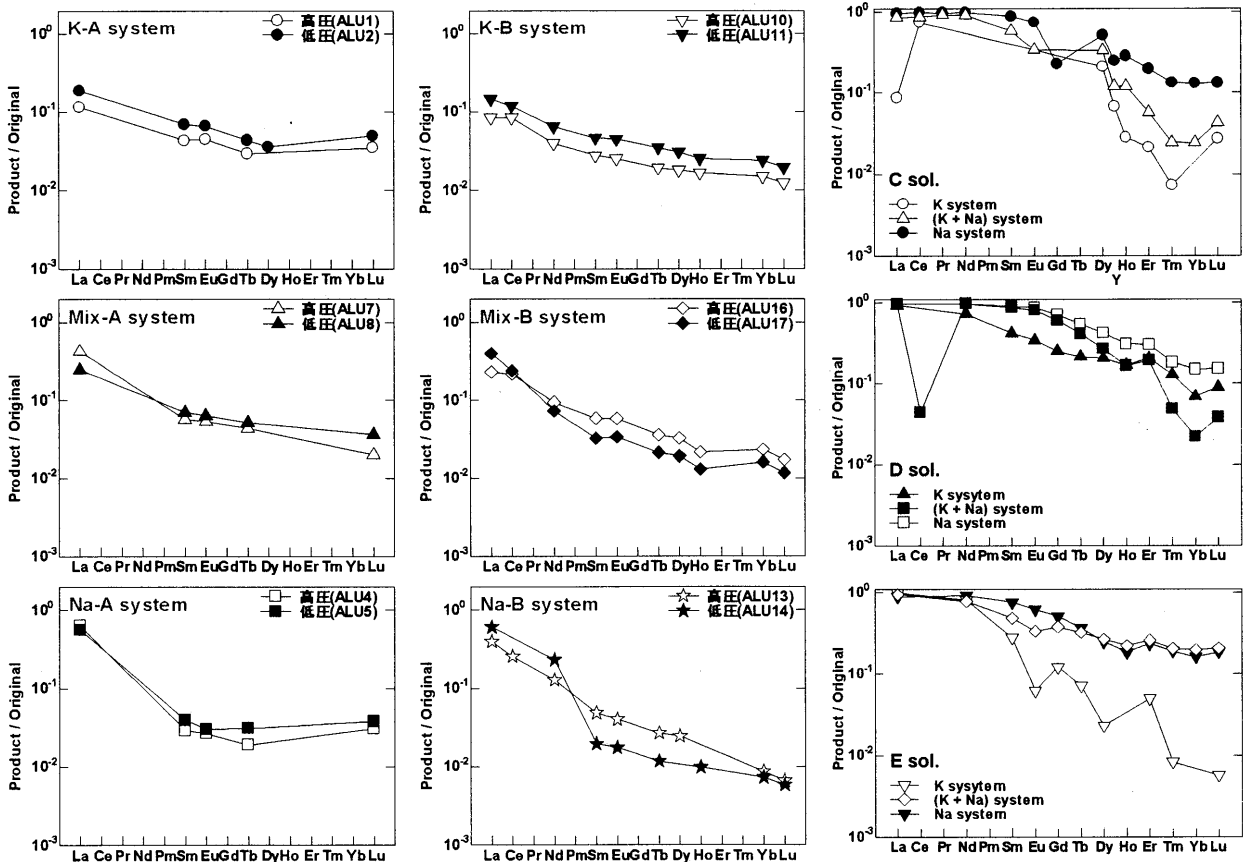


Figure 1 水熱合成実験におけるランタノイドパターン

Figure 3 室温放置実験におけるランタノイドパターン

# 中性子放射化分析法によるハワイ沖深海底堆積物中及び南極氷中の 球粒試料の化学組成に関する研究

京都大学大学院工学研究科  
物質エネルギー化学専攻 柴田研究室  
関本 俊

## 【緒言】

深海底堆積物中や南極氷中には、直径約数十から数百マイクロメートルの球状の物質が存在する。それらは球粒試料と呼ばれ、地球外起源と考えられるものが含まれていることが知られている。これらの球粒試料の化学組成を調べることは、それらの試料が、地球外起源であるかどうかの判定を可能とし、また、試料の形成機構やその履歴、つまり、どこで、どのように発生し、深海底及び南極氷中に至ったかということ、などの解明につながることを期待できる。すでに、京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)における機器中性子放射化分析(INAA)により、同様試料の化学組成の測定が可能であることが報告されている[1]。本研究では最初に、ハワイ沖深海底堆積物や南極氷中の球粒試料のINAAを行い、その化学組成を求めた。続いて、測定を行った球粒試料が地球外起源かどうかの判定を行い、それらの化学組成の特徴についての考察を行った。さらに、深海底堆積物中と南極氷中の試料の比較を行った。

## 【実験】

ハワイ沖深海底堆積物中の球粒試料については、北緯9度30分、西経147度17分から北緯9度30分、西経147度30分の間の水深約5760 mでドレッジされた堆積物をふるいにかけて、90~300 μmの成分を選別後、電磁石で磁性成分を採取し、顕微鏡を用いて、球状であることを確認したもの86個を試料とした。また南極氷中の球粒試料は、国立極地研究所より配分を受けた鉄質球粒F97Bフラグションから、分取したものの22個を用いた。試料は一粒ずつ清浄なポリエチレン袋に二重に封入し、比較標準試料(Allende隕石試料、JB-1a玄武岩試料及び、鉄、ニッケル、コバルト、イリジウム、マンガンの標準液の既知量を濾紙に滴下したものを赤外ランプ下で乾燥させ、試料と同様にポリエチレン袋に封入したもの)とともに、KURの圧気輸送管 No. 2(Pn-2, 中性子束:  $2.75 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で50分間の中性子照射を行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換してから、Ge半導体検出器を用いて、非破壊でγ線測定を行い、各々の試料中の鉄、コバルト、ニッケル、スカンジウム、イリジウム、マンガンの6元素を中心に定量を行った。

## 【結果・考察】 1. ハワイ沖深海底堆積物中球粒試料の化学組成

本研究では現在までに、ハワイ沖の球粒試料、計86個に関する化学組成の測定結果を得た。それらの内2004年11月に照射した試料をTable 1に示す。個々の試料中の各元素について検出限界値を算出し、それを上回った元素に関しては定量値を、下回ったものに関しては上限値を与えた。

Table 1. Measured contents of individual spherules.

Sample	Weight (μg)	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (%)	Ir (ppm)	Sc (ppm)	Mn (ppm)
Blu37	2.7	86.0 ± 4.6	5790 ± 190	7.21 ± 0.63	5.68 ± 0.70	< 5.48	105 ± 7
Blu74	3.2	76.6 ± 4.1	1860 ± 100	1.15 ± 0.35	4.59 ± 0.64	< 4.38	407 ± 23
Blu94	3.5	70.5 ± 4.9	2740 ± 140	2.44 ± 0.55	(1.52 ± 0.69)	< 5.63	83.7 ± 9.0
Blu34	8.1	70.0 ± 3.9	2870 ± 110	4.35 ± 0.48	6.28 ± 0.54	< 3.79	45.6 ± 2.5
Blu52	3.7	60.4 ± 4.1	1900 ± 100	2.37 ± 0.40	14.1 ± 0.9	< 4.59	79.9 ± 4.4
Blu49	4.3	59.8 ± 2.6	2720 ± 90	5.98 ± 0.4	5.45 ± 0.45	< 2.97	70.1 ± 6.8
Blu45	3.2	58.4 ± 4.4	3820 ± 150	11.8 ± 0.9	18.1 ± 1.2	< 5.50	74.3 ± 8.1
Blu17	4.0	55.4 ± 4.0	2080 ± 100	3.78 ± 0.43	7.08 ± 0.75	< 4.31	65.4 ± 7.7
Blu44	10.2	54.5 ± 2.1	73.0 ± 16	< 0.25	< 0.55	41.1 ± 4.5	0.54 ± 0.01 %
Blu85	2.5	52.4 ± 3.2	186 ± 42	< 0.66	< 1.31	26.7 ± 4.1	0.53 ± 0.02 %
Blu69	1.5	40.3 ± 5.4	695 ± 123	< 1.47	< 2.96	(8.59 ± 5.34)	0.29 ± 0.01 %
Blu46	5.9	35.3 ± 2.3	1560 ± 80	3.55 ± 0.33	1.54 ± 0.37	5.51 ± 1.84	0.18 ± 0.01 %
Blu35	2.4	11.7 ± 1.6	293 ± 40	< 0.54	< 1.07	6.64 ± 1.97	0.29 ± 0.01 %

## 2. 試料の起源とイリジウム、ニッケルの含有量及びその相関

イリジウムとニッケルに注目し、試料の起源について考察した。イリジウムに代表される白金族元素は、コンドライト質隕石や、鉄隕石のような地球外物質に比べて、地殻物質では極度に少なく、地殻中のイリジウムの存在度は0.001 ~ 0.01 ppbと、コンドライト質隕石中に対して約1/100000以下であると言われている[2]。今回イリジウムが検出されたものは、全86試料中、39試料で、それらの含有量は0.31 ~ 42.1 ppmであった。以上のことから、イリジウムを検出した試料は地球外起源物質であると断定した。ニッケルに関しては、大陸及び海洋地殻中の元素存在度は75、78 ppm[3]で、コンドライト質隕石中に対して約1/1000[2]であり、ニッケルもイリジウムほどではないが、地殻物質中に少ない元素である。今回ニッケルは、46試料で0.20 ~ 29.8%の定量値が得られており、それらの大部分の35試料はイリジウムも検出し、地球外起源であることから、イリジウムを検出しなくても、ニッケルを検出した試料については、地球外起源物



質であると推定できると考えた。しかしニッケルは、地殻中においてもカンラン岩のように 2460 ppm[4] と局部的に高濃度の部分もあり、現時点では、球粒試料中のニッケルの定量を地球外起源かどうかの判定基準として用いるには、今後より詳細な検討が必要と考えている。

今回イリジウムもニッケルも検出し、地球外起源と考えられる試料についてその両元素の含有量の相関関係を調べた(Fig. 1)。参考のため、本研究で地球外起源と判定した試料以外に、Allende隕石と他の宇宙塵のデータ[5, 6]も加えた。現段階では、地球外起源の球粒試料は、相関図上の右上の範囲に分布した。また比較のため、地殻中の両元素の存在度の範囲も示したところ、宇宙塵試料中に対する、地殻中のニッケル及びイリジウムの存在度の比は、約1/1000及び1/100000で文献値[2]とほぼ一致し、宇宙塵も、コンドライト質隕石と同様のニッケル、イリジウム濃度をもつことが分かった。このことは、宇宙塵がコンドライト質隕石の一部であった可能性があることを示唆していると考えた。

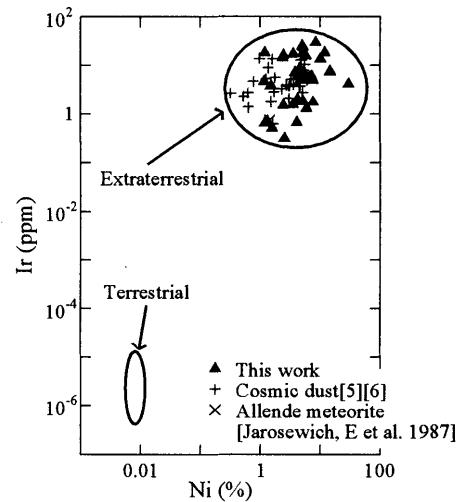


Fig. 1 Correlation between Ni and Ir.

### 3. 南極氷中球粒試料との比較

本研究では現在までに、南極氷中の球粒試料、計22個についての化学組成の測定結果を得ている。それらの内2004年9月に照射した試料をTable 2に示した。表中の定量値、上限値の算出方法はTable 1のものと同様である。

南極氷中球粒試料は、鉄、コバルト、マンガンに関しては、ハワイ沖の試料と同様、ほぼすべての試料で検出した。しかしニッケル、イリジウム、スカンジウムを検出できた試料は非常に少なく、特にイリジウム

Table 2. Measured contents of individual spherules(from Antarctic ice).

sample	Weight ( $\mu\text{g}$ )	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (%)	Ir (ppm)	Sc (ppm)	Mn (%)
F97BN011	2.3	$80.8 \pm 4.6$	$1480 \pm 86$	$< 0.78$	$< 1.37$	$(5.0 \pm 2.8)$	$0.742 \pm 0.010$
F97BN017	3.2	$76.6 \pm 3.5$	$119 \pm 34$	$< 0.48$	$< 0.91$	$< 3.21$	$0.387 \pm 0.006$
F97BN029	6.0	$74.7 \pm 2.4$	$1530 \pm 52$	$< 0.28$	$< 0.44$	$< 1.83$	$0.348 \pm 0.004$
F97BN036	5.0	$67.3 \pm 3.8$	$155 \pm 32$	$< 0.46$	$< 0.79$	$< 3.18$	$0.017 \pm 0.001$
F97BN013	10.0	$65.5 \pm 3.2$	$541 \pm 41$	$< 0.36$	$< 0.55$	$< 2.45$	$0.430 \pm 0.005$
F97BN010	4.5	$65.5 \pm 3.6$	$113 \pm 33$	$< 0.53$	$< 0.92$	$< 3.54$	$0.092 \pm 0.002$
F97BN012	5.5	$63.5 \pm 2.8$	$229 \pm 31$	$< 0.34$	$< 0.62$	$< 2.41$	$0.419 \pm 0.005$
F97BN005	6.0	$62.7 \pm 2.0$	$104 \pm 13$	$< 0.22$	$< 0.38$	$4.5 \pm 0.9$	$0.221 \pm 0.003$
F97BN014	17.1	$62.3 \pm 1.4$	$634 \pm 12$	$(0.08 \pm 0.04)$	$< 0.12$	$< 0.55$	$0.429 \pm 0.004$
F97BN009	4.2	$61.9 \pm 4.4$	$807 \pm 80$	$< 0.70$	$< 1.18$	$< 4.66$	$0.594 \pm 0.007$
F97BN024	2.5	$56.1 \pm 4.2$	$568 \pm 74$	$< 0.74$	$< 1.45$	$< 4.89$	$0.516 \pm 0.007$

を検出し、地球外起源と断定できた試料は22個中1個のみで、それ以外の試料の起源の判定には、放射化分析における照射条件の改良か、加速器を用いて、試料中の宇宙線生成核種である $^{26}\text{Al}$ 、 $^{10}\text{Be}$ の定量などを行う必要がある。球粒試料の採取場所の違いによる化学組成の違いは、何に起因し、またそれが、南極試料とハワイ沖試料の起源や形成機構の違いによるものなのかどうかの検討は、今後の課題である。

### 【結論】

KURで、ハワイ沖深海底堆積物および南極氷中から選別した球粒試料の化学組成の測定を行い、両試料の化学組成の比較を行った。その結果から、試料が地球外起源かどうかの判定を行い、新規の地球外物質を選別した。それらの宇宙塵試料中のイリジウムとニッケルの濃度に注目し、その母天体について考察した。

### 【参考文献】

- [1]Sekimoto, S., Kobayashi, T., Takamiya, K., Ebihara, M. and Shibata, S. Japan Earth Planetary Science Joint Meeting 2004 C003-P004.
- [2]Masuda, A., Nakagawa, N. and Tanaka, T. “宇宙と地球の化学” (大日本図書) 1991.
- [3]Mason, B. “Principles of Geochemistry, 3rd Ed.” (John Wiley & Sons, Inc.) 1966.
- [4]Ando, A., Kamioka, H., Terashima, S. and Itoh, S. Geochemical Journal, **23**, 143-148, 1989.
- [5]Nogami, K., Shimamura, T., Tazawa, Y. and Yamakoshi, K. Geochemical Journal, **14**, 11-18, 1980.
- [6]Kobayashi, T. and Ebihara, M. Chikyukagaku (Geochemistry) **32**, 233-241, 1998.

