

フロンティア
シリーズ

1

環境放射能

の最前線

百島則幸

日本放射化学会

フロンティアシリーズ 1

環境放射能の最前線

百島則幸

日本放射化学会

まえがき

放射化学の歴史はそれほど古くなく、例えば 1898 年のキュリーのラジウム、ポロニウム発見から数えても 110 余年に過ぎません。その後の放射化学の発展、隆盛は目を見張るものがあり、20 世紀前半の自然科学の新展開に大きく寄与してきたことはよく知られています。日本における放射化学の研究はそれほど世界に遅れをとることなく、1920 年代から始まりましたが、第二次世界大戦後の混乱を経て、1957 年に日本化学会の主催で第 1 回放射化学討論会が開催されました。その後、日本化学会との共催、後援というかたちで開催を重ね、2006 年に 50 周年を迎えました。この間、1999 年にはそれまでの放射化学討論会の実績を基に、日本放射化学会が発足しました。日本放射化学会は核化学、放射化学に関連する分野の研究者で構成され、核・放射化学の基礎およびその応用にかかわる教育と研究を振興する目的で設立されたものです。

出版物「放射化学の冊子」シリーズは放射化学討論会 50 周年記念事業として計画された企画で、「元素の物語」がすでに刊行されています。50 回記念討論会冊子編集委員会と放射化学会理事会で事業継続が合意され、新たな趣旨での冊子刊行が模索されました。その結果、核・放射化学が包含する広い分野の中から個別の分野を選定し、シリーズとして出版していくことが決まりました。各分野の冊子はそれぞれ編集責任者の責任のもとに編集されますが、基本的にはその分野を概観し、現状がどうであるかが俯瞰できる内容になっています。どの分野をこのシリーズに加えるかについては、放射化学会冊子編集委員会で議論して決めていくことになります。冊子の出版にはそれに見合う財源が必要ですが、当面、50 周年記念事業で予算化された基金が有り、それを利用して頂くことにしますが、シリーズを長く続けるためには別途予算を確保する必要があります。シリーズを継続するには、それ以上に、放射化学会会員の支援が大きな礎となります。刊行された冊子の内容についてもそうですが、今後発刊される、あるいは発刊を希望する冊子についてもどンドンご意見をお寄せ下さい。本冊子の刊行状況については放射化学会のホームページに掲載されていますので、最新の情報についてはそちらをご覧ください。会員諸氏のご支援を切にお願いいたします。

日本放射化学会
放射化学冊子編集委員会
海老原充、永目論一郎

はじめに

－ 環境放射能研究の最前線への理解を深めて －

日本放射化学会の出版事業として放射化学フロンティアシリーズの発刊がきまり、その第一号として環境放射能を取上げることになった。環境放射能研究の最前線を分りやすく紹介することを本書は目指したが、全体を理解するにはある程度の放射化学の知識が必要であるかもしれない。最前線の研究は、明日になれば最前線ではなくなるのが研究の常である。その意味では、「環境放射能の最前線」のタイトルは、いずれ相応しいものではなくなることは明らかである。しかし、研究の発展は、研究の積み重ねであることを考えれば、すべての研究はある時期には最前線であったはずである。キュリー夫妻が²²⁶Raを発見した当時は、溶解・沈殿による化学分離とピエゾ結晶を利用した電位計による放射能測定が主流であった。キュリー夫人が用いた分析手法は、当時は最前線の手法であった。その後、分析技術と放射線測定機器は著しく進歩した。

放射能測定は放射線測定器で行うのが普通であるが、質量分析法を利用する環境放射能研究の進展には目を見張るものがある。その背景には、微量の環境放射能を感度良く、しかも少量の試料から測定することが求められる現状がある。核エネルギーを人類が利用する限りは、いくらかの放射性核種の環境放出は避けられない。人を含めた環境影響評価と放出された放射性核種の環境動態を知ることはますます重要となってきた。

本冊子の執筆にあたり、広範囲にわたる環境放射能の研究の中からいくつかのトピックを選ぶことになった。ここに取上げた六つのトピックは、私が考えて選んだものであり、もちろん、これ以外に多くの最前線の研究が行われていることを強調しておきたい。本冊子でいくらかでも環境放射能研究の最前線への理解を深めて頂くことができれば幸いである。なお、トピックの執筆を快くお引受け頂いた著者の方々の深い理解と強力な支援に心から謝意を表します。

平成 23 年 1 月 21 日

百島則幸

目 次

I 変遷する環境放射能	1
II 環境放射能研究のフロンティア	3
II-1 環境 ^3H 測定法の最前線	3
II-2 ^{14}C のスペシエイション	9
II-3 核エネルギー利用拡大に伴う大気中 ^{85}Kr 濃度増加と測定技術	15
II-4 長寿命核種 ^{129}I の分析と環境動態	23
II-5 同位体比が示すプルトニウムの海洋における環境動態	31
II-6 微生物が関わるウラン及び TRU の環境動態	38
III おわりに.....	46

著者紹介

1 変遷する環境放射能

百島 則幸

レントゲン博士は1895年にX線を偶然に発見した。その翌年、天然ウラン鉱物から放射線がでていることをベクレルが発見することで、地球上に放射性核種が存在していることが明らかになった。わずか100年ほど前のことである。その後、マリー・キュリーとピエール・キュリーがピッチブレンド中に新元素の ^{226}Ra を発見するなど、多くの研究者の努力により環境中には表1に示すような放射性核種が多数存在していることが明らかになった。それらの多くは壊変系列に属する放射性核種である。溶融状態にあった地球が46億年前に核とマントルに分離し、さらに特定の元素が地殻に集積することによって、現在の構造を持つ地球が誕生したと考えられている。地殻を構成する花崗岩にウランやカリウムが多く集まった結果、地殻の放射能は高くなり、一方、ウランやカリウムが少ないカンラン岩を多く含むマントルの放射能は低くなった。鉄を主体とした核に放射性核種はほとんどないと考えられている。放射性核種が地球表面に濃縮したことで、環境放射能は私たちに身近なものとなった。生命が誕生した当時の環境放射能は現在より明らかに高かった。環境放射能は、空気、光、水と同じように環境を構成する要素の一つであり、これらが自然の一部であることは昔も今も変わりはない。

地球を取り囲む地球磁場と大気のおかげで、水素やヘリウムの高エネルギー荷電粒子を主体とする宇宙線が地球表面まで到達する可能性は少ない。従って、地表面に生存する生命は、高エネルギーの宇宙線による直接的な被ばくから守られている。しかし、大気上層では、高エネルギー宇宙線が大気に突入すると大気構成元素との間で核反応が起こり、様々な放射性核種が常に生成している。これらの放射性核種は生成と壊変が釣り合った状態にあると考えられる。原子状で生成した放射性核種は、速やかに大気中で安定な化学形に変化するであろう。半減期の長い核種は、やがては対流圏に移行して地表面まで到達する。地表面で検出される代表的な放射性核種を表1に示す。地球が誕生したとき、地球大気は二酸化炭素と窒素を主体としたものであったと考えられている。微生物が酸素を作り始めると、ゆっくりと酸素が地球大気に蓄積していき、現在の大気組成となった。このように地球大気の組成は時間と共に変化してきたが、大気上層で放射性核種を生成する反応は核破砕反応であることから、大気組成は変わっても生成される放射性核種の種類は昔も今も大きく変わらないと考えられる。窒素と中性子の核反応で生成する ^{14}C は、二酸化炭素として大気中に存在している。この ^{14}C は光合成を出発とする食物連鎖で多くの生命に移行し、私たちの体にも存在している。生命が営みを終えると新たな ^{14}C の供給はなくなり、生命体に取込まれていた ^{14}C は減少を開始する。貝殻や樹木の遺骸に含まれる ^{14}C を測定すれば、何年前に生きていたものであるか知ることができる。すなわち年代測定が行なえる。