# **k<sub>0</sub>法を用いた機器中性子放射化分析による 大気浮遊粒子のキャラクタリゼーション**

茨城大学 大学院 理工学研究科  
地球生命環境科学専攻 環境生体物質科学講座  
分析化学研究グループ 丹治 輝

## 1. はじめに

大気浮遊粒子は大気の汚染物質として、肺への吸収・沈着による健康影響や視界の悪化を招くことが知られており、さらに最近では、地球温暖化等との関連も指摘され、活発な研究が行われている。

本研究では、茨城県内における大気浮遊粒子の成分を明確にするために、2003年から2004年にかけて、茨城県県央及び県西に位置する水戸市及び水海道市において、大気浮遊粒子を粗大粒子と微小粒子に分別捕集し、主要から微量の成分・元素を定量した。定量法として、数個の中性子モニターのみで非破壊多元素定量を可能とするk<sub>0</sub>法を用いた機器中性子放射化分析法(k<sub>0</sub>-INAA)を検討した。また、確立した高信頼度のk<sub>0</sub>-INAAを用いて、イオンクロマトグラフィー(IC)及び誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)の定量値の信頼性を評価するとともに、浮遊粒子成分の季節変動等について考察した。

## 2. 実験

【試料捕集】アンダーセンエアサンプラー(柴田科学 AN-200)を使用し、浮遊粒子を2.1~11 μm(粗大粒子)と2.1 μm以下(微小粒子)の粒径範囲に分別捕集した。吸引流量は28.3 L min<sup>-1</sup>に調整し、捕集フィルターにはポリフロンフィルター(ADVANTEC PF020)を用いた。捕集は1週間単位で行い、2003年夏季試料は7月から8月に掛けて計3週間、冬季試料は12月に計3週間行った。また、ニュクリポアーフィルターを用い、マスフローコントローラーにより流量をコントロールすることによって、浮遊粒子を2.1~11 μmと0.43~2.1 μm, 0.43 μm以下の粒径範囲に分別捕集した。この捕集法を2004年4月, 6月, 8月に3日単位で実施した。

【k<sub>0</sub>-INAA】浮遊粒子を捕集したフィルターを秤量後切断し、高純度ポリエチレンに2重に溶封した。中性子照射には、日本原子力研究所JRR-3及び4を使用し、短寿命核種の場合は気送管で30又は60 s, 長寿命核種では気送管又は水力照射設備を用いて、30又は40 min照射した。γ線スペクトル測定には、予め検出効率とピーク対全計数比を求めたGe検出器を使用し、目的核種の半減期に応じて複数回の測定を行った。得られたγ線スペクトルをHYPERMET-PCプログラムを用いて解析し、k<sub>0</sub>法の解析プログラムKAYZERO/SOLCOIにより元素濃度を定量した。

## 3. 結果・考察

確立したk<sub>0</sub>-INAAの精度と正確さを、NISTの環境標準物質Coal Fly Ash(SRM 1633a), The Air Particulate on Filter Media(SRM 2873)を用いて調べた。Coal Fly Ashの分析を行い、24元素に対し認証値から±5%以内で定量することができた

(Fig.1)。また、実際の大気浮遊粒子試料に近い The Air Particulate on Filter Media においては、18 元素中 13 元素で認証値から 5%以内であり、正確な方法であることを確かめた。2003 年から 2004 年に捕集した 40 個の実試料に適応し、浮遊粒子中の Na(10 - 1200 ng m<sup>-3</sup>), V(0.48 - 8.7 ng m<sup>-3</sup>), Fe(20 - 360 ng m<sup>-3</sup>), Br(0.61- 20 ng m<sup>-3</sup>), Sb(0.33- 8.4 ng m<sup>-3</sup>), Sm(0.003 - 0.12 ng m<sup>-3</sup>)など、最大 26 元素の定量ができた。

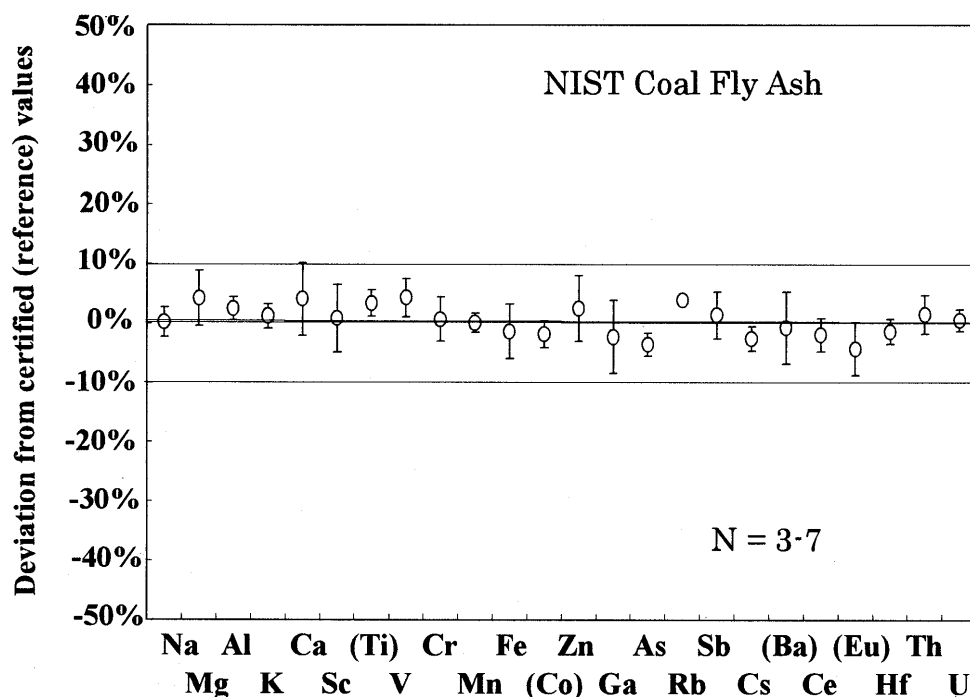


Fig.1. k<sub>0</sub>-INAA による定量値の評価.

石英フィルターを用いて同時に捕集した試料の ICP-MS, IC による定量値(茨城県公害技術センター測定)を本法により評価した。粗大粒子中の K と Zn を除き, Na, K, Mn, Fe, Zn, Cl では INAA と ICP-MS(酸分解物)及び IC(水溶出物)による定量値の間でよい相関が得られた(Fig.2)。粗大粒子の K では, IC の定量値が INAA より低くなり, 不溶解性の K の存在が考えられる。

大気浮遊粒子の成分濃度に関して、県内の地域差, 季節変動について若干の考察をした。粗大粒子に関しては, 目立った地域差, 季節差はほとんど見られなかったが, 微小粒子に関しては, Mn, Zn, Sb, Br などの濃度が特に水海道で冬季に高い値を示した。

Fig.3 は, ICP-MS により定量された Cu や Pb, IC により定量された NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 元素分析から得られたにより定量された EC(元素状炭素), OC(有機性炭素)の分析値を含めて, 微小粒子と粗大粒子に含まれる成分の濃度比を示す。濃度比が 1 より小さな成分は, 粗大粒子に多く含まれており, Al, Ca, Sc など土壌粒子起源と考えられる。濃度比が 1 を超える成分は, 微小粒子に多く含まれ, V, As, Br など燃焼, 焼却プロセスから放出され, 人為起源と考えられる元素や成分が多い。

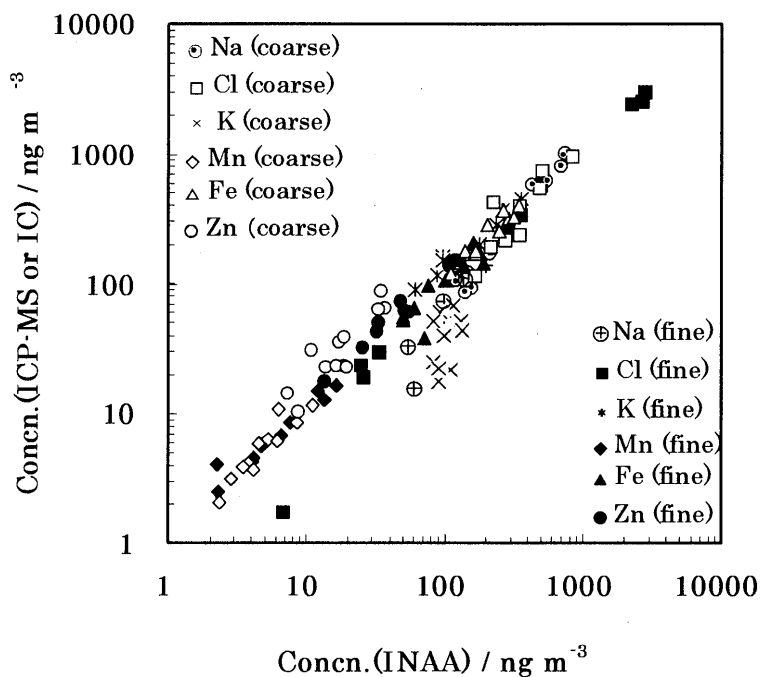


Fig.2. ko-INAA と ICP-MS 又は IC の定量値の比較.

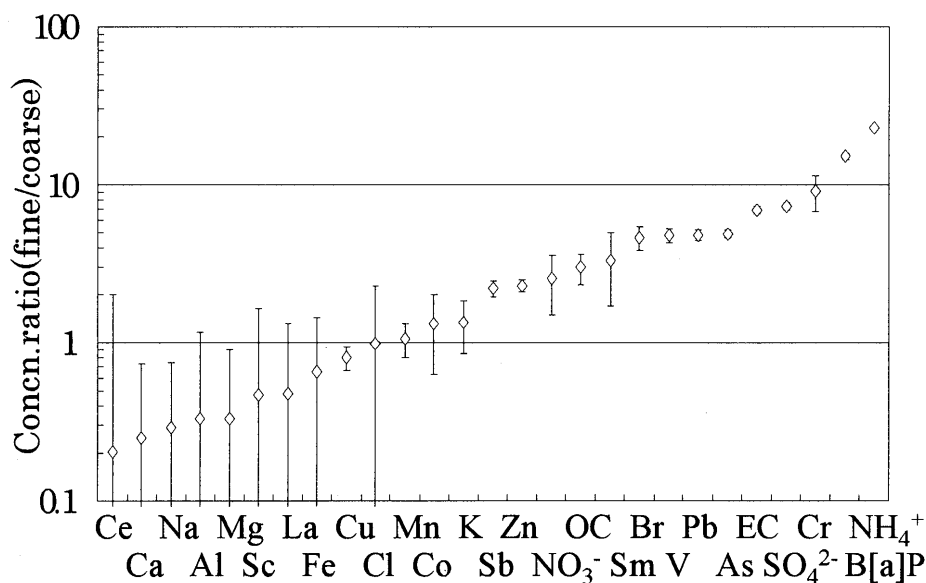


Fig.3.水海道における粗大粒子成分に対する微小粒子成分の濃度比  
 OC, organic carbon ; EC, elemental carbon ; B[a]P, benzo[a]pyrene.

信頼性の高い非破壊多元素定量法を確立し、40 個の大気浮遊粒子試料に適用し、最大 26 元素の正確な定量ができることを示した。今後、環境試料を始めとする様々な試料の分析に利用できるものと期待される。

本研究は日本原子力研究所の特別研究生として行った研究の一部であり、原研担当者の協力のもとで行いました。最後に、原研担当者及び、茨城県公害技術センターの職員の方々に感謝申し上げます。

## 南極産ユークライトの地球化学的、及び鉱物学的研究

東京都立大学理学研究科化学専攻  
宇宙化学研究室 岡本 千里

### はじめに

ユークライトはその母天体における火成活動により形成された地殻物質である。ユークライトの母天体は小惑星 4 Vesta であると考えられており、それはユークライト (上部地殻由来)、ダイオジェナイト (下部地殻由来)、両者が角レキ化されて混合したホルワルダイトから成る地殻を保持していたと考えられている。さらにユークライトは集積岩ユークライト (斑レイ岩) と玄武岩質ユークライトに分けることができる。

ユークライトは、原岩の部分溶融あるいは大規模な結晶分化作用後の残液であると考えられる。ユークライトマグマは、母天体表面へ噴出し、表層に玄武岩質ユークライトの地殻を形成したと考えられている。ほとんどの玄武岩質ユークライトは熱変成作用を受けており、それらの変成度は様々である。これは、表層地殻の発達中、初期に噴出した溶岩が、後に噴出した溶岩のために地中深く埋没し熱変成作用を受けたためとされる。ユークライトからなる上部地殻はその後、隕石などの外来物質の衝突により角レキ化を受け、複雑な岩石組織を持つようになったと考えられる。角レキ化を受けたユークライトの中には、金属相など、衝突した隕石が混入していることが多い。

以上のような背景をもとに、本研究では以下の 2 点について研究議論を行った。(1) 極度に強い熱変成作用を受けた玄武岩質ユークライトの地球化学的研究を行うことで、母天体での火成活動初期における地殻形成過程を明らかにする。(2) ユークライト中の、白金族元素 (PGE) を中心とした全岩組成と、それらの元素の保持相だと考えられる金属相を詳しく観察し、衝突した隕石の起源を明らかにする。本研究により、ユークライト母天体の地殻の進化に関する重要な情報を得ることが出来るのではないかと考えられる。

### 試料

9 個の南極産ユークライト (ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633、LEW85300、LEW87026、A881388、A880702 及び A880761) を用いた。これらの試料は国立極地研究所及び NASA から提供された。

### 実験方法

即発  $\gamma$  線分析法、機器中性子放射化分析法、及び機器光子放射化分析法を用い、南極ユークライト中の主要、微量元素存在量を決定した。また、Fire-assay を用いた誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により試料中の微量 PGE 含有量を求めた。また、ICP-MS により、試料中の希土類元素および Ba、Th、U の含有量を求めた。さらに LEW87026 を除く 8 つの試料に関して、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて岩石組織の観察、また、X 線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて、各隕石中の鉱物の元素の定量を行った。

### 結果

(1) 極度に強い熱変成作用を受けた玄武岩質ユークライトの地球化学的研究: A881388、A880702 及び A880761 の岩石組織の観察から、これらのユークライトは、再結晶作用により強度の熱変成作用を受けたと考えられる。A881388、A880702 及び A880761 は、グラニュリティックな輝石、斜長石、酸化鉱物を持ち、各隕石内での輝石及び斜長石の化学組成はほぼ均一であった。また、A881388、A880702 及び A880761 はその  $mg^\#$  ( $= Mg/(Mg+Fe)$ ) より、非集積型ユークライトであると考えられる。Fig. 1 は、ユークライト母液から様々なユークライトが形成されるであろう過程における元素含有量の関係を表している。Fig. 1 より、A881388、A880702 及び A880761 は、その液相濃集元素含有量から非集積型 (玄武岩質) ユークライトとして分類されるものの、そのグループとしては液相濃集元素を最低量保持しているといえる。

(2) ユークライト中の白金族元素の起源: ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633 及び LEW85300 について、各試料中の鉱物の観察を行ったところ、これら全てにおいて金属鉄が観察された。さらに ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633、

LEW85300 及び LEW87026 中の PGE 含有量を定量した。LEW85300 中の PGE 存在量は大変低く、その研磨薄片試料中に僅かに点在したメタル粒が保持する親鉄元素 (Ni, Co) 含有量も大変低かった。最も PGE 含有量が低かった LEW85300 を除く 5 試料 (ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633、LEW87026) 及び石鉄隕石、鉄隕石について、CI-コンドライトで規格化した Pt/Ir 比と Ni/Ir 比の関係を Fig. 2 に示す。EET92023、ALHA76005、LEW87026 はメソシデライトの持つ PGE 組成と類似する。GRO95633 は IIIAB 鉄隕石と類似した PGE 組成を持ち、EET92003 は IIIAB、IVA 鉄隕石およびメソシデライトの持つ PGE 組成とは類似せず、IAB 鉄隕石に近い PGE 組成を持つ。

## 考察

### (1) 極度に熱変成を受けたユークライトの地球化学的研究

A881388、A880702 及び A880761 中の輝石及び斜長石の化学組成の均一性により、これらの隕石は、長期にわたる高温での熱変成を経験したと考えられ、玄武岩質ユークライトの中では最も強い熱変成作用を受けた可能性がある。また、Fig. 1 より、A881388、A880702 及び A880761 は、マグマの進化における初期段階の母液から形成されたと考えられ、ユークライトを形成したであろうマグマソースの化学組成を保持している可能性がある。これより、これらは 2 次的な高温熱変成により極度の再結晶作用を受けて、グラニュリティックな組織を持つが、他の分化が進んでいないマグマ由来のユークライトと生成時期がほぼ近く、同じ母液から生成したのではないかと考えられる。また、EPMA による元素のマッピングを行った結果、A881388、A880702 及び A880761 試料中の親鉄元素含有量は他の角レキ化したユークライトと比べ大変低く、熱変成作用を受けている最中に外部から親鉄元素が混入しなかったのではないかと考えられる。

### (2) ユークライト中の白金族元素の起源

その PGE 組成より EET92023、ALHA76005、LEW87026 の金属相の起源はメソシデライト、GRO95633 は IIIAB 鉄隕石、EET92003 は IAB 鉄隕石由来である可能性が示唆される。また、その PGE 含有量の低さから LEW85300 中のメタル粒は、衝突の際還元により形成された可能性がある。以上より、ユークライト中のメタルの起源として①還元により形成した金属 Fe である可能性、②母天体に外来物質が衝突したことによる外来物質からの金属 FeNi の混入、③その母天体の金属相が外来物質の衝突で掘出され表面に付着した場合、の 3 つの可能性が考えられる。

## 結論

極度の再結晶作用を受けた組織を持つ A881388、A880702 及び A880761 は、その化学組成よりユークライトを形成したであろうマグマソースの化学組成を保持している可能性が考えられる。地殻形成後、角レキ化を受けて形成された ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633、及び LEW87026 は、その母天体地殻が角レキ化を受けた際に混入したと考えられる PGE 含有量が高い金属鉄を保持し、LEW85300 は角レキ化の際、還元されて出来たと考えられる金属鉄を保持する。ALHA76005、EET92003、EET92023、GRO95633、及び LEW87026 の PGE 組成より、IAB、IIIAB 鉄隕石およびメソシデライトが母天体地殻への PGE の付加に関与した可能性が考えられる。

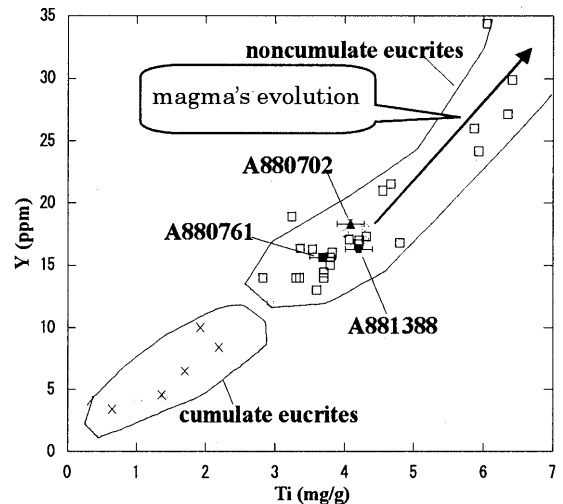


Fig. 1 Y vs Ti diagram for eucrites

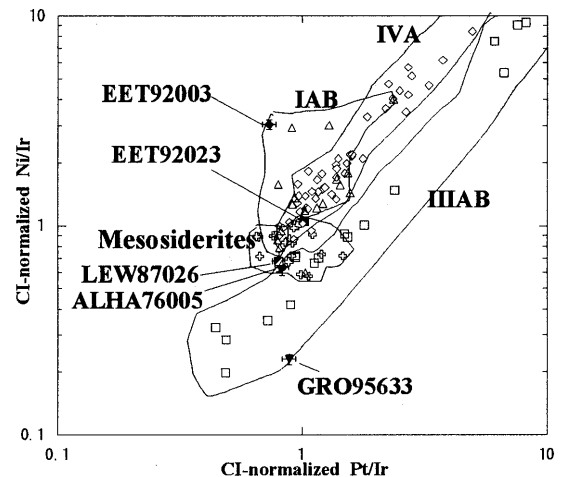


Fig. 2 CI-normalized Ni/Ir vs Pt/Ir diagram for various meteorites

# 平成 16 年度卒業論文抄録

## 松代温泉に見られる石灰華の化学組成

上智大学理工学部化学科 無機化学講座  
西野 剛弘

【目的】長野県長野市の松代地域は、大量の地下水の湧出を伴った大規模な群発地震（1965～67）で知られる。同地域の各源泉は炭酸ガスのガスリフトにより自噴する、高塩濃度の含鉄中性温泉である。当研究室の調査により、中性温泉としては異例に高い希土類元素濃度を有する源泉が確認されるなど、地球化学的に興味深い温泉群と言える。本研究は松代地域内の主要源泉を対象として、同温泉水から生じる石灰華（スケール）の化学組成を決定し、石灰華の生成過程の違いから生じる化学組成の違いを整理することを目的とした。

【実験】2003年10月に、5つの源泉から得た11の石灰華を試料として用いた。各試料は酸に溶解後、炎光光度法、ICP発光分光法により、組成分析を行った。さらに、鉄共沈法を併用した中性子放射化分析法により希土類元素濃度を定量した。

【結果と考察】主成分を見ると、一つの試料(加賀井一陽館1号泉)を除きほぼ同じ成分濃度、成分濃度比であった(Table)。試料には、同じ源泉から採取したにも関わらず、鉄の含有割合の異なるものがあり、これは石灰華生成過程の違いに起因するものと考えられる。鉄濃度のほぼ等しい石灰華でも性状色調が異なり、引湯パイプ中に生じる石灰華(白色)には鉄は鉄(II)として取り込まれているのに対し、大気中で生じた石灰華(褐色)では鉄の一部は鉄(III)として取り込まれていると見られる。温泉水中で $Fe^{2+}$ として溶存していた鉄は、大気に触れ、 $Fe^{3+}$ に酸化されたものと考えられる。一方、大気中で生成した石灰華において希土類元素濃度を比較したところ、鉄濃度の高い試料ほど高い割合で希土類元素が取り込まれていた。このことから、大気中で生成した石灰華では鉄-希土類元素間で相関性があると考えられる。

引湯パイプ中では温泉水の激しい流動と脱ガス( $CO_2$ )に伴い $CaCO_3$ が急激に生成する。この際、鉄は $FeCO_3$ として $CaCO_3$ 中に取り込まれ、それと同時に希土類元素も相互分配をせずに取り込まれる。一方、大気中を流下する温泉水は徐々に酸化されゆっくりと $CaCO_3$ を生成する。この際、鉄の一部は酸化され恐らく $Fe(OH)_3$ として取り込まれると思われる。また、ゆっくりとした $CaCO_3$ 生成過程において希土類元素では相互分配が生じるものと考えられる。

Table 各試料中の成分分析結果(抜粋)

試料名	含有率 / ppm								
	Mn <sup>2+</sup>	ΣFe	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ce	Nd	Lu
尚和寮PS	6.06E+03	2.98E+04	4.25E+03	3.76E+05	2.09E+03	2.95E+02	6.06E+00	4.70E+00	2.31E+00
管財課源泉a	3.09E+03	6.81E+03	3.42E+03	3.92E+05	3.63E+03	3.53E+02	2.51E+00	7.75E-01	1.14E-01
管財課源泉b	3.52E+03	1.36E+04	2.59E+03	3.86E+05	3.47E+03	7.51E+02	3.76E+00	7.08E-01	1.98E-01
管財課源泉c	3.71E+03	8.39E+04	2.18E+03	3.18E+05	4.80E+03	7.01E+02	1.75E+01	1.36E+01	7.88E-01
加賀井一陽館1号泉	1.41E+03	6.24E+04	9.89E+03	5.86E+04	2.27E+04	2.47E+04	3.00E+01	1.62E+01	6.57E-01
加賀井一陽館3号泉a	6.98E+03	6.59E+04	3.48E+03	3.20E+05	3.04E+03	4.51E+02	7.96E+00	6.55E+00	7.88E-01
加賀井一陽館3号泉b	7.91E+03	1.56E+04	4.10E+03	3.86E+05	1.48E+03	2.94E+02	4.47E+00	1.61E+00	3.28E-01
加賀井一陽館3号泉c	9.24E+03	3.35E+04	3.97E+03	3.62E+05	2.21E+03	2.44E+02	6.95E+00	2.90E+00	5.51E-01
加賀井一陽館61年交換PS	1.57E+04	2.66E+04	3.04E+03	3.62E+05	1.25E+03	2.31E+02	2.11E+02	7.83E+01	1.86E+01
加賀井一陽館PS	1.48E+04	2.48E+04	2.96E+03	3.67E+05	1.24E+03	1.22E+02	2.56E+02	1.12E+02	2.82E+01
寿楽苑PS	1.18E+04	2.24E+04	3.12E+03	3.64E+05	1.82E+03	2.33E+02	4.73E+01	4.53E+01	5.44E+00

※PS:パイプスケールの略

【目的】草津白根山は群馬県北西部に位置する活火山で、西麓の万座地域には万座空噴、万座湯畑、奥万座源泉などの火山性温泉が湧出している。当該地域の陸水は河川水も含めてそのほとんどが硫酸酸性である。一般にヒ素と硫黄は地球化学的に似た挙動を示すことから、万座地域の陸水にはヒ素が多量に含まれている可能性がある。本研究では万座地域の源泉、湧水、河川水中のヒ素及び主要成分濃度を調べることにより、草津白根山西麓でのヒ素の動態を捉えることを目的とした。また、当該地域の二つの源泉(万座空噴、橋)の過去の保存試料に含まれるヒ素濃度の経年変化をまとめて主要成分と比較し、火山活動との関連性を考察した。

【実験】本年度夏期現地調査で得た万座地域の採水試料(19点)と、万座空噴源泉、橋源泉の1967年からの保存試料水について中性子放射化分析により、ヒ素を定量した。ヒ素と同時定量が可能な臭素も測定した。主要溶存成分濃度については、フレイム分光分析、ICP発光分析、イオンクロマトグラフにより測定した。なお、万座空噴の1998年以前の主要成分分析値は木川田ほか<sup>\*1</sup>の値を使用した。

【結果と考察】万座地域陸水の大半はヒ素濃度が  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  未満であり、東麓側の源泉群のヒ素濃度が  $1 \sim 10 \text{ mg dm}^{-3}$  を示しているのと比較して低い値となった。比較的ヒ素濃度の高いものは鉄も高濃度であるという相関関係が見られるが、この相関は東麓においても認められており、全般的に鉄濃度の低い西麓域はそれに伴いヒ素濃度が低くなっているといえる。このことから、草津白根山地域のヒ素を含む硫化鉄鉱物層から、鉄とともにヒ素が溶出している可能性がある。一方、噴気口から火山ガスとともに噴出している万座空噴源泉は、噴気口近くから湧出した水が混入している沢水とともに、万座地域の中では特異的に高いヒ素濃度を示した。湧出位置が噴気口近くであることから、万座空噴においては、火山ガス起源である揮発性のヒ素が供給されている可能性も考えられる。万座空噴の1967年からのヒ素、臭素及び鉄濃度の経年変化を図1に示した。ヒ素、鉄濃度ともに、1970年代中盤から1980年代中盤にかけて上昇傾向が観察される。草津白根山山頂では1976年、1982～1983年に水蒸気爆発があり、ヒ素、鉄濃度上昇の時期と一致しているが、火山活動活発化に伴い、地下熱水からの酸性成分供給量が増加して硫化鉄鉱物溶解量が上昇したことによる可能性がある。臭素についても、鉄、臭素濃度と同様に1980年代中盤に上昇していること

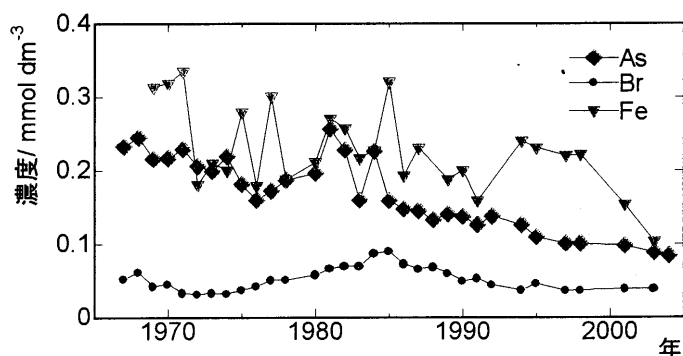


図1.万座空噴源泉のヒ素、鉄、臭素濃度経年変化

ことから、溶存成分の変化が起こっていたと考えられる。長期的には、ヒ素、鉄濃度ともに減少傾向にあることから、近年は硫化鉄鉱物層からの溶解量が減少していることが示唆される。

\*1 木川田ほか(2002)地球化学, 36, 35-49



【目的】群馬県草津白根山西麓に位置する万座温泉周辺域は、その複雑な地質構造により地下熱水系も複雑であることが明らかになっている。陸水の化学成分は湧出経路の地質的・化学的特徴を反映することから、本研究では主に奥万座地域と万座空噴地域に着目し、源泉・湧水・河川水の化学組成を分類することにより、当該地域の地下熱水系を明らかにすることを試みた。また、万座地域の陸水は酸性でありながら全般的に鉄の濃度が低いのが特徴であるが、この地域で特異的に高濃度の鉄を含有する湧水の存在が確認されたため、この湧水に着目し、鉄の挙動に基づいて周辺陸水の水質との比較・検討を行った。

【実験】2004年5月と8月に現地調査を行い、源泉、湧水、河川水の併せて24試料を採水した(図1)。この中で試料A、Bは前述の高鉄濃度を示す湧水である。採水試料の主要溶存成分濃度を、ICP発光分析法、フレイム発光分析法ならびにイオンクロマトグラフ法で測定した。また試料A、Bについては採水後に鉄の沈殿が生じたため、鉄の沈殿が生成する前後の水質を比較した。さらに、10試料については、鉄-アルミニウム共沈法を併用した中性子放射化分析法により希土類元素の定量を行った。

【結果と考察】万座地域全般のNa-K-Mgの溶存組成比は一部の採水試料を除きほぼ等しいことがわかった。図2にFe-Mg-Al三成分図を示す。Al<sup>3+</sup>或いはΣFeに対するMg<sup>2+</sup>の溶存比、並びにAl<sup>3+</sup>/ΣFe比により万座地域の陸水は主に3つの異なる水質に分類される。この地域の全ての源泉及び万座空噴周辺の湧水はMg<sup>2+</sup>に富み[(a)群]、Mg<sup>2+</sup>に乏しい殺生沢左岸(南側) [(b)群]と殺生沢右岸(北側) [(c)群]とではAl<sup>3+</sup>/ΣFeの成分比が異なる。A、Bは何れの群にも属さないように見えるが湧出後に鉄が沈殿した後の陸水A'、B'はそれぞれ(a)、(b)群に属する。さらに(b)群と(c)群ではCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比が異なることから、両者はその形成過程が異なるものと推察される。(b)群に属する陸水は殺生沢南側に広く分布しており、ここに位置する早蕨断層との関係が示唆される。また、(c)群に属する殺生沢右岸(北側)は源泉・湧水の希土類元素組成は相対的に軽希土類に乏しくこの地域で産出する明礬石の希土類元素パターン(相対的に軽希土類に富む)と対になっていると考えられることから、各水質分布には周辺地質の影響が関与していることが考えられる。