1939年にオットー・ハーンらは、中性子をウランに照射する実験中に、ウラン原子核が中性子を吸収して分裂することを発見した。同時に数個の中性子が放出されることから、この中性子を利用すれば核分裂を連鎖的に行なわせることも可能である。ここに人類は核エネルギー

ギーを利用する方法を手に入れた。人類は核エネルギーを核兵器開発と原子力発電という対極的な形で利用することになった。核兵器開発を押し進めた国々が行なった大気圏内核実験は、核分裂で生成したすべての放射性核種を環境中にフォールアウトとしてもたらした。それらのうちで半減期の長い人工放射性核種は、現在でも地球上の多くの場所で検出することができる。そのような放射性核種のいくつかを表1に示す。核実験では天然放射性核種と同じ核種も生成して環境へ放出された。そのような核種の一つに¹⁴Cがあり、核実験により大気中の¹⁴C濃度は大きく増加した。核エネルギーの平和利用は、化石燃料に依存する現代社会を低炭素社会に変革する有効な方法となるであろう。しかし、一方では核燃料再処理や原子力発電所の稼動に伴って、液体や気体の放射性廃棄物としていくつかの放射性核種を環境中に放出している。例えば、希ガスである⁸⁵Krは再処理過程で回収が困難であるため大気に放出されている。核エネルギーの平和利用に伴って環境へ放出される放射性核種による人の被ばくも含めた環境影響を評価するためには、環境中でのそれらの核種の挙動を明らかにしておく必要がある。わが国は被ばく線量評価に基づいた安全基準を定め放射性核種の管理放出を行なっている。

今後、核エネルギーの利用は増大していくと考えられることから、私たちを取り巻く環境放射能の様子も変わっていくことであろう。

表1 代表的な環境放射性核種

元素	核種	壊変	半減期	主な起源	備考
H	³ H	β	12.3年	宇宙線、人工	
Be	⁷ Be	EC	53.3日	宇宙線	
C	¹⁴ C	β	5730年	宇宙線、人工	
K	⁴⁰ K	β、EC	1.28 × 10 ⁹ 年	天然	
Kr	⁸⁵ Kr	β	10.7年	人工	
Rb	⁸⁷ Rb	β	4.8 × 10 ¹⁰ 年	天然	
Sr	⁹⁰ Sr	β	28.8年	人工	
Tc	⁹⁹ Tc	β	2.14 × 10 ⁵ 年	人工	
I	¹²⁹ I	β	1.57 × 10 ⁷ 年	人工	
Cs	¹³⁷ Cs	β	30.17年	人工	
Pb	²¹⁰ Pb	β	22.3年	天然	ウラン系列
Po	²¹⁰ Po	α	138.38日	天然	ウラン系列
Rn	²²² Rn	α	3.8235日	天然	ウラン系列
Ra	²²⁶ Ra	α	1.60 × 10 ³ 年	天然	ウラン系列
Th	²³² Th	α	1.41 × 10 ¹⁰ 年	天然	トリウム系列
U	²³⁸ U	α	4.468 × 10 ⁹ 年	天然	ウラン系列
Pu	²³⁹ Pu	α	2.41 × 10 ⁴ 年	人工	
Am	²⁴¹ Am	α	433年	人工	

II 環境放射能研究のフロンティア

II-1 環境 ^3H 測定法の最前線

百島 則幸

柿内 秀樹

1. はじめに

水は地球上に生きる動植物の生命を維持する上でなくてはならないものである。水は、私たちの体重の 60～70% を占め、その水には ^3H が含まれている。 ^3H は半減期 12.3 年で β 壊変して ^3He になる水素の放射性同位体である。大気上層で、大気を構成する窒素原子や酸素原子と陽子や中性子との核反応により、 ^3H は定常的に生成しており、その量は年間 200 g 程度と見積もられている¹⁾。生成した天然の ^3H のほとんどは速やかに水に酸化され、やがて対流圏に移動して雨として地表面に降下する。 ^3H は、空気中の水蒸気、雨、海水や地表水などに広く分布し水として自然界を循環しているため、大昔から人類は、環境中の ^3H を飲料水あるいは食物として摂取してきた。光合成を出発とする ^3H の有機物への変換は、 ^3H の環境サイクルの重要な部分を占め、食物連鎖を介して ^3H は人へ移行する。

天然 ^3H が保っていた定常的な状態、すなわち大気上層における生成量と地球上の ^3H の壊変量が釣り合った状態は、1950-60 年代にさかに行われた大気圏核実験により大きく乱された。大気圏核実験によって成層圏や対流圏に放出された人工の ^3H のために、1952 年以降、降水中の ^3H 濃度は増加し、1963～1964 年のピーク時には天然レベルの 100 倍を越える値が観測されている。大気圏核実験停止条約が結ばれたことにより、日本を含め世界中の降水中の ^3H 濃度は年々減少していき、現在の雨に関しては天然の ^3H レベルに戻ったといえる。核実験で天然 ^3H 存在量の 200 倍以上が環境中に放出されたと考えられるが、現在では天然存在量の 20 倍程度の核実験 ^3H が環境中に残っている計算になる。大気圏核実験が停止された後も、地下水に蓄えられた核実験 ^3H が河川水や湖水の ^3H 濃度を増加させた。今でも核実験 ^3H は地下水に残っているが、滞留時間がきわめて長い地下水では地上に現れるときは減衰してなくなってしまうことになる。最終的に核実験 ^3H は海に移行する。すでに大部分は海洋に存在していると考えられるが、海には大量の水が存在するので、濃度の増加はほんのわずかである。海洋における核実験 ^3H の分布をみると、表層海水が高く、深層海水の ^3H 濃度が低い。

核実験 ^3H は地球環境の水循環を研究するトレーサとして利用されている。海洋中での分布を調べることで、海水循環、すなわち水塊の移動や混合の様子を知ることができ、地下水中濃度から地下水の移動速度や混合を知ることができる。そのためには微量の ^3H 濃度を正確に測定する技術が必要である。

原子力発電所の運転により ^{235}U や ^{239}Pu の三体核分裂で生成した ^3H が核燃料体中に蓄えられる。原子炉は水を減速材として使用するので水に含まれている重水素 (0.015%) の中性子捕獲で ^3H が生成する。カナダで開発されて韓国やルーマニアに導入されている CANDU

(CANada Deuterium oxide- Uranium) 炉は重水 (D_2O) を減速材としているため、軽水炉に比べると大量の 3H が生成し、周辺環境の 3H レベルが増加している。核燃料再処理工場では液体及び気体廃棄物中の 3H の回収を行っていないため、すべて環境へ放出される。ヨーロッパの核燃料再処理工場から海洋放出された液体廃棄物により広い海域の 3H 濃度が増加している。また、気体廃棄物として煙突から環境放出された 3H の一部は、施設近傍に直接あるいは雨で降下する。例えばフランス Valdac にある施設周辺では降下した 3H により環境レベルが上昇している。二酸化炭素を出さない核エネルギーの平和利用は、地球温暖化を抑制するために今後も拡大していくと考えられることから、 3H の環境放出は今後も増加すると予想される。