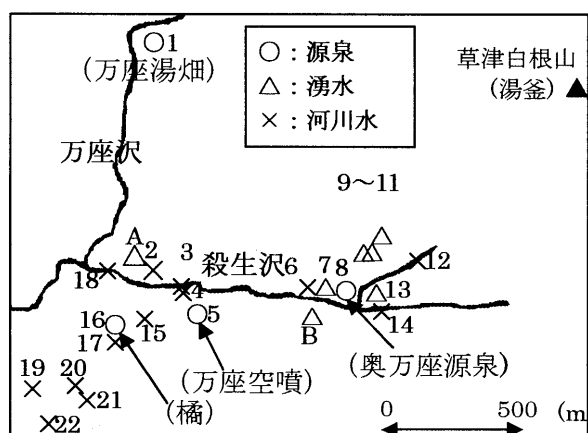


図1 試料採水位置

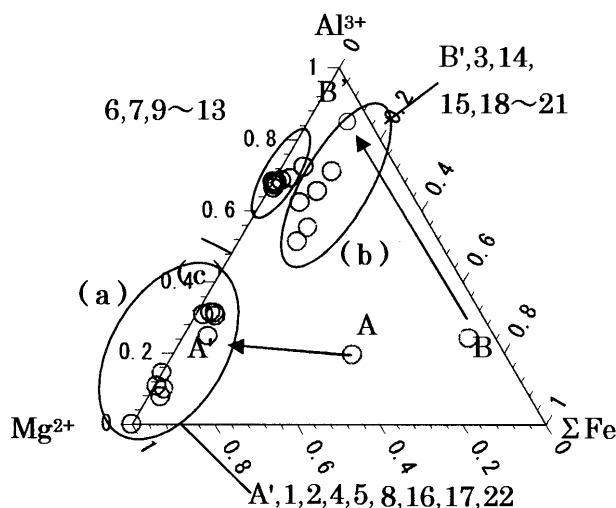


図2 Fe-Mg-Al 三成分図

# 八王子市と酒田市で採集した大気浮遊粒子(PM<sub>10</sub>)の化学組成 [II]

## ～ 元素濃度相関 ～

東京都立大学理学部化学科

宇宙化学研究室 井口 秀憲

### <序論>

大気中には様々な大きさの粒子が漂っており、これらを大気浮遊粒子(SPM)と呼ぶ。粒径が10 μm以下の粒子に関しては環境基準が設けられており、粒径による濃度分布は約0.4 μmと4 μmに極大をもつことが知られている。PM<sub>10-2.5</sub>(粒径10-2.5 μm)は主に土壌や海塩などの自然起源より生成され、PM<sub>2.5</sub>(粒径2.5 μm以下)は自動車排気ガスや石炭燃焼などの人為起源が主な発生源であると考えられている。特にPM<sub>2.5</sub>は人体への影響が懸念されており、2003年10月からは首都圏八都府市において、PM<sub>2.5</sub>に多く含まれるディーゼル排気粒子について規制がされるなど関心が高まっている。本研究では2002、2003年度に引き続きSPMの採集を行い、化学組成を定量し各元素間の相関関係などを調べた。

### <採集・分析>

SPMの採集は東京都八王子市と山形県酒田市にて毎月、数日間ずつ行った。粒径10 μm以上の粒子を除くインパクターを通して空気を16.7 L/mで吸引し、孔径8.0 μmと0.4 μmの2枚のポリカーボネート製フィルタ上に、粗大粒子(PM<sub>10-2.5</sub>相当)と微小粒子(PM<sub>2.5</sub>相当)をそれぞれ捕集した。質量秤量後フィルタを半分に切断し、その1枚を用いて中性子即発γ線分析法(PGA)によりホウ素を比較法で定量した。更に同フィルタを、機器中性子放射化分析法(INAA)によりk<sub>0</sub>標準化法で多元素定量した。

### <結果・考察>

八王子市と酒田市において2002年から2004年に採集した、月ごとの粒子濃度を図1と図2に示す。八王子における2003年6-9月の微小粒子の粒子濃度は、他の期間と比較して高かった。八王子での微小粒子の粒子濃度と元素濃度の相関関係を調べたところ、強く相関を示すものはなかったが、Br、Cu、S、V濃度と粒子濃度は比較的よい相関を示した(相関係数:0.65-0.7)。これは、これらの元素を含む粒子が定常的に寄与しており、粒子濃度を支配する一因であることを示唆している。八王子での2003年6-9月の微小粒子の平均粒子濃度はこの期間以外での平均粒子濃度の2.4倍であり、Br、Cu、SならびにV濃度では平均2.8倍(2.1-3.5)であった。一方、酒田での微小粒子の粒子濃度は2003年の5、6月に高くなった。酒田の微小粒子の粒子濃度は、B、V濃度と比較的よい相関を示した(相関係数:0.68、0.73)。酒田での2003年5、6月とこの期間以外の微小粒子の平均粒子濃度ならびにB、V濃度の比はそれぞれ3.7、3.0、5.1であった。微小粒子においてB、S、Vは石油・石炭燃焼、Cuは非鉄金属工業、Brは自動車排気ガスから多く放出されると考えられている。八王子と酒田での微小粒子の粒子濃度のある特定期間での増加は、これらの人為的発生源からの影響がこの期間になんらかの理由で増加したことを示唆する。

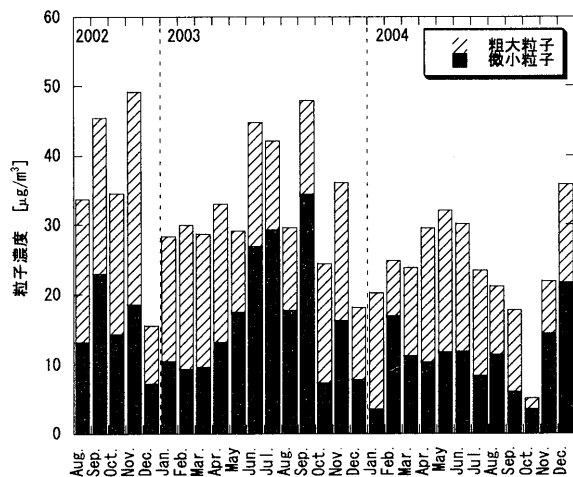


図 1. 八王子市の粒子濃度変化

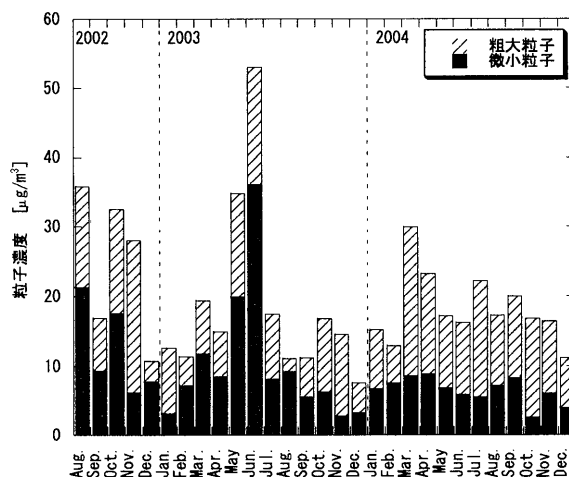


図 2. 酒田市の粒子濃度変化

# 放射化学的中性子放射化分析法によるオリビン試料中の極微量ランタノイドの定量

東京都立大学理学部化学科 宇宙化学研究室 竹内 正和

[はじめに]ランタノイドはLa から Lu までの 15 元素の総称である。これらの元素は化学的に非常に良く似た挙動を示す。しかし、同一価数ではイオン半径が原子番号順に規則的に減少すること、また Ce, Eu が他のランタノイドと異なる原子価（価数）をとることにより、鉱物への取り込まれ方に違いが生じる。それゆえ、岩石中のランタノイドの存在度を正確に求めることにより、多くの地球化学的知見を得ることができる。

オリビン（かんらん石）は地球マントルの主要構成鉱物と考えられており、それらに含まれるランタノイドの濃度から、オリビンの晶出過程やマントルが部分熔融した際に生じたマグマの組成を推定することが可能である。しかし、ランタノイドはオリビン中に取り込まれにくいいため、信頼できる定量値が得にくく、十分な研究が行われていないのが現状である。

ランタノイドは中性子の捕獲断面積が大きく中性子放射化分析法（NAA）に最も適した元素群であるといえる。ただし、共存する他元素（マトリックス元素）によって検出限界が左右されるためオリビン中の極微量ランタノイドの定量は、Fe, Cr, Sc などの放射化学的に妨害となる元素を取り除く操作が必要となる。NAA の一種である放射化学的中性子放射化分析法（RNAA）は、試料に中性子を照射したのち適当な化学操作を行って目的元素をマトリックス元素から分離し測定する方法であり、上記のような場合において有効な手段となる。

そこで本研究では RNAA によりオリビン中の極微量ランタノイドを定量し、オリビンの形成過程について考察することを目的とした。

[実験] オリビン試料として、広い地域で産出し、主成分組成が均質なアリゾナ州サンカルロス産のものを用いた。これをハンドピッキングにより 4 つに選り分けた。このオリビン試料と岩石標準試料（JP-1, GPt-3）それぞれ約 100mg を日本原子力研究所 4 号炉にて 6 時間中性子照射し、2 日冷却の後化学分離操作（右図）を行った。照射した試料を担体と共にアルカリ融解し遠心分離により上澄みを除き、残渣を HCl に溶解させ蒸発乾固を行った。生じた SiO<sub>2</sub> 沈殿を遠心分離により除き、水酸化物沈殿、フッ化物沈殿、水酸化物沈殿と順に生成した。これを溶解し、陰イオン交換樹脂を充填したカラムに流し Fe や Cr を除去した。カラム洗浄液を含めた溶離液を抽出クロマトカラムに流し、Sc の除去を行った。この溶離液を精製してこれを分取、濾紙に滴下封入し Ge 半導体検出器にて  $\gamma$  線を測定した。各元素の収率は再放射化法により求めた。

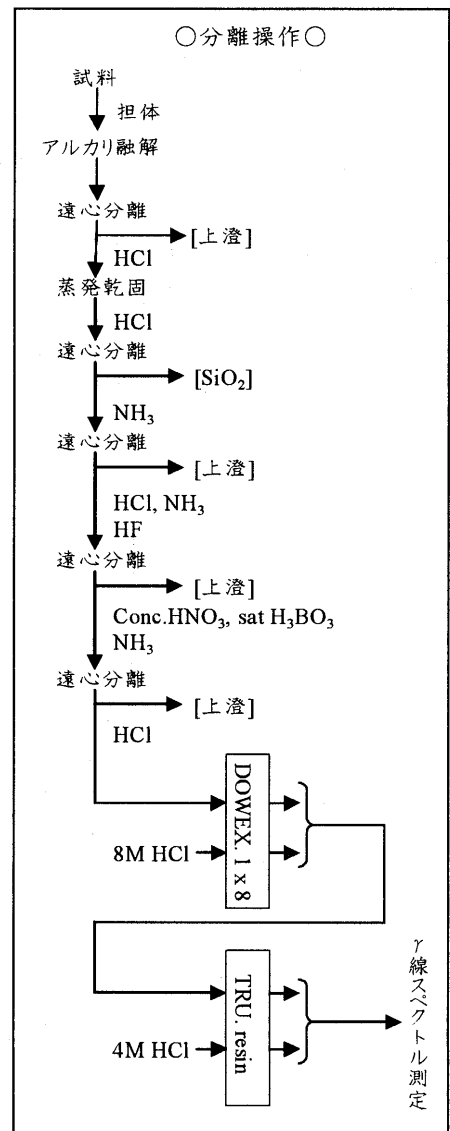
[結果] 予備実験から求めた検出限界とサンカルロスオリビンの文献値・参考値を比較した（表 1）。その結果、本分析操作によりオリビン中のランタノイドを十分定量できると判断した。発表では、ランタノイド定量値と、それから推定したオリビンの晶出過程について報告する。

表 1 (単位: ppb)

	検出限界	サンカルロス オリビン	
		文献値 <sup>[1]</sup>	参考値 <sup>[2]</sup>
La	0.461	10	0.5 ~ 31.6
Ce	8.60		39 ~ 46.2
Nd	50.8	90	36
Sm	0.0872	40	0.10 ~ 7.3
Eu	0.410	20	0.05 ~ 1.9
Tb	0.666		< 0.5 ~ 3.1
Yb	0.708	70	15.0 ~ 22.7
Lu	0.177	10	2.7 ~ 4.5

参考文献: [1] A. Zindler and E. Jagoutz. (1988) GCA 52, 319.

[2] H. Minowa. (2003) personal communication.



## 中性子即発 $\gamma$ 線分析法による岩石試料中の水素の定量

東京都立大学理学部化学科  
宇宙化学研究室 山崎俊輔

### 【はじめに】

火星隕石は火星の鉱物学的、地球化学的情報を直接得ることができる希少な情報源である。火星にはかつて水があったと考えられているが、火星隕石中の水の濃度は火星での水の存在量や岩石の変成過程を推察するのに重要な情報となる。岩石中の水の定量は現在でも加熱により抽出した水の重量測定による方法が主である。しかし、隕石のような希少な試料では非破壊法による定量が好ましい。非破壊法の一つである中性子即発 $\gamma$ 線分析法(PGA)において、水素は感度よく分析できる元素の一つである。そこで、本研究では少量の岩石を用いて、その中に存在する微量な水素をPGAにより定量する方法を確立し、最終的には火星隕石に適用させることを目的とした。

### 【実験操作】

試料は吸着水を除去するために110°Cで乾燥させ、恒量にした。四フッ化エチレン六フッ化プロピレン(FEP)フィルムで熔封した試料を日本原子力研究所3号炉の中性子即発 $\gamma$ 線分析装置の試料箱にテフロンで吊りし、熱中性子を照射しながら約3時間即発 $\gamma$ 線を測定した。試料箱内から水蒸気を含む空気を除くためにHeガスを一定流量で流しながら照射した。

### 【結果・考察】

低濃度の水素を高確度で定量するにはバックグラウンドとFEPフィルムのブランクを低く一定に保つ必要がある。そこでHe流量による試料箱内のバックグラウンド水素量の変化を調べた。バックグラウンド水素量はHe流量の増加に伴い減少し、Heを流すことにより空気中の水蒸気の影響を低く押さえることができることを確認した。He流量を1000ml/minとし、この流量でFEPフィルムによるブランク水素量を繰り返し測定した(図1)。測定日を変えても相対標準偏差12.1%でほぼ一定の計数率が得られた。バックグラウンドの水素を含むFEPフィルムのブランクの水素は0.017mgであった。次にフタル酸水素カリウムによる検量線を作成した(図2)。本研究で用いた0.6mgから342.8mg(水素重量で0.015mgから8.46mg)の範囲内で直線性の良い検量線が得られた。このことから少なくとも0.015mgまでの水素なら十分に測定が可能であることが分かった。このことを踏まえて水の濃度が報告されている岩石標準試料(JP-1とJB-3)を100mgから300mg用いて繰り返し定量を行なった。水素は全て水に由来するものと仮定し、水の濃度を求めた。平均値としてJP-1で $2.84 \pm 0.05\%$ 、JB-3で $0.266 \pm 0.031\%$ を得た。繰り返しの精度の良い値を得られ、推奨値より20%から50%ほど高い値となったが、JP-1では2.23%から2.68%まで、またJB-3では0.13%から0.27%までの値が報告されており、本研究の値は高い方の値とほぼ一致した。これらの結果から本法は岩石中の水素の定量に有効な方法であることがわかった。

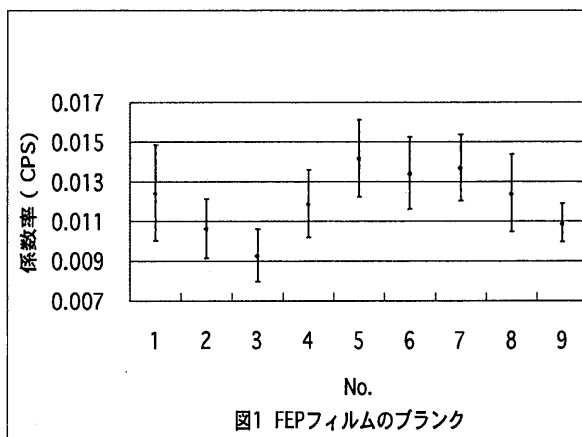


図1 FEPフィルムのブランク

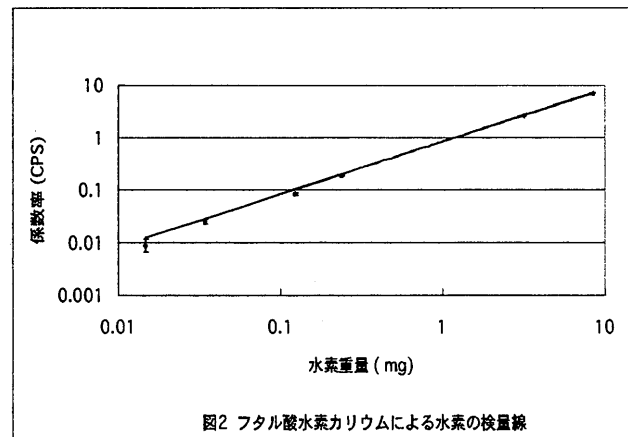


図2 フタル酸水素カリウムによる水素の検量線

## 放射線関連用語の一問題 “消滅ガンマ線”を例として

### 1. “消滅ガンマ線”は誤用か？

最近ある文章の中で“消滅ガンマ線”という言葉を使ったら“消滅放射線”が正しいとの指摘を受けました。「ガンマ線は核から出て、X線は電子軌道から出る。陽電子消滅は核でも電子軌道でもないから消滅放射線という。」という説明です。こういう議論は以前からあったのですが、私これまで気にしないでいました。しかしたまたま Radioisotope 誌 2005 年 1 月号にも誤用の例として“核から出てこないのに消滅「ガンマ線」という表現”が挙げられているのを眼にし、周囲の人に意見を聞いたところ、キチンとしたコンセンサスのないままこのような発言をする人が居る中で、困惑している人も少なくないように思えました。そこで論点を提供する必要があると考え至りました。

“消滅ガンマ線”と“消滅放射線”が使われている実態はどうなっているのでしょうか。“消滅ガンマ線”は陽電子消滅の現象が明らかになった時から使われてきており、物理学の分野では今でも“消滅ガンマ線”が多いようです。私は陽電子消滅の分野に長く居たのですが、ここでは“消滅ガンマ線”が一般的です。ACAR: Angular Correlation of Annihilation Radiation のように“消滅放射線”という言葉も使われますが、“消滅ガンマ線”の方がより頻繁に使われています。

“消滅放射線”は 1980 年ごろから現れています。手元にある書籍を見てみると、

- 1) “陽電子消滅放射線”を用いているもの  
ガンマ線スペクトロメトリー (野口正安 日刊工業新聞社 1980)
- 2) “消滅放射線”を用いているもの  
初級放射線 (石川友清編 通商産業研究社 1985)  
放射線概論 (石川友清編 通商産業研究社 1990)
- 3) “消滅ガンマ線”を用いているもの  
放射線用語辞典 (飯田博美編 通商産業研究社 S53, 2001)  
素粒子の化学 (学会出版センター 1985)  
放射化分析ハンドブック (日本アイソトープ協会 2004)
- 4) “消滅ガンマ線”と“消滅放射線”混在  
放射線応用技術ハンドブック (朝倉書店 1990)
- 5) “陽電子消滅でガンマ線が放出される”と記述しているもの  
理化学辞典

見られるように、“陽電子消滅放射線”とか“消滅放射線”とか云うように心がけているもの、こだわることなく慣用語“消滅ガンマ線”を多用するものがあり、多人数の共著となっている本では両者の混在を許しているというのが実状です。“消滅放射線”に統一してしまおうという動きは必ずしも一般的でないということは云えるようです。ついでに、PET

では数年前までは消滅ガンマ線という言葉が多用していましたが、今は“消滅放射線”を使っていることが多いようです。言葉を厳密に用いることにもっとも注意を払っているであろう政令では、例えば平成 13 年の「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律施行規則の改正要綱」では、「ガンマ線 (陽電子消滅により発生する消滅放射線を含

む)」という表現をしています。

ひるがえって“消滅ガンマ線”は誤りまたは不正確なのでしょうか？“消滅放射線”は正しいまたは正確なのでしょうか？

“X線”、“ガンマ線”は科学発見の歴史を背負った言葉で、物理的な実体は高エネルギー電磁波です<sup>11</sup>。X線は電子軌道から、ガンマ線は原子核から出ると整理してみたら<sup>12</sup>、陽電子消滅で放出される電磁波<sup>13</sup>はどちらでもないのだから別の名前にしなくてはならないとする潔癖はわからなくもないけれど、よって“消滅放射線”と呼ぼうというのは別に問題が出てきます。

先ず、用語は具体的であるべきであるという要請から見ると意味が曖昧になってしまっているのは失点です。ガンマ線と云えば少なくともそれが電磁波であることが分かるのに対して、“放射線”では電磁波だか、電子だか、重粒子だか分かりません。

第二に、色々な粒子が“消滅”することが知られている今となつては、陽電子消滅ガンマ線に“消滅放射線”という言葉は当てはめることは時代遅れとさえ云えます。陽電子消滅も高エネルギー領域で起こればミュオン対、重粒子対などの放射線が出るのですから、“消滅放射線”という言葉はこれらをも表現するために予約しておくべきです。“消滅放射線”という言葉は陽電子消滅ガンマ線に使うと決めてしまうと、別の新しい問題が派生するのです。

反陽子が消滅する際に放出される放射線については、どのような言葉を使うのかという問題もあります。反陽子は、陽子と合体し、クォークが再配列していくつかの中間子が放出されます。これは“消滅”なのかという問題が反陽子の側にあり得ますが、現在は“反陽子消滅”と呼ばれています。従ってここで出てくる中間子も“消滅放射線”です。“消滅放射線”という言葉が実際にこのような部分にも広がっていくのかどうか分かりませんが、少なくとも“消滅ガンマ線”に等価交換できる言葉でないことはこの例で明らかです。

“消滅ガンマ線”に“消滅放射線”という言葉は充てる考えは「ガンマ線は核から出てくる」と限定してしまったことを追いかけて修復する必要に迫ら

れて持ち出されたに過ぎません。その修復たるや、言葉の上に言葉を上塗りした中世の神学の如く、まるで収まりが付きません。このことから、私たちは、言葉を弄んではいけないという教訓を学ぶべきでしょう。今私たちは、X線（連続X線、特性X線）、制動放射X線、放射光、ガンマ線、消滅ガンマ線、レーザー、ミュオニックX線など多様な高エネルギー電磁波（光子）を持っています。それぞれ好き勝手な名前をつけられて育ってしまっており、本質的に同じものであるにも関わらず状況が異なるが故にまたがって定義されているものもあって、論理的に整理されているとは言い難いものがあります。しかし、それらを呑み込んでしまった上である準安定状態にあって、美的ではないけれども、格別の不都合は起きていません。このような状態の何を改良したいのかという積極的な意味が見えないまま、“消滅ガンマ線”のところだけをいじってみても、この準安定状態を活性化させることは出来ないでしょう。そのような活性化のためには、より本質的な動機付けが必要です。

とりあえず“消滅ガンマ線”の言葉の問題を混乱少なく収めるのは簡単です。ガンマ線は「励起エネルギー状態にある原子核がより低い状態または基底状態に移るとき、または陽電子が消滅するときに生ずる電磁波である」（原子力百科事典（げんしろう）原子力用語辞典から“粒子が消滅”とあるところを“陽電子が消滅”に変更して引用）と定義すればよいのです。どうしても区別したいなら“消滅光子”という言葉がありますが、現状を変える積極的な意義が少ないとの理由で、現状に近いままで良いでしょう。

物事の理解も言葉も生き物です。そして我々の語彙は自然を正確に表現するのに十分ではないという本質的な問題が横たわっています。言葉を出るだけ厳密に使うことは、我々が知識を共有するための努力目標ですが、それは完璧であることはあり得ず、ましてや言葉を固定するといずれそれに抵触する事柄が出てくることは裏腹にあることです。

## 2. なぞなぞ遊び

前節冒頭に書いたように、消滅ガンマ線、消滅放射線という言葉がどのように使われているのかを聞き回っている中で、ある方が、放射線取り扱い主任

者試験の中で下記の設問があったことを教えてくださいました。

問 放射性核種の壊変形式と壊変に伴う $\gamma$ 線放出の有無について、正しいものの組み合わせは次のうちどれか。				
	核種	壊変形式	$\gamma$ 線放出の有無	
A	$^{11}\text{C}$	$\beta^+$	無	
B	$^{35}\text{S}$	$\beta^-$	無	
C	$^{57}\text{Co}$	EC	無	
D	$^{63}\text{Ni}$	EC	無	
1: ACD	2: AB	3: BC	4: D	5: ABCD

このようなクイズもどきの正誤組み合わせ問題は、(選抜試験ならともかく) 資格試験のための問題としてはふさわしくないのですが、そのことはさておきます。さて、普通に知識を持っていて、意地悪問題に不用意な人はA、B、C、Dはそれぞれ誤、正、誤、誤と考える筈ですが、選択肢には該当するものがありません。そこで悩ましいことになってしまいます。

ところで、この問題の正解は2ということになっているのだそうです。ということはAは正なのであり、 $^{11}\text{C}$ は $\beta^+$ 壊変し、 $\gamma$ 線放出は無いとしなくてはならないとの認識を我々は強要されることになるのです。 $^{11}\text{C}$ があるところには必ず“消滅ガンマ線”がありますから、常識的にはとても思い至らないことです。

設問を注意深く読み直すと“壊変に伴う $\gamma$ 線放出”と書いてあります。ここに落とし穴を作っているのですね。 $^{11}\text{C}$ の壊変に伴って放出されるのは陽電子であって、消滅ガンマ線は壊変に直接伴っているものではないとの理屈のようです。言葉の意味或いは発音のヴァリエーションを使ってはぐらかす(例: 一休さん(あるいは彦一どん)、“このはしわたるべからず”の立て札に抗して、端でなく真ん中を渡る)のは頓知やなぞなぞ遊びによく使う手ですが、それとよく似ています。“\*\*に伴う”という

表現が因果関係のどこまで及ぶと理解するのか、人によって語感が違います。消滅ガンマ線が $\beta^+$ 壊変に伴っているという語感を持つ人も多いでしょう。ですから、“伴う”のように一意的でない言葉を弄んで頓知・なぞなぞまがいをすることは、科学ではやってはいけないことです。一休さんが小役人に対抗するために頓知をやるのは応援したいけれど、科学でなぞなぞ遊びをしてやっつけるべき相手が学習者や受験者だったりするのは、許されないことです。

問題を複雑にするのは、この設問が、前節で記したような、“511keV光子は核から出てくるのではないからガンマ線でない”という理屈にも結合してしまう可能性があることです(この設問を作った人はそのように意図していないと思われませんが、核から出ないのはガンマ線でないという命題が半ば流布している現在、混乱は避けられません)。

このように、Aを正とする根拠が2つあり得て、片方がなぞなぞ、もう一つが独りよがりの定義付けであったりしては、分かりやすく知識を共有することは不可能になってしまいます。設問者がなぞなぞ好きなのかとか、“核から出るのがガンマ線”派かとか考えながら回答しなくてはならなくなるのだとしたら、それはもはやテレビクイズ番組と同列に並ぶしかありません。

## 3. 何が問題か

以上、“消滅ガンマ線”が、独りよがりの定義付けであったり、なぞなぞもどきに取り扱われたりし

ていることを指摘しました。そこには、銜学趣味が色濃くあると云って過言ではありません。この銜学趣

味は、仲間内でクイズをして遊ぶことはできても、科学を分かりやすく語ることに於いて失格です。そこに科学が嫌われる一端を見ることさえできるように思います。科学で用いる言葉を出来るだけ厳密に使うことは、我々が知識を共有するための努力目標です。しかし、当人は厳密なつもりでも、独りよがり（あるいはグループよがり）の言葉では、知識の共有には程遠いことです。

このように、専門家の間でさえ了解しあえる言葉で話す努力が行われていない中で、一般の人達に科学の知識を伝えることなど、望むべくもないことです。近年「科学離れ」が大きな問題とされています。

それは一般の人の側にも原因があることもあるのですが、科学を業とする人達に大きな責任がある場合の一例として、今回の問題を引きずり出すことができます。独りよがりの科学用語を使ったり、なぞなぞごっこをして面白がるような科学者に一般の人達がついていくことはないでしょう、あるいは顔をしかめながらやむを得ずついていくのでしょうか。科学の専門の側に居る人は、言葉を弄ばずに分かりやすく使うことが期待されています。

“消滅ガンマ線”を糸口にして入った問題ですが、事は、科学者の表現能力、分かりやすく話そうという努力、の問題に関わっているようです。

伊藤泰男（科学技術社会研究所）

itoyasuo@sts.or.jp <http://sts.or.jp>

<sup>i</sup> この節の内容は圧縮して RadioIsotopes（日本アイソトープ協会）4月号(2005)に掲載予定です。

<sup>ii</sup> 1895年 Roentgen は陰極線管（クルックス管）から未知の線が出てくるのを見つけ、それをX線と名付けたのですが、それが電磁波であることが分かったのは1912年です。一方1898年頃、Rutherford はウランやトリウムなどの天然の放射性物質から出ている放射線には性質の異なる少なくとも2種類のものがあることを明らかにし、透過力の弱い方を $\alpha$ 線、透過力のより強い方を $\beta$ 線と命名しました。 $\beta$ 線は磁場で容易にかつ負電荷の向きに曲げられることはS. Mayer とE.R. von Schweidler が始めて（1899）見いだしましたが、Becquerel や Curie 夫妻も同じことを観測して、電子であることがほぼ確実とされました。 $\alpha$ 線が数千ガウスの強い磁場で正電荷の向きに曲げられることは1902年 Rutherford と Owen によって観測されました。次いで、 $\beta$ 線よりもさらに透過力が大きい放射線も存在することがP.U. Villard が発見し、1903年 Rutherford はそれを $\gamma$ 線と名付けたのです。 $\gamma$ 線が電磁波であることが分かったのは、Rutherford とダコスタ・アンドラードが $\gamma$ 線を結晶に当てたときの散乱の波長を測定する実験によってでした（1914年）。

ところで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線は透過力の小さな順になっていますが、これはたまたまの幸運であったことが上記の説明から分かることでしょう。もし1898年に Rutherford が透過力の強い方（電子）を $\alpha$ 線と名付けていたら、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線は放射線（或いは粒子）のどのような物理的な特性の順序付けにも馴染まず、我々を悩ますことになったでしょう。もしかしたら、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線という言葉自体、有用とみなされず忘れられていたかもしれません。