2. 環境 3H 測定の重要性

3H から放出される β 線のエネルギーは弱いので被ばく線量への寄与は少ないとされている。しかし、水素は生体を構成する主要な元素であり、さらに様々な環境試料中に多様な化学形で含まれるため、 3H の被ばく線量を評価することは重要である。人への影響を考える場合、 3H は体内摂取、すなわち内部被ばくが問題となるが、国際放射線防護委員会 (ICRP) が提示している 3H の化学形別の線量係数 (Sv/Bq)、すなわち単位摂取放射能当たりの実効線量は、 3H 水は 3H ガスの 10,000 倍となっている。また、有機結合型トリチウム (OBT) を人が摂取した場合、水に比べて体内の臓器等に取り込まれやすく、また一度取り込まれると体内から出にくい性質があることが知られている。その結果、体内での残留時間が長くなるため、線量評価をする際、有機結合型トリチウムの線量係数は 3H 水の約 2.3 倍と見積もられている²⁾。したがって、 3H による被ばく線量を評価する場合は、その化学形を考慮した分析が必要となる。

環境中の 3H から受ける被ばく線量は、 3H の環境動態と密接に関わりあうため、原子力発電所や再処理施設等から環境放出される 3H を含め、環境中での 3H の挙動を明らかにしておくことが求められる。そのためには、様々な環境試料に含まれる 3H を精度良く分析する技術と挙動や線量評価を行なうための環境データの蓄積が必要である。環境 3H の測定は、核エネルギーの平和利用において放射線防護の観点から極めて重要な問題となっている。また、低濃度の 3H 測定技術は、環境トレーサとしての 3H 利用の観点からも切望される技術である。

3. 環境試料中 3H の分析

3.1 分析法

3.1.1 液体シンチレーションカウンター法

3H から放出される β 線を計測する場合、液体シンチレーションカウンターが使用される (LSC 法)。LSC 法で 3H を測定する場合、一般的には 3H は水にする必要がある。そのため、河川水、湖水、雨水、海水等の水試料の測定に LSC 法は大変好都合であるが、溶存している塩などの不純物は蒸留して事前に取り除く。環境試料の 3H 測定に使用する液体シンチレーションカウンターは、低バックグラウンド仕様であるが、それでも検出限界は $0.3 \sim 0.6 \text{ Bq L}^{-1}$ であるため、原子力施設からの環境影響を把握するには十分であるが、自然環境における 3H の移行挙動を知るためには不十分である (図 1)。低い 3H 濃度を測定する場合

は、水の電気分解による ^3H 濃縮が行なわれる。水を電気分解すると水素ガスと酸素ガスに分かれるが、このとき水素 (H)、重水素 (D)、トリチウム (T) が水素ガスになる反応速度の大きさは $\text{H} > \text{D} > \text{T}$ の順である。従って、電気分解で発生する水素ガスはもともとの水試料より H に富むことになる。電気分解が進むにつれ残っている試料水中の ^3H 濃度は増加し ^3H が濃縮されていく。電気分解における H と T の反応速度を k_H と k_T とすると、 k_H/k_T は分離係数 β として定義され、元の試料水の ^3H 濃度 T_i と濃縮後の試料水の ^3H 濃度 T_f の比 (T_f/T_i) が ^3H 濃縮率になる。 ^3H 濃縮率は濃縮前の試料水体积 V_i と濃縮後の体積 V_f と次の関係にある。

$$\frac{V_f}{V_i} = \left(\frac{T_f \cdot V_f}{T_i \cdot V_i} \right)^\beta \quad (1)$$

^3H 濃縮装置の分離係数をあらかじめ求めておけば、濃縮前後の試料水体积、濃縮後の試料水の ^3H 濃度から (1) 式により元の試料水の ^3H 濃度を求めることができる。水循環トレーサとして ^3H を利用するときは、1 l 程度の水試料を数十 ml まで電気分解して ^3H を濃縮 (濃度として 10 倍程度) してから、低バックバックグラウンドの液体シンチレーションカウンターで測定する。環境トレーサとして ^3H を用いるときは電気分解による ^3H 濃縮が行なわれる。

液体シンチレーションカウンターを用いて OBT の放射能を測定するためには、有機物は燃焼して水にしなければいけない。石英管中に試料を入れて酸素を流して燃焼させる装置や金属製の压力容器中で酸素と爆発的に燃焼させる装置が用いられている。完全に試料を燃焼させ、生成した水をすべて回収しなければ、正確に OBT 濃度を求めることができない。生成した水は不純物として有機物を含んでいるため水の精製が必要であり、精製が不十分だとケミルミネッセンスや不純物中の ^{14}C が計数値に誤差を与える可能性がある。さらに大きな問題点は、電気分解による ^3H 濃縮をやろうと思えば、たくさんの燃焼水が必要となる点である。したがって、燃焼水を電気分解して OBT を測定することは行なわれていない。

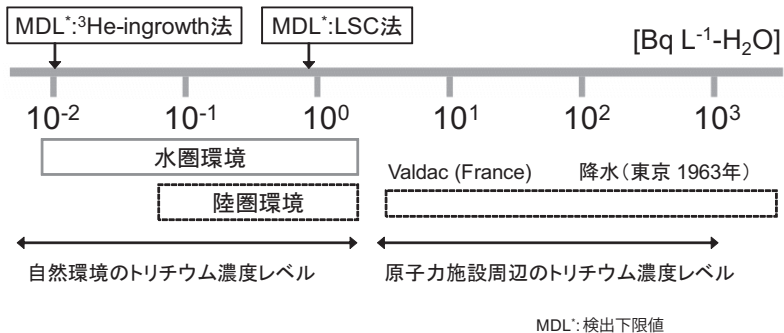


図 1 環境中の ^3H 濃度レベル

3.1.2 質量分析法

^3H は壊変により ^3He を生成するので、生じた ^3He の原子数を測定することで ^3H 濃度を決定することができる(^3He -ingrowth法)。この原理を利用した定量法の研究が近年進められ、特に地下水分析の分野で多くの成果が得られている。この方法は、密閉容器中に試料をそのまま長期間保存すれば極低濃度の測定ができることが特徴である。

試料中 ^3H 原子数が N_0 である試料を、ある一定期間(t)、閉鎖系内に置くと、 ^3H の壊変に伴い生じた ^3He が、その系内に閉じ込められる。その ^3He を分離精製し、 ^3He 原子数(N_{He})を質量分析装置で測定すれば、 ^3H 原子数(N_0)を(2)式によって求めることができる。

$$N_0 = N_{\text{He}} / (1 - \exp(-\lambda t)) \quad (2)$$

λ : ^3H 壊変定数, t : 貯蔵期間

ただし試料の ^3He 測定において、空气中ヘリウムの寄与を完全に除くことはできないので、空気を測定して得られる ^3He と ^4He の比から補正を行う。

^3He -ingrowth法は、LSC法にみられるような不純物による誤計数もなく、検出感度も優れた定量法である。従来の燃焼法に代わり、壊変生成物の ^3He を測定してOBTを定量する方法が開発されている³⁾。OBTを測定するためには、乾燥試料を貯蔵容器に入れて十分な排気(10^{-4} Pa以下)を行った後に、貯蔵容器を封じて、 -30°C 条件下で2ヶ月以上放置して ^3He を生成させる。このようにして生じた ^3He を希ガス質量分析器(Micromass VG-5400)で測定する。この時 ^3He の検出下限は原子数として約10,000個である。これは、約0.02 Bq L⁻¹の ^3H 濃度の燃焼水を与える植物試料100 gを3ヶ月間放置した場合に相当する。

乾燥植物を燃焼したときに生成する水の量は試料重量の約半分である。すなわち、100 gの乾燥試料から約50 gの燃焼水を得ることができる。表2に示すLSC(燃焼)法と ^3H -ingrowth法の比較から分かるように、低バックグラウンドのLSC装置により有機結合型 ^3H 濃度を測定した場合の検出下限は0.3 Bq L⁻¹である。 ^3He -ingrowth法がいかに低濃度の ^3H を測定できるかがわかる。さらに低い濃度の試料については、貯蔵期間を長くするか供試料量を増やすことで測定可能となる。このように ^3He -ingrowth法は従来のLSC法より優れていることは明らかである。