<sup>iii</sup> X線と $\gamma$ 線の違いはエネルギーにある（ $\gamma$ 線の方がより高エネルギー）と思っている人も、原子物理・核物理分野の人に少なくありません。原子の電子軌道から出てくるX線は、原子核のエネルギー準位から出てくるガンマ線よりはエネルギーが低いので、そのような認識も可能でした。高エネルギー加速器が多く使われるようになり、 $\gamma$ 線エネルギーを越える数十 MeV の制動放射X線も当たり前になるに及んで、そのような認識は正しくなくなっていますが、 $\gamma$ 線の方がより高エネルギーという語感が残っていることは、注意しておく必要があるでしょう。

<sup>iv</sup> 陽電子消滅という現象が認識されたのは、云うまでもなく、ディラックが空孔理論を提唱し（1930年）、アンダーソンが宇宙線の中に陽電子を発見（1932年）してからです。核物理学では陽電子消滅によって（特殊な場合に1つ）、通常2つ又は3つ、（より少ない確率でそれ以上の数の）photon が放出されると表現されることが多く、その限りでは言葉の適不適切が問題になることはありません。しかし、陽電子消滅の分野では、gamma-quanta、gamma-rays という言葉もよく使われています。



## 若い声

### 『放射化分析って??』

茨城大学 丹治 輝

私は群馬大学工学部応用科学化の分析化学研究室を卒業し、茨城大学理学部に修士としてやってきた。そこで自分に与えられたテーマが『中性子放射化分析を用いた大気浮遊粒子の分析』だった。『ん、中性子!?!』『放射化分析!?!』私にとって中性子や放射化分析という言葉は、学部時代に使った分析化学の教科書の片隅にひっそり載っただけという印象だけだった。そのときから、放射化分析との戦いが火蓋を斬った。『放射化分析って何者だ?』から始まり、『ん、熱中性子?、熱外中性子?』全てが自分の中で未知の世界だった。

実験を始めたとき、目に見えない放射線の恐怖に怯えながら作業をしたことを覚えている。しかし、時間が経つに連れ、恐怖感は全くなくなった。もはや、照射試料が多く、データの解析と試料の測定に追われ、恐怖という言葉を感じなくなってしまったというのが現実かもしれない。

どんなに忙しい日々が続いても、短寿命の照射実験のときは楽しかった。短寿命核種の実験そのものは1日で終わり、自動測定器による測定が始まる。照射と分オーダー(短半減期)の核種の測定の際は、照射場の管理をしている方とのトークに花が咲き、実験の前日にサッカーの国際試合があれば、サッカーの話題で盛り上がり、オリンピックがあれば、その競技で盛り上がり、和気藹々とした雰囲気を実験を進めることができた。測定後は、時間オーダーの核種の測定に自動測定器を用いて行うが、自動測定器の気分が優れずに、真面目に働いてくれない。そんなときは徹夜実験慣行!!徹夜実験は妙にテンションがあがる。測定の待ち時間に、一緒に実験をしてくれた原研職員の方と近くのスーパーに買出しに行く。一回の徹夜では、食べきれないくらいの食料を買い込み、原研に戻る。居室に入ると、食料のパドックが開き、一斉に手が伸び、同時に、会話がなくなる。

数時間措きに試料交換に行く、そのうちに、外は暗闇から曙色に染まり、東の空から、太陽が顔を出す。その頃には、達成感を感じながら、ぐったりしている私が居る。同じ頃、もう一つの戦いにも幕が下りようとしていた。あれだけ買ったのに…。

私にとっての放射化分析は辛い面もありましたが、楽しいことだらけでした。

放射化分析を行うにあたり、必要不可欠なものは体力と気力であると実感しました。データが出るまでは少々時間が掛かりますが、その分、愛着が沸きました。

茨大院生、原研特研性として、放射化分析のテーマで2年間研究をして、私自身やっと放射化分析の一部を理解できたという感じです。もっと時間があれば…後ろ髪をひかれる想いでいっぱいです。放射化分析はICP-MS等の簡易的な機器分析に押され、影を潜めつつありますが、非破壊多元素分析でき、極めて優れた正確さを持ち、マトリックス等の影響が少ない最高の分析法です。来年度から、就職するため、この分析法ともお別れですが、今後とも、この分析法使って、放射化分析ここにありといった結果をどんどん出していくこと願っています。皆様、何卒よろしくお願ひします。

## 動 向

### Washington State University の放射化学・放射化分析プログラム

武蔵大学人文学部・根津化学研究所 薬袋佳孝

2004年12月～2005年3月、米国 Washington State University 化学科の Sue Clark 教授(学科主任、アクチノイド環境化学, J. Radioanal. Nucl. Chem., Editor)のグループにて、放射性核種の環境挙動に関する研究を行う機会に恵まれた。同学科には、この数年、Kenneth Nash 教授(アクチノイド分離化学, Radiochim. Acta, Editor, Solven Extr. Ion Exchange, Editor)、Paul Benny 助教授(放射性医薬品学)が着任し、放射化学関連の研究プログラムの拡大・活性化が著しい。また、全学施設の Nuclear Radiation Center に TRIGA 原子炉が設置されており、放射化分析などの中性子利用研究が進められている(放射化学部門主任 James Elliston 博士)。これらの研究グループの動向を簡単に紹介する。

**大学について** Washington State University は Washington 州東部、Idaho 州との境の小都市 Pullman 市に位置する州立大学で、1895年に発足した。州西部 Seattle 市の University of Washington とともに Washington 州の高等教育の中核を担っている。中でも、獣医学などの農学分野(特に動物関連)は全米でも高い評価を得ている。

**化学科について** 化学科には物理化学、無機化学、有機化学、分析化学などの伝統的な division が設けられてきたが、新たに生物・環境・材料などの研究対象別のグループも形成されている。放射化学グループ(Clark, Nash, Benny)もこのように新たに構成された研究グループであり、特に分析化学の division と強く連携している。放射化学グループに属する大学院生は現在7名(他にポスドク、客員研究員など)である。化学科をベースとしたグループとしては全米でも Missouri 大学に次ぐ規模となっているが、今後の研究ファンドの獲得状況によってはさらに多くの大学院生が参画することになるとのことであった。

**放射化学の周辺環境** こうした放射化学分野での研究活動の拡大には、幾つかの要因が考えられる。一つには、Washington 州には米国の核開発の歴史を担ってきた Hanford サイトや Pacific Northwest National Laboratory が位置しており、環境関連も含めた放射化学およびその専門家への地域的ニーズが強いことが挙げられよう。さらに付け加えると、隣州である Idaho 州では全米で初めて商用の原子力発電所が稼動しており、やはり Idaho National Laboratory などの核関連施設を有している。一方、こうした Pacific North West 地域全体を通じての放射化学分野へのニーズは原子力分野からのものを基盤としている。これを反映してか、現在の研究プログラムは Clark 教授、Nash 教授の専門であるアクチノイドの環境化学、分離化学など、原子力分野に密着したものとなっている。

地域性という意味では、地域経済を代表する農牧畜業のベースとなる生物関連分野への展開も重要である。放射性医薬品学を専門とする Benny 助教授は2004年着任であるが、これからの研究プログラムの開発の中で放射化学と生物分野との橋掛けの役割を担っていくことになると思われる。

放射化学グループの活性化を支える要素は Washington State University の伝統にも求められよう、数年前に退任した Roy Filby 教授は分析化学、放射化学、地球化学の諸分

野に大きな業績を残したことで世界的にもよく知られている。放射化分析は同グループの業績の中核を担うものであった。現在の化学科所属の教授陣とは、同様に放射化学分野とはいえ、その専門を異としているが、放射化学への信頼度・密着度を周囲に強く意識させたものと思われる。なお、同教授の主要研究テーマは Nuclear Radiation Center の Elliston 部門主任に引き継がれている。

放射化学グループを支えるものとして、地理的ニーズと歴史的伝統を挙げてきたが、これらの空間、時間に関する要因とともに、人に関する要素も重要である。1996 年に着任した Clark 教授の国内海外に広がる人的コネクションが、新規教員・研究ファンドの獲得に大きく貢献しているように思う。

**放射化分析グループ** さて、放射化分析関連であるが Elliston 博士の所属する Nuclear Radiation Center は全学施設であるため、土壌学などの農学分野、生物科学関連、環境科学、放射化学などのグループからの大学院生がグループに出入りしている。放射化分析の対象試料についてみると、土壌・大気粉塵などの環境関連試料や生物試料の割合が増加している傾向にある。地質学関連試料については、別の全学共同利用施設に ICP-MS, レーザーアブレーション MS などが設置されており、こちらでの分析例も増えているようである。

**設備** 原子炉はスイミングプール冷却 TRIGA 型(1MW)である。Co-60 照射設備も併設されている。見学した折には、久しぶりにチェレンコフ光を見ることが出来た。中性子ビーム利用も進行中である。放射化分析関連の要員は 2 名で、10 台近い  $\gamma$  線検出器(主に pure Ge だが、Ge(Li), LEPS, Si(Li)も含む)、放射化学実験室、20 台を越す表面障壁型 Si  $\alpha$  線検出器(主に放射化学分析に使用)などの管理と測定系を含む分析システム開発に当たっている。

**試料調製** 土壌試料などについては小型のポリエチレン製円筒容器に封入し、同時に 64 試料まで照射可能とのことであった。環境試料については縦方向のフラックス補正に NIST 発行の fly ash を用いることを標準としているとのことであった。なお、水平方向については試料棚を回転させてフラックスを均一化させている。また、短寿命核種分析のための気送管も装備されている。

**教育・研究** 放射化分析の実験は大学院レベルの授業の中にも組み込まれてきたとのことである。Washington State University は原子力学科を持つ訳ではないが、教育面での研究用原子炉の意味合いは重要なものと位置づけられているように思われる。研究面では、国内の他に 10 カ国近いグループと共同研究を展開するなど、国際的である。また、研究グループの活動を支えるものとして、依頼分析、継続的な契約による分析も行われている。

化学科の放射化学グループは、放射化分析とともにフィッシュトラック法についても、この原子炉を利用している。ウランやプルトニウムで汚染された土壌などを対象に、これらの核種の分布状況を把握することが、主な使用目的である。

米国における新たな放射化学分野の研究センターとして Washington State University の今後の動向が注目される。

## MTAA-12 日本開催に向けて

東京都立大学大学院理学研究科  
海老原充

MTAA (Modern Trends in Activation Analysis) は放射化分析に関する国際会議で、第 1 回を 1961 年に米国の Texas で開催されて以来、3 年から 5 年おきに世界各国で開催されています (これまでの概要に関しては本誌 No. 9, p. 51 参照). 最も新しくは、昨年英国 Guildford の Surry 大学で第 11 回会議が開催されました. 本誌では、これまで以下のように開催ごとに概要が報告されていて、参加者の声も記されています.

MTAA-9 (1995; Seoul, Korea) : No. 2, p. 43-53.

MTAA-10 (1999; Bethesda, USA) : No. 9, p. 51-72.

MTAA-11 (2003; Guildford, UK) : No. 17, p. 58-74.

昨今、放射化分析関係の研究を発表できる国際学会は MTAA 以外にも MARC, NAMLS, APSORC, NAC 等々決して少なくありませんが、MTAA はこの分野では最も古い歴史をもつものであり、会議名からもわかるように、放射化分析に関する専門的な国際学会として位置づけられるものがあります. アジアでは 1995 年に韓国ソウルで開催されました.

本研究会会員の方はご記憶かと思われませんが、MTAA-11 を日本で開催すべく、招致の手続きをとったことがあります. その顛末に関しては本誌 No. 14, p. 53-54 に前代表幹事の伊藤泰男先生の記事が掲載されていますので、興味のある方は参照して下さい. 結局 MTAA-11 の開催は僅差で英国に決ってしまいました.

そこで、次回の MTAA-12 を日本で開催したいと考え、昨年度の本研究会第 2 回拡大幹事会 (平成 16 年 10 月 27 日; 東京大学山上会館で開催) で議論しました. その議事録 (案) が本誌 No. 17, p. 101-102 に掲載されています. そこでの議論の骨子は:

- (1) MTAA-12 を放射化分析研究会の 1 行事と位置づけ、会は今後の本開催を全面的に支援する.
- (2) 海老原から実行委員会を立ち上げたいとの意向が示され、了承された.

の 2 点で、MTAA-12 の日本誘致、さらには開催が放射化分析研究会の活動の一環として行なわれ、海老原が今後の舵取り役を務めることが合意された、ということになります.

以上の経緯をふまえて、今後 MTAA-12 の日本開催を招致すべく今後の活動を展開する所存であり、会員各位のご協力を切にお願いする次第です. 尚、次の段階として招致プロポーザルを 7 月 1 日締め切りで開催場所選考委員会 (Site Selection Committee) まで提出する必要があります. その結果は今年の 11 月 1 日までに知らされることになっています. 北京の APSORC までには結果が判明していると思われませんが、今後、プロポーザル作成に向けていろいろご協力をいただくことがあろうかと思いますが、その節にはどうぞ宜しくお願い致します. 以下に、参考のために開催場所選考委員会の委員長である NIST の Dick Lindstrom 氏から届いた手紙 (e-mail) を掲載します.

Dear Colleague,

Proposals are being solicited for the twelfth in the series of conferences on Modern Trends in Activation Analysis, to be held in late 2007 or early 2008. As you know, this is the premier event for sharing our best work in nuclear analytical chemistry and related fields. Earlier Conferences in this series were held in College Station (1961 and 1965), Gaithersburg (1968), Saclay (1972), Munich (1976), Toronto (1981), Copenhagen (1986), Vienna (1991), Seoul (1995), Bethesda (1999), and Guildford (2004). If you would like to be considered as a host and organizer for MTAA-12, please fill in the information called for on the attached questionnaire. If you are not a prospective host yourself but know someone who might be, please pass on this information to him or her, or inform us so that we can approach them.

Complete and detailed formal proposals following the attached format must be sent to me by email by 1 July 2005. Any supplementary printed information, such as tourist brochures, is optional and must be mailed to each member of the site selection committee individually. It is possible that one or more committee members may be able to visit prospective hosts for first-hand inspection of facilities, but the lack of a site visit will not be a handicap in the final choice. The site of MTAA-12 will be announced by 1 November 2005.

We look forward to hearing from you.