表2 環境試料中OBT濃度の検出下限値

測定法	測定装置	供試料量 (mL)	検出下限 (Bq L ⁻¹)
LSC(燃焼)法	Quantulus 1220 (Perkin-Elmer)	10	0.6
LSC(燃焼)法	LB-5 (Aloka)	50	0.3
^3He -ingrowth法	VG-5400 (Micromass)	50 *	0.02 **

*: 燃焼水換算

** : 3ヶ月試料貯蔵の場合

3.2 ^3He -ingrowth 法による OBT 測定

植物中には自由水トリチウム (FWT) と有機結合型トリチウム (OBT) がある。さらに OBT には、炭素に直接結合している非交換型 OBT と交換型 OBT がある (図2)。交換型 OBT は、有機物中の官能基に捕らえられている ^3H である。例えば、セルロースのカルボキシル基や水酸基に固定されている ^3H であり、FWT と平衡状態にあると考えられている。従って、交換型 OBT 濃度は、高い ^3H 濃度の水を植物が根や気孔を通じて取込むと、FWT 濃度に呼応して濃度が高くなる。FWT 濃度が下がれば、交換型 OBT 濃度も減少する。植物試料を無 ^3H 水で洗浄して測定をすれば、非交換型 OBT 濃度を求めることができる。

表3に青森県六ヶ所村で採取された環境試料の OBT 濃度を示す。これらの OBT 濃度を求めるにあたり無 ^3H 水による洗浄は行っていないので、非交換型と交換型トリチウムを含んだ値である。得られた ^3H 濃度は一般環境の ^3H レベルを示している。ウキゴリとワカサギは汽水湖で採取した魚で松葉より低い OBT 濃度を示している。海水が浸入する汽水湖の水の ^3H 濃度は陸水より低いので、これらの魚は湖水の低い ^3H 濃度における食物連鎖を反映しているものと考えられる。一方、松葉は雨の ^3H 濃度を反映していると考えられる。このように、 ^3He -ingrowth 法では LSC (燃烧) 法では難しかった OBT 濃度の環境中での違いを議論することが可能である。質量分析法による定量下限値は約 0.02 Bq L^{-1} であることから、交換型 OBT 濃度の変動や海洋沿岸域に生息する生物の OBT 濃度も定量することができる。 ^3He -ingrowth 法は自然環境における ^3H の移行挙動の解明に今後使用が広がると考えられる。

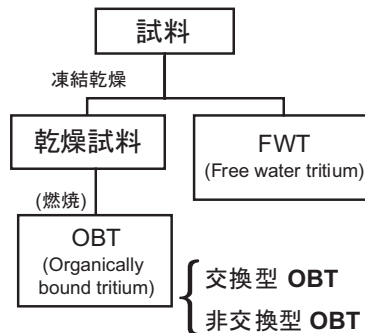


図2 有機物試料中 ^3H の分類

表3 青森県六ヶ所村で採取された環境試料中 OBT 濃度

採取	OBT濃度		
	(Bq kg^{-1} -dry)	(Bq L^{-1} -燃烧水)	(Bq L^{-1} -燃烧水)
松葉 2003年7月	0.30 ±0.01	0.51 ±0.02	0.52 ±0.07
ウキゴリ 2002年10月	0.029 ±0.004	0.04 ±0.01	
ワカサギ 2002年10月	0.160 ±0.01	0.24 ±0.02	

4. 今後の展望

将来のエネルギーとして研究が進んでいる核融合炉は ^3H を燃料として使用する。国際熱核融合実験炉（ITER）は約5 kgの ^3H を使用するとされ、この ^3H 量は地球上の天然 ^3H 量に匹敵する。このように多量の ^3H を使用する施設周辺では慎重な環境モニタリングが求められ、OBTを含めた環境試料の ^3He -ingrowth法による分析への期待は大きい。最近では環境中の ^3H レベルが低下し、だんだんその定量が難しくなっている。質量分析による ^3H 測定は、検出感度も従来法より高く、燃焼や電解濃縮等の煩雑な前処理を行う必要もない。またこの手法は試料の種類、形状を選ばないため様々な試料について応用が可能な分析法である。 ^3H は原子力発電や核融合炉と深く関わっているため、環境データを蓄積して ^3H の移行挙動を明らかにしておくことが求められている。

5. 参考文献

- 1) UNSCEAR, Sources and Effects of Ionizing Radiation Part 1, United Nations Publications 2000.
- 2) ICRP Publication 72, Pergamon Press, Oxford, 1995.
- 3) 柿内秀樹ら, 放射化学会誌, vol.7 別冊, 75 (2006).

1. はじめに

スペシエーションとは生物学の分野で種分化、種形成といった概念の言葉であるが、化学の分野では存在形態といった意味合いで用いられている。一般的には、例えば溶液中に存在する元素の存在形態、すなわち、酸化数や配位子などで区別できる化学的狀態とそのような化学種の存在割合を含めた情報である。元素の存在形態を明らかにする研究もスペシエーションと呼ぶことがある¹⁾。

環境放射能の研究者にとってスペシエーションとは、対象が大気であれば核種がガス状か粒子状か、河川・地下水・湖沼・海水であれば核種が懸濁態か溶存態か、土壌であれば酸化物か水酸化物か有機形態か溶存態もしくは不溶態であるか等がまずもっての関心事であり、これらの方面からの取組みが主に行われてきた。分析化学の研究者にとっては、例えば pH-Eh 等による存在形態解明あるいは最先端のレーザースペクトロメトリー等を用いた電子状態解明等がスペシエーションであり、環境放射能と分析化学のスペシエーションは現状では必ずしも同じではない。環境放射能のスペシエーション研究において選択的抽出法などの伝統的な分析化学的手法は有効であり、環境中の ^3H や ^{14}C のスペシエーションについては、複雑な有機形態を除けば、比較的早い時期から行われてきた。しかし生物体や有機形態を含むスペシエーションはまだこれからというところである。

放射性炭素 (^{14}C) は半減期が長く ($T_{1/2}$: 5730 年)、炭素は環境中に生息する種々の生物体を構成する主要元素であり、そして多様な形態で環境中に存在することから、 ^3H や ^{129}I などの放射性核種と共に核燃料再処理や廃棄物処分においても重要な核種とされている。地表環境における ^{14}C の循環挙動を示す概念図を図 3 に示す。図 3 において DIC (Dissolved Inorganic Carbon) は溶存無機態炭素、DOC (Dissolved Organic Carbon) は溶存有機態炭素、PIC (Particulate Inorganic Carbon) は粒子状無機態炭素、POC (Particulate Organic Carbon) は粒子状有機態炭素の略である。

環境中で炭素は様々な生物・物理・化学作用により形態が変化するため ^{14}C の生体への影響を評価するためには環境中における挙動を知ることが不可欠である。また生体への影響は存在形態に大きく依存するのでスペシエーション解明は重要である。

2. 環境中 ^{14}C の測定技術

^{14}C の測定については、ガス比例計数管や液体シンチレーション計数装置等を用いた伝統的なベータ線放射能測定手法に加えて、加速器質量分析装置 (AMS: Accelerator Mass Spectrometry) を用いた測定が年代測定試料のみならず環境試料に関しても一般化しつつある²⁾。AMS による ^{14}C 測定は、測定試料の量がグラファイト換算で数 mg と少なくすむので、少量試料に有効である。試料を形態毎に分ける前処理を行ない、そして AMS 測定を行なうことで、環境中 ^{14}C のスペシエーションが可能となる。濃度が高ければガスクロマトグ

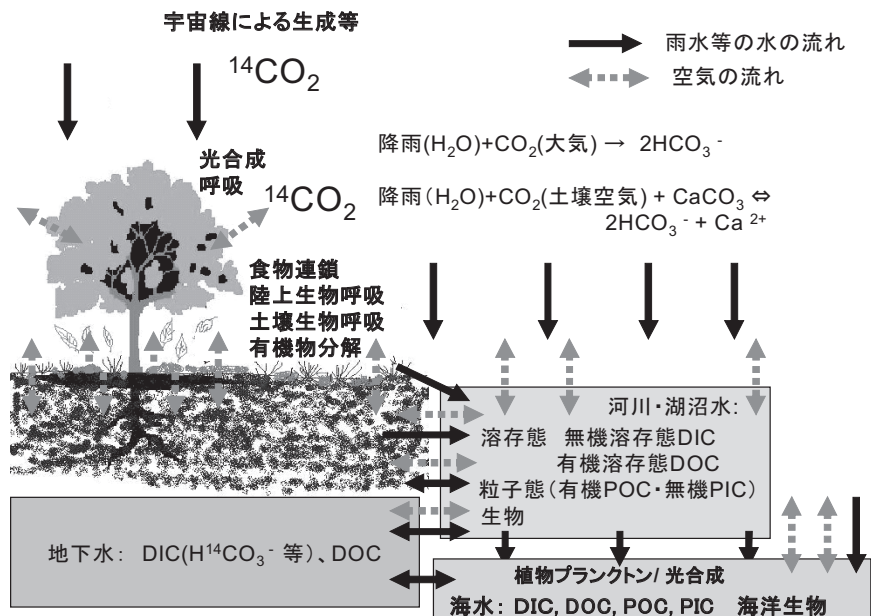


図3 地球表面環境における ^{14}C の循環挙動を示す概念図

ラフィーや液体クロマトグラフィーに放射線検出装置を付けて ^{14}C の存在形態を調べることもできるが、環境レベルでは難しい。

3. 環境中 ^{14}C のスぺシエイション

3.1 大気

大気中 ^{14}C は、宇宙線と大気中窒素の核反応により生成し、生成と放射壊変による消滅が釣り合っていたが、1950-60年代に行われた大気圏核実験により天然存在量のほぼ2倍の ^{14}C が大気に放出された。大気中で主に二酸化炭素として存在し、十分に混合されて地球上でほぼ均一濃度になっている。地表面近傍では、上記の大気成分と、土壌有機物の分解により発生する二酸化炭素形の ^{14}C や、根を含めた植物の呼吸により発生する二酸化炭素形の ^{14}C 、土壌生物の呼吸や代謝により発生する二酸化炭素形の ^{14}C 、還元雰囲気から発生するメタン形の ^{14}C などが混じり合っている。

大気に存在する ^{14}C については、二酸化炭素とメタンをあらかじめ分けて採取し、液体シンチレーション計測法で測定する手法が行なわれている。大気中には 3H が水蒸気、水素及びメタンで存在していることから、 3H と ^{14}C の化学種を同時に分別して捕集する装置が開発されている³⁾。

図4に一例を示すように、採取装置は大気中のこれらの化学種の物理化学的な性質をうまく利用して分別捕集している。図中M.S.はモレキュラーシーブの略である。モレキュラー

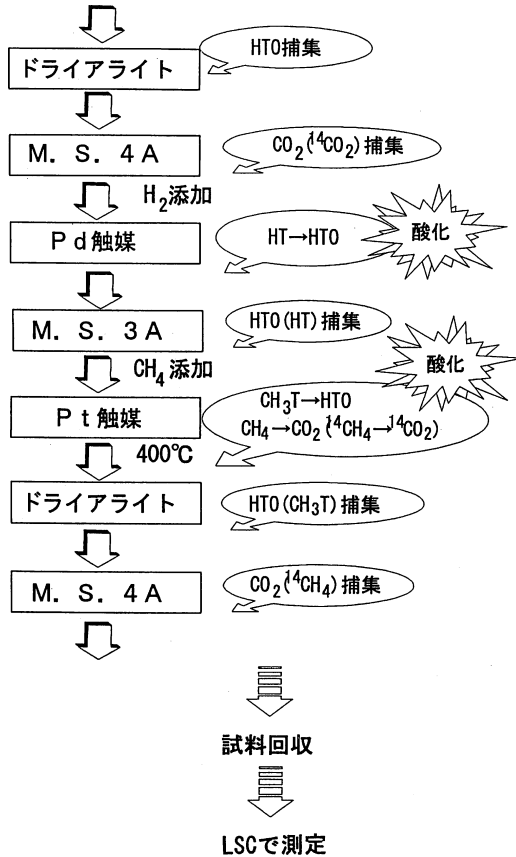


図4 大気中 ^3H 、 ^{14}C の存在形態別捕集法³⁾

シーブ 4A (4 オングストローム相当) は二酸化炭素を吸着するがメタンは吸着せず、モレキュラーシーブ 3A (3 オングストローム相当) はメタンを吸着する。Pd 触媒は常温で水素を水に変換し、Pt 触媒は 400°C でメタンを水と二酸化炭素に変換する。これらの組み合わせにより大気中炭素や水素のスペシエイションが可能となる³⁾。

核燃料再処理工場から大気放出される ^{14}C のスペシエイションについては、ほとんどが二酸化炭素であるとされている。一方、原子力発電所の軽水炉から大気放出される ^{14}C については、ガスクロマトグラフィー分離とガス比例計数管測定の利用したスペシエイションでは、PWR (加圧水型原子炉) では 18% が二酸化炭素、82% がメタン及び炭化水素であり、BWR (沸騰水型原子炉) では約 95% が二酸化炭素であった⁴⁾。

3.2 土壌及び植物

大気圏内核実験が盛んに行われた 1960 年代前半の大気中二酸化炭素の ^{14}C 濃度は、核実験開始前の約 2 倍にまで増加し、その一部は光合成作用により植物に移行し、陸域土壌地表面に蓄積した。

植物中 ^{14}C の存在形態については、光合成機構研究の過程で ^{14}C がトレーサーとして用いられ光合成回路や植物中炭素生成のステップが明らかにされている。土壌中 ^{14}C については、土壌中の ^{14}C が液体シンチレーション測定や AMS で分析されている。土壌の主要な有機物成分は、植物、動物及び微生物由来の有機化合物とそれらが分解し生成される腐植物質に大別できる。こうした有機物や土壌鉱物などの無機成分として土壌に存在している ^{14}C については、例えば図 5 に示すようなスペイエイションが行なわれている。この方法では、存在形態を酸可溶成分と酸不溶成分に分け、酸不溶成分を塩基抽出成分と塩基不溶成分に分けている⁵⁾。土壌中炭素について無機態炭素は酸に溶け、酸に不溶な土壌有機物のうち高分子の腐植物質は塩基に溶解するフルボ酸と塩基に不溶なフミン酸とに分けられるので、図 5 のような分画手法となるのであるが、水に可溶性な有機物もあるので、さらなる工夫が必要であろう。図 5 に示すスペシエイションは大気中の ^{14}C に対して行なわれているような化学形にもとづくものではなく、ある化学操作にもとづく化学種の分離である。分離された土壌中の炭素は、無機態炭素や水溶性の有機態炭素、フミン酸、フルボ酸形態の有機態炭素であり、生物有機体の土壌中での分解や腐植物質生成過程などを反映することになる。

陸域植物が保有する炭素量の 3 倍の炭素を蓄えている土壌について、土壌中有機炭素の分解や生成を成分毎に解析することは、地球温暖化解析や土壌利用にとって重要である。

年代測定では樹木年輪セルロース中 ^{14}C 濃度が年代測定のスタンダードであり、 ^{14}C セルロース抽出が一般的に行われている。その際の ^{14}C 測定はベンゼン合成—液体シンチレーション測定が一般的に行われてきたが、近年ではグラファイト還元—AMS 測定も行われている。有機態 ^{14}C については試料を燃焼し二酸化炭素としてから測定することも良く行われている。