Sincerely,

Richard Lindstrom, NIST, Gaithersburg MD USA: richard.lindstrom@nist.gov  
Chairman, MTAA Site Selection Committee  
International Committee on Activation Analysis (ICAA)

Other Committee members:

Peter Bode, IRI, Delft, The Netherlands: p.bode@iri.tudelft.nl

A. Chatt (ex officio), Dalhousie, Halifax, NS, Canada: a.chatt@dal.ca

Susan Parry, Imperial College, Ascot, Berks, UK: s.parry@ic.ac.uk

-----  
TWELFTH INTERNATIONAL CONFERENCE  
ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS (MTAA-12)

#### SITE PROPOSAL

1. Name, affiliation, postal address, telephone number, fax number, and e-mail address of the proposed Conference Chair:
2. Name and address of sponsoring organization:
3. Dates proposed for Conference:
4. Location (venue, city, country) proposed:

5. Co-sponsoring organizations, institutions, or societies:
6. Composition of Conference arrangements committee and staff:
7. Lecture room accommodation (location, seating capacity, and facilities):
8. Poster room accommodation (location, poster capacity, and facilities):
9. Exhibition space (location, floor area, and facilities):
10. Residential accommodation (state whether hotel, guest house, university residence, etc.):
  - Distance from lecture and exhibition:
  - Dining facilities and room amenities:
  - Approximate daily cost including taxes (state whether single or double room, and whether breakfast is included):
11. Nature and amount of possible financial assistance
  - Toward the direct cost of Conference activities such as facility rentals, staff salaries, postage, publication, etc.:
  - Towards the cost of travel, registration fee, etc. for selected participants:
12. Local facilities for the preparation of abstract booklet and participants list:
13. Transportation facilities:
  - Name and location of nearest international airport:
  - Modes of transport, time, and approximate cost from airport to residential accommodations:
  - Modes and cost of transportation within the city:
14. Working language of Conference:
  - Conference policy regarding other languages for abstracts:
  - manuscripts:
  - oral and poster presentations:
  - simultaneous translation:
15. Banking, internet, and travel planning facilities on site and nearby:
16. Approximate registration fee, items included in the fee, and whether credit cards will be accepted in payment:
17. Plans for the publication of the Proceedings (in print or CD-ROM or both), including the name of the journal or publisher and anticipated schedule for receipt of manuscripts, reviewing, and publication:
18. Plans for social program (e. g., welcome reception, banquet, provision for accompanying persons, and other events during and after the Conference):
19. Other relevant information:

Richard M. (Dick) Lindstrom, Ph. D.  
National Institute of Standards and Technology  
richard.lindstrom@nist.gov, rmlind@nist.gov

# 施設便り

## 原研施設共同利用研究（東京大学原子力研究総合センター 大学開放研究室）

原研施設利用共同研究・平成 17 年度の課題公募は平成 16 年 10 月 31 日をもって締め切られ、原研施設利用共同研究委員会（平成 17 年 1 月実施）において下記の課題が採択されました。

一般共同研究	75 件	
・原子核をプローブとする物理・化学研究		2 件
・放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成		13 件
・生物に対する放射線効果		7 件
・中性子利用分析（宇宙地球科学）		12 件
・中性子利用分析（ライフサイエンス・環境）		17 件
・中性子利用分析（方法・材料）		6 件
・中性子利用分析・即発ガンマ線分析（PGA）		6 件
・中性子利用分析・中性子ラジオグラフィによる構造分析（NRG）		12 件
連携重点研究	8 件	
協力研究（助成申請）	9 件	

### －中性子利用分析（宇宙地球科学）－

・中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究	立正大学	福岡 孝昭
・地圏環境における元素分布・循環の研究(III)－ヒ素とクロム－	名古屋大学	田中 剛
・ネパールのカトマンズ盆地で採取された堆積物コア試料の放射化分析	北海道大学	豊田 和弘
・遺跡年代測定のための放射化分析による年間線量の評価	北海道教育大	雁沢 好博
・珪長質火成岩の全岩化学分析	東京経済大学	新正 裕尚
・汽水域堆積物および大気浮遊粉塵試料の放射化分析	東京大学	松尾 基之
・大気環境試料における微量元素の定量とその挙動	武蔵工業大学	本多 照幸
・中・長寿命核種を用いた微量成分の放射化分析による構築 黒曜石の産地推定のためのデータベース	立教大学	鈴木 正男
・宇宙化学的試料の微量元素存在度に関する研究	東京都立大学	海老原 充
・九州四万十帯堆積岩類に関する放射化分析と F T 年代測定	鹿児島大学	鈴木 達郎
・中性子放射化分析による九州地方の火山活動を含む 物質循環のキャラクタライゼーション	熊本大学	長谷中利昭
・断層破碎物質から検出される格子欠陥中心の $\gamma$ 線照射効果と年代測定への応用	山口大学	福地 龍郎

### －中性子利用分析（ライフサイエンス・環境）－

・成長過程における葉の生体物質中の特定元素のとり込み	北海道大学	関 興一
・植物・土壌試料の元素分析	東京大学	中西 友子
・地質特性が河川水質に及ぼす影響に関する研究	鹿児島大学	穴澤 活郎
・ $k_0$ 放射化分析法を用いた河川の水質階級と指標生物の 重金属濃度に関する研究	熊本大学	百島 則幸
・大気試料の主成分および海洋試料の放射化分析	日本大学	永井 尚生
・機器中性子放射化分析による堆積岩標準試料中の微量元素の定量	群馬大学	相澤 省一
・都市近郊に棲息する野生哺乳動物に蓄積する有機態ハロゲン(EOX)	愛媛大学	河野 公栄
・生体内における抗酸化機構に関する金属元素の動態解析	昭和薬科大学	遠藤 和豊

・胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響	静岡大学	矢永 誠人
・森林生態系での微量元素および放射性核種の動態	人間環境大学	片山 幸士
・縞状炭酸塩堆積物（トゥファ）の層別元素分析	九州大学	杉原 真司
・炭酸塩標準とサンゴ試料の放射化分析	琉球大学	大出 茂
・畑地における有機性廃棄物に由来する土壌改良資材の施用が各種元素の土壌蓄積と作物吸収に及ぼす影響	千葉大学	鈴木 弘行
・酸性温泉周辺地域におけるヒ素の動態調査	上智大学	木川田喜一
・PGA と INAA を併用した大気浮遊粒子(PM10,PM2.5)の元素組成定量	東京都立大学	大浦 泰嗣
・環境 $\gamma$ 線量推定のための地表試料の放射化分析	国際基督教大学	久保 謙哉
・工場跡地における土壌汚染浄化法の検討	武蔵野短期大	川西 幸子
－中性子利用分析（方法・材料）－		
・ $\alpha$ 線トラックによる各種鉄鋼材料中微量ボロンの観察	東京大学	小関 敏彦
・コンクリート試料の放射化分析	高工ネ研	松村 宏
・放射性金属フラーレンの合成と応用	筑波大学	末木 啓介
・金属材料及び環境資料における微量元素分析の標準化に関する研究	武蔵工業大学	平井 昭司
・高速中性子と高エネルギーイオン照射による機能性セラミックスの改質と特性向上	東京大学	寺井 隆幸
・イオンビームによる医学用放射性核種の製造と腫瘍特異的な癌診断と治療への応用	群馬大学	遠藤 啓吾
－中性子利用分析・即発ガンマ線－		
・イランおよびインドに分布する火山岩の即発 $\gamma$ 線分析	富士常葉大学	佐野 貴司
・固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析(IV)	東京大学	松尾 基之
・南極隕石試料の即発 $\gamma$ 線分析	東京都立大学	海老原 充
・火山岩、堆積岩試料の即発 $\gamma$ 線分析	熊本大学	長谷中利昭
・PGA と INAA を併用した大気浮遊粒子(PM10,PM2.5)の元素組成定量	東京都立大学	大浦 泰嗣
・サンゴ骨格中のホウ素の即発ガンマ線分析	琉球大学	大出 茂
－中性子利用分析・中性子ラジオグラフィによる構造解析－		
・中性子イメージ・インテンシファイアを用いた動画撮像システムの開発	武蔵工業大学	持木 幸一
・植物試料における水動態解析～特に根圏の研究について	東京大学	中西 友子
・中性子ラジオグラフィによる機械内部の熱流動現象の定量的計測	神戸大学	竹中 信幸
・ $\alpha$ トラック法による硼素薬剤の細胞内局在計測法の開発	東京大学	中沢 正治
・木材中に導入された置換基や防腐薬剤の分布状況の中性子ラジオグラフィによる可視化	宇都宮大学	羽生 直人
・新型電池用無機固体材料中の水素ならびにリチウムの定量と拡散挙動の解明	鳥取大学	江坂 享男
・流動層内流動諸特性の中性子ラジオグラフィによる定量評価	関西大学	小澤 守
・樹木の防御反応と水分動態	東京大学	山田 利博
・改造CNR Fを利用する冷中性子ラジオグラフィのための要素技術の開発	名古屋大学	玉置 昌義
・イメージングプレートを用いる定量的中性子ラジオグラフィの開発と応用研究	名古屋大学	玉置 昌義
・JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化-II	京都大学	三島嘉一郎



また、本機関紙 No.16 にて東京大学原子力研究総合センター全国共同研究部門主任班目春樹教授からご報告がありましたように、当センターは、平成 17 年度より東京大学大学院工学系研究科原子力専攻へと改組されます。（図-1 参照）

この原子力専攻は、原子力分野では勿論わが国で初めて、また唯一の専攻となり、高度な専門性が求められる原子力施設の安全運転・維持管理や、その監督・指導を行うための深い学識及び卓越した能力を培い、原子力産業界や安全規制行政庁で指導的役割を果たす高級技術者の養成を行うことを目的としています。また、単に技術を教えるだけでなく、総合大学の特質を生かし、倫理や社会科学等まで総合的に教え、今後の原子力技術者として必要な素養を総合的に教育します。

然しながら、原研施設利用共同研究の本質は変える事は無く、全国共同研究部門から共同利用管理本部と名称を変えて今まで通りの方針及び体制で引き続き行われていく予定です。（図-2 参照）

一方、大型研究施設を有する側の日本原子力研究所も平成 17 年秋には核燃料サイクル機構との二法人統合という大きな転機を迎えます。統合後の体制などの詳細は、まだ公にはなっておりません。利用する側からのアプローチは概ね大きな変化は無いと思われれますが、やはりその動向が気になります。

そのような中、先日、研究炉部は「平成 17 年度研究炉運転・管理計画」を発表しました。（図-3）JRR-3 及び JRR-4 はほぼ例年通りの共同利用運転を行う予定です。大学開放研究室では、この運転・管理計画を元に今まで通りの原研施設共同利用を行ってまいります。

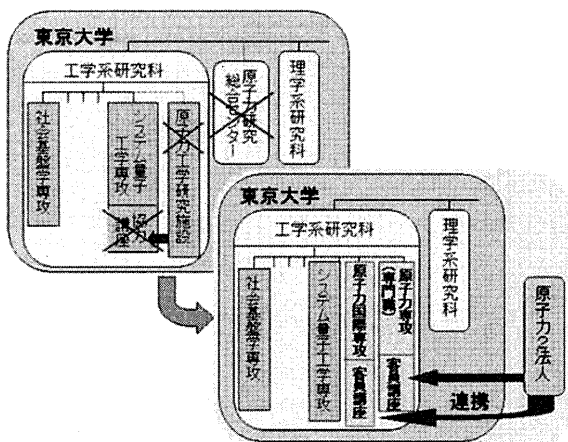


図-1

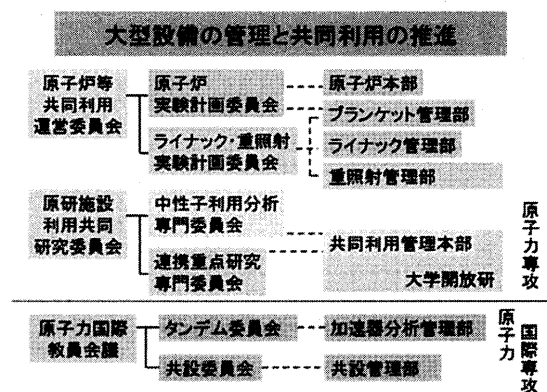


図-2

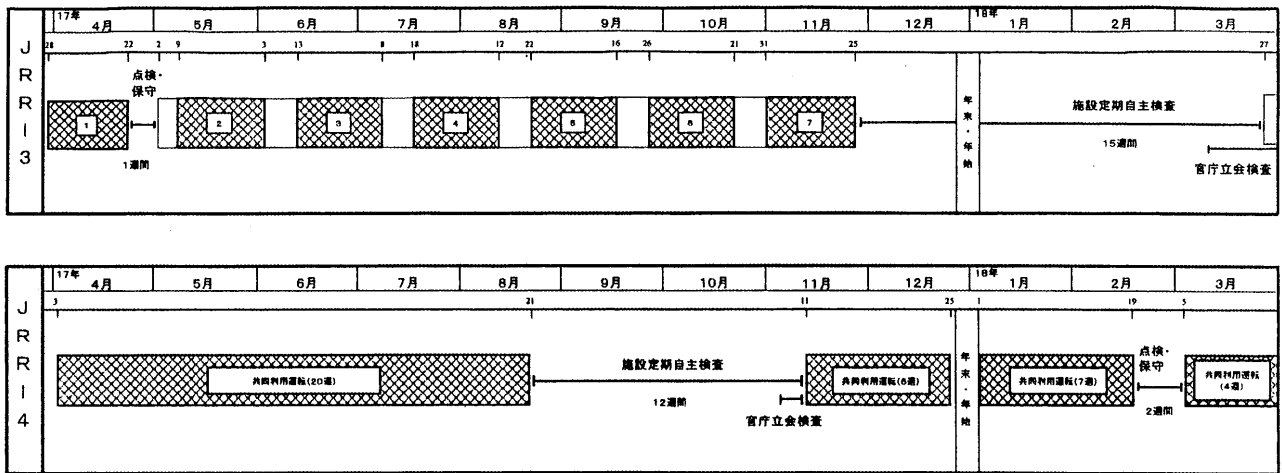


図-3 平成 17 年度研究炉運転・管理計画

(澤幡浩之)

### 京都大学原子炉実験所

京大原子炉は米国の核拡散防止政策により、使用済み燃料が米国に引き上げられるため、高濃縮ウラン燃料による原子炉の運転は平成 17 年度末をもって終わります。原子力及び放射化学の研究に京大原子炉が果たしてきた役割は大変大きかったのではないかと思います。今後は低濃縮に切り換えて運転継続する方針が決定していますが、原子炉の設置変更申請や燃料の作成などで約 2 年間は運転を休止せざるを得ません。原子炉の休止により、中性子放射化分析の利用者にとっては研究内容・研究体制などへの影響が避けられませんが、一部の方は原研炉で実験を続行されると思います。一方、外国の原子炉の利用するという選択肢もあります。特に、韓国の HARNARO 炉の利用するという案が出ています。ただ、どれくらいの方の利用されるのか、それに国際間の問題でもありますので、そう容易には行かないでしょう。今後の交渉次第でしょう。

再開後の運転出力は 1MW が想定されていますので、今年度の運転の中に 7 月 12 日週と 11 月 29 日週の 2 回だけですが、1MW 運転を組み入れてもらいました。標準試料の分析感度がどの程度違うのか、いろいろな事を検証したいと思いますので皆様方の要望をお聞かせ下さい。

平成 17 年度共同利用研究採択は以下の通りです。

- |          |           |  |
|----------|-----------|--|
| 1)大森 保   | 琉球大・理     | 沖縄トラフ海底堆積物及びサンゴ試料の微量金属元素                               |
| 2)加藤 洋   | 東京都立保健科学大 | 生物体試料中の各種元素の放射化分析                                      |
| 3)橋本 哲夫  | 新潟大・理     | 絶縁性白色鉱物である石英、長石の放射線照射により生成するラジカルの挙動と発光現象（ルミネッセンス）との関連性 |
| 4)今井 佐金吾 | 広島修道大     | 中性子放射化分析法による高等植物の微量元素濃縮と環境評価の研究                        |

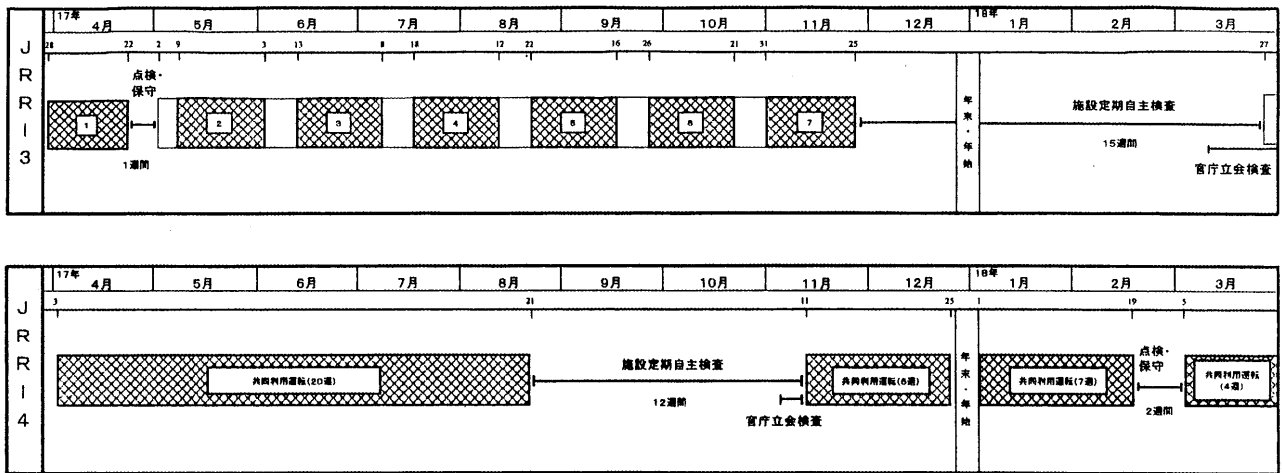


図-3 平成 17 年度研究炉運転・管理計画

(澤幡浩之)