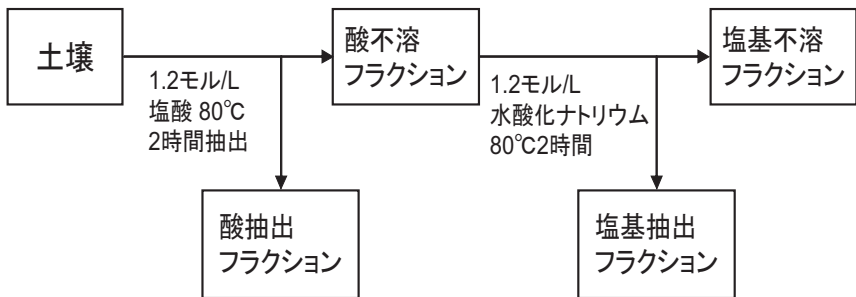


図 5 土壌炭素の化学分画法⁵⁾

3.3 陸水、地下水及び海水

限外濾過は限外濾過膜等を用いて分子のサイズで分画する手法である。陸水中溶存炭素の存在形態については、チェルノブイル事故炉周辺の土壌からの土壌抽出水や河川水について、限外濾過手法を用いた分子量分画が行われている^{6,7)}。それらの結果、河川水や土壌抽出水については、溶存有機物としてはいずれも分子量1万以下の成分が70%程であり、3次元蛍光による有機物の特性分析結果と合わせて考えると、水に溶存する高分子天然有機物であるフルボ酸成分が多いことがわかった。ネバダ核実験場の地下水の調査では、¹⁴Cは主に溶存重炭酸イオンとして存在し、一部は炭酸塩鉱物と同位体交換していると報告されている⁸⁾。

海水中¹⁴Cについては、海洋大循環解明などの目的で数多くの海水中無機態¹⁴Cが分析されている。表層海水は大気とほぼ同じ¹⁴C炭素同位体比を示すが、海面が冷やされ密度が高くなると表層海水は沈み込み、大気との炭素交換はなくなり、海洋の地球大循環の流れに乗るので、深層海水を採取しその海水中の¹⁴C炭素同位体比を測定するとその海水が沈み込んでからの時間がわかる。多くの異なった場所で海水中の¹⁴C炭素同位体比を測定すれば、海洋大循環を解明できる。ところで海水中には大気中炭素とほぼ同じ量が溶存有機態炭素として安定に存在している。海水中の溶存無機態炭素を抜き取った後、紫外線で溶存有機態炭素を酸化し二酸化炭素として抽出し、AMSにより¹⁴Cを分析する方法が開発されている⁹⁾。海洋生物についても、炭素循環解明の観点から安定炭素同位体の存在形態に着目した解析が行われている。

3.4 炭素同位体比分別

炭素のスペシエイションに加えて、炭素そのものがどこから来た炭素であるか、どのような循環をしている炭素であるか等についても、¹³Cや¹⁴Cを用いた炭素同位体比解析により行われている。例えば植物は大気中二酸化炭素を同化するとき同位体分別を行なう。その結果、光合成機構の異なる植物(C3、C4、CAM)では炭素の安定同位体比が異なっている。軽い炭素はより早く反応するので、時間の経過・反応の蓄積とともに、炭素同位体比が異なってくるので、同位体比の解析により炭素の循環をよりダイナミックに解析することができる。光合成機構が異なる植生が生みだす土壌中炭素安定同位体比の変化から土壌有機炭素の蓄積や分解時間が明らかにされている。また安定同位体比について炭素と同時に水素や窒素、酸素等の安定同位体比を測定・解析することで、より多くの情報が得られ、炭素の動態解析が容易になる場合がある。軽元素安定同位体比測定装置の性能向上と測定自動化により、比較的容易に炭素と他の元素の同時測定が可能となってきている。複雑系である環境に存在する元素のスペシエイションの解明には当該元素そのものに加えて、他の元素からのアプローチも必要である。

4. 今後の展望

放射性核種の環境挙動は、それらの存在形態に支配されるので、存在形態や存在形態変化の機構を明らかにすることは、放射性核種の環境挙動を明らかにする上で重要である。また放射性核種の生物への影響に関しても、影響の度合いは存在形態により異なるので、生体影響評価の観点からもスペシエイションの解明は重要である。生物体や有機形態を含む環境中

^{14}C のスペシエイションはいまだこれからという所であり、今後の研究の進展が期待される。同位体比は物理・化学・生物反応により変化するのでその変動解析により地球上の炭素の循環が明らかにできる可能性がある。炭素は生物体を構成する主要元素であり、地球温暖化問題の要でもあり、地球上でダイナミックな炭素循環サイクルを構成している。かけがえのない地球を保全するためにも、将来にわたって ^{14}C トレーサーを利用する研究が進展し社会に貢献することを切望する次第である。

5. 参考文献

- 1) OECD/NEA, Evaluation of Speciation Technology, Workshop Proceedings, Tokai-mura, Ibaraki Japan 26-28 Oct. 1999. ISBN 92-64-18667-0 OECD/NEA 2001.
- 2) 天野光, 放射線と産業, 118, 25-32 (2008).
- 3) H. Amano, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 252, 353-357 (2002).
- 4) C. Kunz, Health Phys., 49, 25-35 (1985).
- 5) J. Koarashi, et al., J. Environ. Radioact., 79, 137-156 (2005).
- 6) H. Amano, et al., Organic Geochem., 30, 437-442 (1999).
- 7) T. Matsunaga, et al., Applied Geochem., 19, 1581-1599 (2004).
- 8) Q.H. Hu, et al., J. Environ. Radioact., 99, 1617-1630 (2008).
- 9) T. Tanaka, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 46, 289-294 (2009).

II - 3 核エネルギー利用拡大に伴う大気中 ^{85}Kr 濃度増加と測定技術

五十嵐 康人

1. はじめに—放射性希ガスモニタリングの必要性

人類の産業活動によって環境中に放出される放射性希ガスの中で、重要な核種として ^{85}Kr がある。 ^{85}Kr は、 ^{235}U や ^{239}Pu の核分裂により生成する β 線放出核種で、約 11 年の半減期を有する。宇宙線による核反応でも生成するが、現在の大气中の ^{85}Kr の圧倒的な起源は核エネルギー利用による (図 6)。放射性核種の原子炉等での生成量を考えたとき、生成量の飽和項は、 $(1-e^{-\lambda t})$ であらわされる。半減期が長いと $\lambda (= \ln 2/T_{1/2})$ は小さくなるので、中長半減期核種の生成量はすぐに飽和せず、燃料の照射時間に応じて放射能は増える。したがって、核燃料中に封じ込められている ^{85}Kr は、照射時間に応じ蓄積していくことになり、核燃料が再処理される時点になってはじめて大気中へ放出される。核燃料は再処理される前に数年間は貯蔵保管され、かつ再処理施設からの排ガスは放出前に短半減期核種の減衰のために貯留されるが、 ^{85}Kr は容易に減衰せず、放出濃度を監視しながらほぼ全量が大气中に放出されている。現在の最新技術をもってしても、 ^{85}Kr は高压ボンベに封入して貯蔵するしか方法がないため、放射線管理上は作業者の被ばくが増大するなどの問題があり、結果的に希釈放出した方が、危険性が低いと判断されている。

^{85}Kr は海洋にはほとんど吸収されないので、大気からの主な除去過程は放射壊変である。

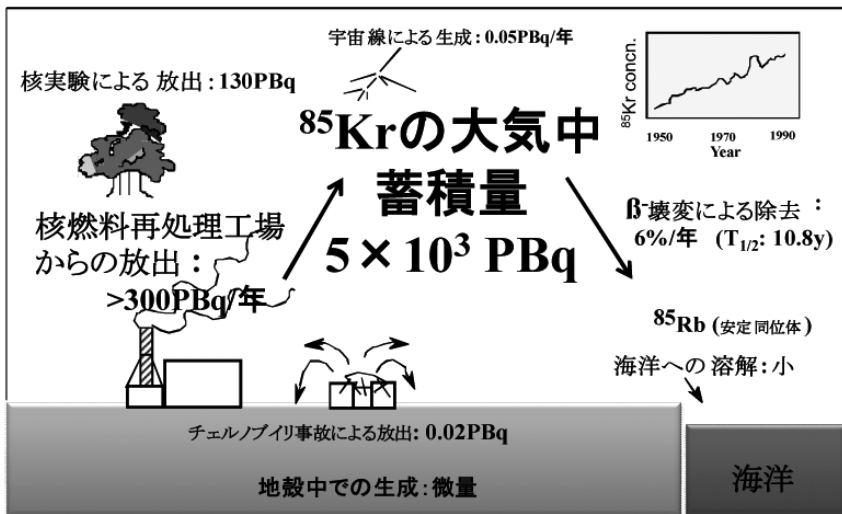


図 6 ^{85}Kr の大気中での収支 (2000 年代)

したがって、放出量が壊変量（壊変定数を考えればよいので、年間約 6%）を上回れば大気中に蓄積する。実際に、北半球中緯度での 2006 年における濃度レベルはおよそ 1.5 Bq m^{-3} で、毎年約 30 mBq m^{-3} の割合で増加している¹⁾。地球全体では、およそ $5 \times 10^{18} \text{ Bq}$ の量が大気中にあると推定され、人為起源の放射性核種としては環境中での存在量は最大と考えられる。

放射性希ガスのモニタリングは、分析が比較的面倒なことから、1990 年代までは、日本では他の環境放射能・放射線モニタリングに比べて数少ない例しかなかった。気象研究所では、原子力防災に加えてさまざまな研究の展開にも対処できるよう、国際的に推奨されている方式を導入し、機器開発を行った²⁾。先年、日本分析センターへこの方式の移植を行い、気象研究所での開発研究は終了した³⁾。本稿では、この開発研究とモニタリングを中心として、紹介を行う。

2. 放射性希ガスの研究で得られる科学的知見

環境中の放射性希ガスの研究によりもたらされる科学的知見やその波及効果として、以下の事項が挙げられる。

1) 一般公衆の放射線防護に関する基礎資料の充実

連続的な観測から、日本における希ガスのバックグランド値を確立することは、一般公衆の放射線防護に関する基礎資料となり、非常に有用である。ただし、基本的に ^{85}Kr が放出する β 線のエネルギーはそれほど大きくなく、人体組織への沈着・取り込みが脂肪組織を除き考えにくいことから、 ^{85}Kr が一般公衆に与える被ばくの影響は小さいと考えられている。他方、再処理施設からは絶えず希ガスが放出され、大気の流れにより輸送されている。したがって、希ガスの連続観測を行うことにより、施設からのプルームの影響を評価できる。青森県の六ヶ所村では新しく商業再処理施設が稼働を開始しつつあるし、核エネルギー利用の進展にしたいが、今後は国外においても新たに民需用再処理施設が建設稼働する可能性も考えられることから、バックグランド観測はより重要になると思われる。そのため、現在増えている大気中の ^{85}Kr の増加率を把握しておくことも重要である。これに加えて、東海村の JCO 臨界事故では、短半減期の放射性希ガス（Kr、Xe が主体）が事業所外に放出され、モニタリングポストでの線量を通常の数倍から数百倍程度にまで押し上げたことから、希ガスモニタリングの重要性は一層高まった。

2) 対流圏におけるトレーサとしての利用

^{85}Kr は、その発生源がはっきりしており、放出量も比較的知られている。また放射壊変以外に大気からの除去過程が存在しないことから、対流圏の大規模循環のトレーサとして有効であり、その分布は地球環境問題に利用される化学輸送モデルの検証に利用できる。なお、世界気象機関では、全球大気監視計画（Global Atmosphere Watch; GAW と略称。地球システムの将来予測に資する大気の化学的性質と物理的構造に関するデータを整備することを目的とする。）で、温暖化ガス、オゾン、酸性成分、エアロゾルに加え、 ^{85}Kr をラドンと並べて観測項目に組み込んでいる。

3) 核実験等における放射性希ガスの放出とその検知

大気圏で大規模な核実験が行われた場合には、 ^{85}Kr や ^{133}Xe （半減期 5.25 日）などが放出され、観測データに濃度の上昇が見られることがわかっている。気象研究所でも ^{133}Xe の濃

度上昇を地下核実験後に検知したことがある⁴⁾。1996年国連総会において包括的核実験禁止条約(CTBT)が採択され、核実験を国際的に監視する機関とその方法が整備されつつある。監視項目のひとつに大気放射能があり、放射性Xeが対象になっている。このため、自動観測装置の開発が各国で行われている。⁸⁵Krは対象には含まれていないが、冷戦下では核兵器用のPuの製造量を知る上でそのモニタリングは重要であった。最近では気象研究所の観測データを元にして東海村の再処理工場でのPu製造量との関係を解析することで、どの程度までPu製造量の検知が可能か知ろうとする試みなどがある。特に北朝鮮による核開発、核実験に絡んで、放射性希ガス観測の重要性は増している。ただし、⁸⁵Krはバックグラウンド濃度がすでにかかなり高くなっており、軍事目的の核燃料再処理の検知を狙うには、相当な困難があると思われる。

4) 連続モニタリング手法の確立

気象研究所で確立した希ガス分析法を標準化することにより、他機関が測定を行う際の指針作成に寄与できると考えた。すでに希ガス分析は日本分析センターへ技術移転が行われ、昨今の北朝鮮の地下核実験の際にはその活躍も報道された。複数地点での放射線のバックグラウンド調査が実施されており、一般公衆の放射線防護への寄与のみならず、核不拡散へ寄与している。

5) 大気電気への影響

⁸⁵Krのような放射性物質が大気中に増加すると、大気電導度の変動を引き起こすことが考えられる。実際、ドイツの再処理施設近傍での観測では、高濃度の⁸⁵Krの変動と大気電導度の変動に明確な相関があることがわかっている。ただし、一般環境下では、地表付近での空間 γ 線線量率の変動からわかるように、²²²Rn及びその壊変生成物からの放射線の方が重要である。

3. ⁸⁵Krのモニタリングの方法、BfS-IAR方式の原理

気象研究所では、ドイツで開発されたBfS-IAR方式に基づくKr分析装置の開発に取り組んできた^{1,2)}。開発した装置の概要を図7に示す。その特徴は、活性炭を使用した減圧濃縮捕集、ガスクロマトグラフによる分離・精製、引き続いてのガスフローGM管による放射能測定のみ組み合わせにある。

1) Kr分析用試料採取

活性炭を充填した金属製吸着容器(長さ63cm×直径6cm)を、液体N₂(77K)で冷却し、ポンプを用いて空気を通しKrを吸着させる。容器内部は減圧となるため、O₂、N₂は凝結せず、効率よくKrを活性炭上に吸着することができる。毎分1ℓの流量で運転し、1週間で約10m³の空気からKrを濃縮捕集する。捕集後、吸着容器を加熱し、Heを通じて吸着されていた気体(Krを含む)を、アルミ缶(1ℓ)に移しかえる。アルミ缶に捕集された試料の主成分は、CO₂であり、ついでO₂、N₂等である。Arはあまり捕集されない。捕集されたKrは、常温常圧で体積にして約2~6mlで、収率は20~60%となった。このアルミ缶は、軽量で輸送に適しているうえ、充填された試料は長期間保存することが可能である。