### 京都大学原子炉実験所

京大原子炉は米国の核拡散防止政策により、使用済み燃料が米国に引き上げられるため、高濃縮ウラン燃料による原子炉の運転は平成 17 年度末をもって終わります。原子力及び放射化学の研究に京大原子炉が果たしてきた役割は大変大きかったのではないかと思います。今後は低濃縮に切り換えて運転継続する方針が決定していますが、原子炉の設置変更申請や燃料の作成などで約 2 年間は運転を休止せざるを得ません。原子炉の休止により、中性子放射化分析の利用者にとっては研究内容・研究体制などへの影響が避けられませんが、一部の方は原研炉で実験を続行されると思います。一方、外国の原子炉の利用するという選択肢もあります。特に、韓国の HARNARO 炉の利用するという案が出ています。ただ、どれくらいの方の利用されるのか、それに国際間の問題でもありますので、そう容易には行かないでしょう。今後の交渉次第でしょう。

再開後の運転出力は 1MW が想定されていますので、今年度の運転の中に 7 月 12 日週と 11 月 29 日週の 2 回だけですが、1MW 運転を組み入れてもらいました。標準試料の分析感度がどの程度違うのか、いろいろな事を検証したいと思いますので皆様方の要望をお聞かせ下さい。

平成 17 年度共同利用研究採択は以下の通りです。

- |          |           |  |
|----------|-----------|--|
| 1)大森 保   | 琉球大・理     | 沖縄トラフ海底堆積物及びサンゴ試料の微量金属元素                               |
| 2)加藤 洋   | 東京都立保健科学大 | 生物体試料中の各種元素の放射化分析                                      |
| 3)橋本 哲夫  | 新潟大・理     | 絶縁性白色鉱物である石英、長石の放射線照射により生成するラジカルの挙動と発光現象（ルミネッセンス）との関連性 |
| 4)今井 佐金吾 | 広島修道大     | 中性子放射化分析法による高等植物の微量元素濃縮と環境評価の研究                        |

5)塚田 正道	明治大・農	市販天然中に含まれる夾雑無機物質の分析
6)矢永 誠人	静岡大・理	亜鉛欠乏マウス臓器中の微量元素の分析
7)石渡 明	金沢大院・自然科学	マントル起源岩石の中性子放射化分析
8)岡田 直樹	京大院・農	スギの心材色と立地および遺伝的要因
9)森澤 眞輔	京大院・工	環境中における重金属類の動態把握とリスクの低減に関する研究
10)増澤 敏行	名大院・環境	海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素動態の研究
11)水田 敏夫	秋田大・工学資源	鉍床及び関連火成岩類の地球化学的研究
12)佐野 栄	愛媛大・教育	環境中のヒ素の挙動に関する研究
13)武蔵野 實	京都教育大	第四紀堆積物の化学組成と環境変動
14)伊藤 憲男	大阪府大・先端	大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション
15)鷺山 幸信	金沢大・医	核医学応用への展開を考慮した生体内
16)小林 貴之	日大・文理	宇宙物質の放射化分析
17)小山 元子	東京都立産業研	放射化イメージング法による微量元素の二次元分布状態に関する研究
18)片山 洋子	岐阜女子大・家政	異なる海域で採集されたヒジキ藻体におけるヒ素集積についての研究
19)堀内 将人	大同工大・工	大気-水-土壌-植物系を通じた微量重金属の動態把握とリスク評価に関する研究
20)大森 佐與子	大妻女子大・社会	毛髪含有元素濃度の基礎的・応用的研究-生体ミネラルにおよぼすストレスの影響
21)桜井 弘	京都薬科大	金属元素含有医薬品を投与した動物における組織中金属元素濃度の定量および体内動態解析

(高田實彌)

### 東北大学原子核理学研究施設

核理研の核放射化学分野の利用状況は以下のようなものである。ここ数年は安定した利用状況がつづいているが、今後、新たなユーザーの掘り起しも必要になろう。

平成 17 年 2 月から 4 月初めにかけて、1 コース (RI 分野利用) の分岐部分のビームダクト入れ替え工事が行われている。今後、真空状態の改善によって安定したビームが供給できるであろう。

平成 16 年度後期の採択課題は以下のとおりです。

課題番号	実験責任者	所属	課題名
2522	関根勉	理学研究科	寿命放射性核種の環境中移行における基礎科学 反応研究

5)塚田 正道	明治大・農	市販天然中に含まれる夾雑無機物質の分析
6)矢永 誠人	静岡大・理	亜鉛欠乏マウス臓器中の微量元素の分析
7)石渡 明	金沢大院・自然科学	マントル起源岩石の中性子放射化分析
8)岡田 直樹	京大院・農	スギの心材色と立地および遺伝的要因
9)森澤 眞輔	京大院・工	環境中における重金属類の動態把握とリスクの低減に関する研究
10)増澤 敏行	名大院・環境	海洋の生物生産・沈降・堆積にともなう親生物微量元素動態の研究
11)水田 敏夫	秋田大・工学資源	鉍床及び関連火成岩類の地球化学的研究
12)佐野 栄	愛媛大・教育	環境中のヒ素の挙動に関する研究
13)武蔵野 實	京都教育大	第四紀堆積物の化学組成と環境変動
14)伊藤 憲男	大阪府大・先端	大気エアロゾル粒子のキャラクタリゼーション
15)鷺山 幸信	金沢大・医	核医学応用への展開を考慮した生体内
16)小林 貴之	日大・文理	宇宙物質の放射化分析
17)小山 元子	東京都立産業研	放射化イメージング法による微量元素の二次元分布状態に関する研究
18)片山 洋子	岐阜女子大・家政	異なる海域で採集されたヒジキ藻体におけるヒ素集積についての研究
19)堀内 将人	大同工大・工	大気-水-土壌-植物系を通じた微量重金属の動態把握とリスク評価に関する研究
20)大森 佐與子	大妻女子大・社会	毛髪含有元素濃度の基礎的・応用的研究-生体ミネラルにおよぼすストレスの影響
21)桜井 弘	京都薬科大	金属元素含有医薬品を投与した動物における組織中金属元素濃度の定量および体内動態解析

(高田實彌)

### 東北大学原子核理学研究施設

核理研の核放射化学分野の利用状況は以下のようなものである。ここ数年は安定した利用状況がつづいているが、今後、新たなユーザーの掘り起しも必要になろう。

平成 17 年 2 月から 4 月初めにかけて、1 コース (RI 分野利用) の分岐部分のビームダクト入れ替え工事が行われている。今後、真空状態の改善によって安定したビームが供給できるであろう。

平成 16 年度後期の採択課題は以下のとおりです。

課題番号	実験責任者	所属	課題名
2522	関根勉	理学研究科	寿命放射性核種の環境中移行における基礎科学 反応研究

2523	鹿野弘二	函館高専	光量子放射化分析法による光通信用材料 中の不純物評価
2524	大槻勤	核理研	標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究及びその応用
2525	中西孝	金沢大	Th-229m の製造と壊変特性
2526	三頭聡明	金研大洗	Th-229m の製造とその崩壊特性
2527	海老原充	都立大	宇宙化学的試料および環境試料の光量子放射化分析
2528	結城秀行	核理研	電子ビームによるフリーラジカル生成の研究
2529	榎本和義	KEK	金属及び半導体材料中の軽元素の定量のための分離・捕集法の開発
2530	佐藤伊佐務	金研	超臨界水中におけるストロンチウムの挙動
2531	山崎費仁丈	工学研究科	水素誘起空孔による拡散の促進
2532	山本和生	生命科学研究科	DNA 2 本鎖切断の遺伝的影響

マシンタイム実施日数のべ：20 シフト（20 日）/6 か月

（大槻勤）

## カレンダー

2005/4/11-13

Internatinal Symposium on Research Reactor and Neutron Science - In  
Commemoration of the 10<sup>th</sup> Anniversary of HANARO - (HANARO2005)

Korea

<http://hanaro2005.kaeri.re.kr/>

2005/4/17-22

8th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences  
(NAMLS-8)

Brazil

<http://www.cena.usp.br/namls8/>

2005/4/25-29

5th International Conference on Isotopes (5ICI)

Belgium

<http://www.jrc.nl/5ici/>

参加申し込み締切： 2005/4/22

2005/5/22-29

1st International Nuclear Chemistry Congress (1st-INCC)

Turkey

<http://incs.ege.edu.tr/1st-INCC.html>

発表申し込み締切： 2004/11/15

参加申し込み締切： 2005/3/15

2005/7/6-8

第42回ラジオアイソトープ・放射線研究発表会（「理工学における同位元素・放射線  
研究発表会」から改称）

日本青年館(東京都)

<http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/JA3HP/index.htm>

発表申し込み締切： 2005/2/28

2005/9/20-24

First International Workshop on Technical and Analytical Progress of Short-  
Time Activation Analysis and Related Techniques

Austria

<http://www.stnaa.at/>

発表申し込み締切: 2005/3/1

参加申し込み締切: 2005/3/1

2005/9/28-30

日本放射化学会年会・第49回放射化学討論会

金沢大学(石川県)

2005/10/17-21

Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC) '05

China

<http://www.ihep.ac.cn/apsorc2005/>

発表申し込み締切: 2005/4/30

参加申し込み締切: 2005/7/15

2005/11/11-15

4th International k<sub>0</sub> Users Workshop

Portugal

発表申し込み締切: 2004/11/19

参加申し込み締切: 2005/7/15

2005/12/15-20

2005 環太平洋国際化学会議

ホノルル (アメリカ合衆国)

<http://www.csj.jp/learned-society/pacificchem/pacificchem2005top.html>

<http://www.pacificchem.org/>

発表申し込み締切: 2005/4/13

参加申し込み締切: 2005/10 月末

2006/1/23-27

International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, environmental and Biological Sciences

India

<http://netsrvrcs.saha.ernet.in/arcebs/index.html>

発表申し込み締切: 2005/8/1

参加申し込み締切: 2005/12/1

2006/4/3-7

Seventh Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry (MARC VII)

USA

<http://www.min.uc.edu/nuclear/marc/>

発表申し込み締切: 2005/11/1

参加申し込み締切: 未公表



## 編集後記

本号より、本誌編集責任者は大浦泰嗣[都立大]です。また、編集担当(拡大)幹事は、宮本ユタカ[原研]、八木宏親[住重試験検査(株)]、豊田和弘[北大]です。この4人でより良い会誌を目指していきますので、よろしくお願いいたします。

○ やっと No.18 が完成しました。当初の予定よりも半月程遅れましたが、ご容赦ください。編集はなかなか大変だというのが、実感できました。

◇ 研究会報告でも書きましたが、 $k_0$ -IAEA が完成して、配布されています。皆さんぜひ入手して使ってみてください。なにせ、“タダ”ですから。原研だけではなく、皆さんの施設でも導入できると思います。

△ 京大炉専門研究会で話題となった韓国原子力研究所(KAERI)の HANARO の施設を京大炉実験所(KURRI)の川端祐司教授、柴田誠一教授、高宮幸一助手とともに見学してきました。川端先生は中性子ラジオグラフィ/中性子散乱が専門で、HANARO 利用の経験者です。ここ数年、FNCA ワークショップ参加のおかげでアジア各国の原子炉施設を見学していますが、HANARO の施設はこれらのなかでは一番立派で、日本の施設ともひけを取りません。HANARO サイドは、我々の放射化分析の利用受け入れに非常に積極的であると感じました。ただ、ある種したたかさも感じましたが。訪問の詳細や HANARO 利用に関する KURRI の対応等は柴田先生から適宜情報が流されると思います。KAERI とよい協力体制が構築されることを期待します。放射化分析研究会として何か協力できればよいのですが。

□ 本号は、これまでの体裁を踏襲して編集しました。次号からは刷新までとはいかないまでも、少しづついろいろ新しくしていきますので、会員各位のご協力をよろしくお願いいたします。

(Y.O.)

## 本会誌の内容および投稿募集

放射化分析研究会の情報媒体は、定期刊行機関紙「放射化分析」、不定期の「放射化分析研究会ニュース」、および電子メールです。

会誌「放射化分析」は下記の記事で構成されます。

### 講座・特集・解説:

専門的な記事を毎号企画していきます。記事の内容についてのご希望や提案をお寄せください。

### 研究紹介:

放射化分析に関する研究、放射化分析を用いた研究を紹介していきます。

研究の当事者にまとまった内容を執筆していただくものと、秀れた論文を紹介するものがあります。

特に紹介したい研究についてご意見をお寄せください。

### Q&A:

会員から質問を受けて、回答やアドバイスを掲載します。どのような質問でも結構です。

回答者は幹事会が責任をもって会員の中から選定します。

### 施設・研究室紹介:

放射化分析を行うことができる施設については、放射化分析関係の共同利用、

共同研究が行われている施設で採択されている研究課題などを掲載します。

また放射化分析を行っている研究室の紹介を適宜行います。

### 談話室:

会員の気軽なおしゃべりの場です。要望、話題、新刊紹介、その他、どのような内容でも結構です。

### 若い声:

学生や着手研究者およびこれから放射化分析を手がけようとする方々の新鮮な声を反映させる欄です。

### 研究会報告・最近の動向等:

最近開催された研究会の報告です。放射化が取り扱われている研究は広範囲な分野に

顔を出している筈です。放射化が関係している研究課題が1件でもあれば、この欄に取り上げたいと思います。

会員の皆さんからの情報提供をお待ちしています。

### アナウンスメント

#### 論文紹介(発表論文アブストラクト)

会員から届けられた論文別刷りを元に、発表された学術論文のタイトルとアブストラクトが随時掲載されます。

博士・修論文の要約も掲載します。

### 会員名簿

原稿はA4横書き、40字×40行、上下マージン25mm、左右マージン20mmを標準として、

そのままオフセット印刷又はコピーして使える形に清書して送付して下さい。

編集の際にレイアウトを工夫させていただくこともありますので念のためファイルを添付して下さい。

(ファイルはMS-DOSのテキスト又はMS-WORDが最適ですが、Macintoshのファイルやワープロ専用機のファイルもかなりの程度処理できます)

## 電子メールリングシステム

会員及び幹事会の電子メールアドレスが、下記のエイリアスに登録されています。  
これを用いて会員相互の交流・意見交換を促進していきます。

会 員 : [JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

幹事会 : [JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信すれば、(電子メールアドレスが登録されている)会員全体に配信されます。幹事会・事務局への連絡・要望等は  
JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信して下さい。

メールアドレスを持っているけれど、事務局等からの電子メールを受け取ったことの無い会員は、アドレスがエイリアスに正しく登録されていない可能性があります。お心当たりの方は事務局宛ご連絡下さい。入力を修正します。

### 放射化分析研究会

事務局 319-1195 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内 大学開放研究室

TEL 029-282-5516 FAX 029-287-2464

E-mail: [JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp](mailto:JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp)

Home Page: <http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/JA3.htm>

### 幹事

海老原充 河野公栄 木川田喜一 澤幡浩之 高田實彌 豊田和弘  
大浦泰嗣 片山幸士 笹島文雄 榊本和義 松尾基之 八木宏親