BfS-IAR方式は、操作が簡便で、かつ1週間の連続サンプリングが可能のため、一般環境モニタリングに適している。日本では短時間でのサンプリング方式による観測が行われてき

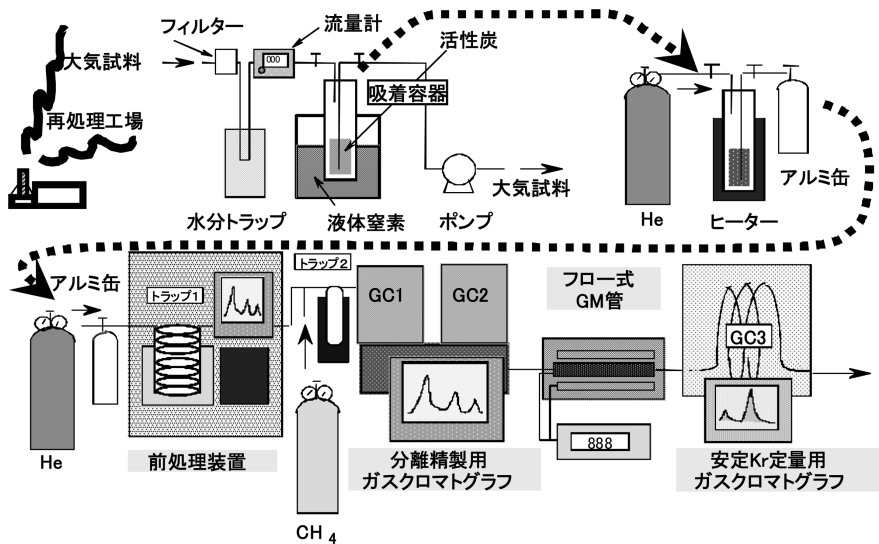


図7 気象研究所で開発した⁸⁵Kr分析装置の概要

たが、連続サンプリング方式は時間変動を正確に反映しており、より適切な観測法であろう。なお、この捕集法ではXeも捕集されることから、ドイツでは、適宜¹³³Xeの分析も実施している。

2) 分析装置の開発

⁸⁵Kr分析装置は、分析原理はBFS-IAR方式に基づいているものの、ドイツのものより複雑で、前処理装置-前処理管(活性炭約60ml)-濃縮管(活性炭約0.5ml)-2台のガスクロマトグラフ(GC1、2)-閉ループ、GM管-ガスクロマトグラフ(GC3)の構成となっている。

アルミ缶に採取した試料は、前処理装置において、水分を添加したアルカリ剤と過塩素酸マグネシウムで、それぞれCO₂と水分が除去される。その後、試料ガスは、ヘリウム(He)キャリアーガスを用いて、-90℃に冷却した前処理管に導入し、希ガスを活性炭に吸着させる。この状態でさらに、Heガスを数十分以上流すと、活性炭に吸着した気体のうち、O₂、N₂等の大部分がクロマト的に分離・パージされる。

O₂、N₂の除去を熱電導度検出器で確認後、前処理管を電気炉で加熱して、希ガス画分を気化させ、液体N₂で冷却した濃縮管に導入し、再び希ガス画分を活性炭に吸着させる。吸着後、キャリアーガスをHeからCH₄に変更する。CH₄はGM管の計測ガスとしても使用する。ヒーターで焼き出しを行い、活性炭に吸着した希ガス画分を気化させて、GC1及び2に送りKrの分離・精製を行う。

濃縮管からの試料は、GC1のモレキュラーシーブ(MS5A)を充填したメインカラムで、空気主成分+Krと水分、CO、N₂O、Xeに分離される。妨害となる²²²Rnは、この段階で分離される。続いて、GC2で活性炭カラムを用いて、残存するO₂、N₂からKrの分離を行う。

精製された Kr は、フロー式 GM 管を含む閉ループに導入される。気送ポンプで閉ループ内を攪拌し、CH₄ 中の Kr の濃度を均一にする。攪拌後、大気圧平衡とし、GM 管で放射線計測を行うとともに、GC3 で閉ループ内の安定 Kr 濃度を測定する。

BfS-IAR で値付けした標準ガスを使用し GM 管の計数効率を求めたところ、50 ～ 60% であった。また試料導入量(約 1 Bq から 40 Bq)と GM 管の計数率の関係は、ほぼ直線関係にある。一方、GC3 による Kr 濃度の繰り返し分析精度は 0.5% 以下で、分析に必要な精度を達成することができた。

GM 管計測より求めた放射能と閉ループ内の Kr 濃度から比放射能を求め、さらに、それに標準大気中の Kr 濃度 (1.14 ppm) を乗じて、大気中の ⁸⁵Kr の放射能濃度を求めた。

4. つくばでの ⁸⁵Kr および ¹³³Xe の濃度観測について

図 8 に気象研究所において観測した ⁸⁵Kr 濃度の変動を示す¹⁾。図中の 1995 ～ 1997 年及び 2000 年以降にみられる複数のピークは、つくば市から約 60 km 北東の東海村の再処理施設から放出された ⁸⁵Kr の影響である。1997 ～ 1999 年の期間、同施設は附属施設の事故により操業を休止した。そのため、この期間に観測された ⁸⁵Kr 濃度は、北半球中緯度でのバックグラウンドを示す。また、1999 年 9 月の JCO 臨界事故の影響は ⁸⁵Kr については特段に観測されなかった⁴⁾。核分裂を起こした ²³⁵U の量がわずか 1 mg と小さく、放出量がつくば市で濃度上昇をもたらすほどのものではなかった為である。

図 9 は、図 8 のバックグラウンド値のみを描いたもので、⁸⁵Kr 濃度の増加傾向が明瞭に確認できる¹⁾。また、濃度の季節変動が観測されており、夏低く、冬に高い傾向にある(振幅として 0.2 Bq m⁻³ 程度)。⁸⁵Kr は北半球高緯度に放出源が分布することにより、南北に濃度の勾配をもつ。関東地方は、夏には海洋性、冬には大陸性気塊の影響をうけるため、この南北の濃度勾配を反映していると解釈できる。観測期間の空気塊(気団)のやってきた方向を後方流跡線解析で求め、各方向に点数をつけて図にすると図 10 のようになって、つくばでの

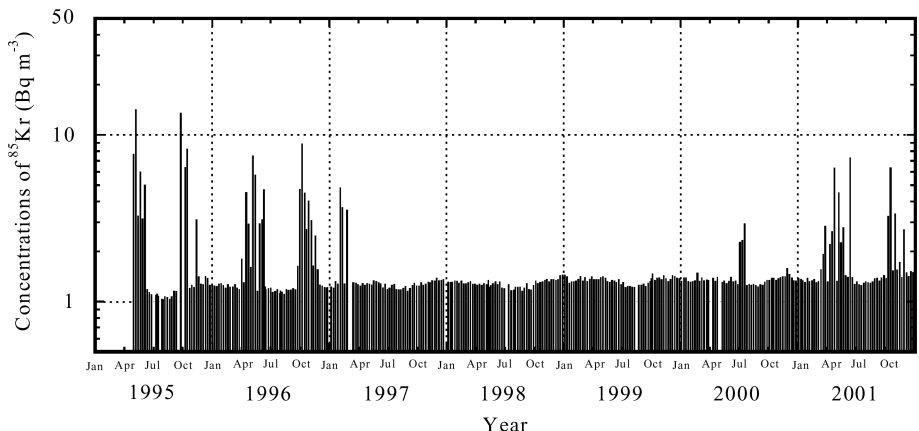


図 8 気象研究所で観測された ⁸⁵Kr 濃度の変動¹⁾

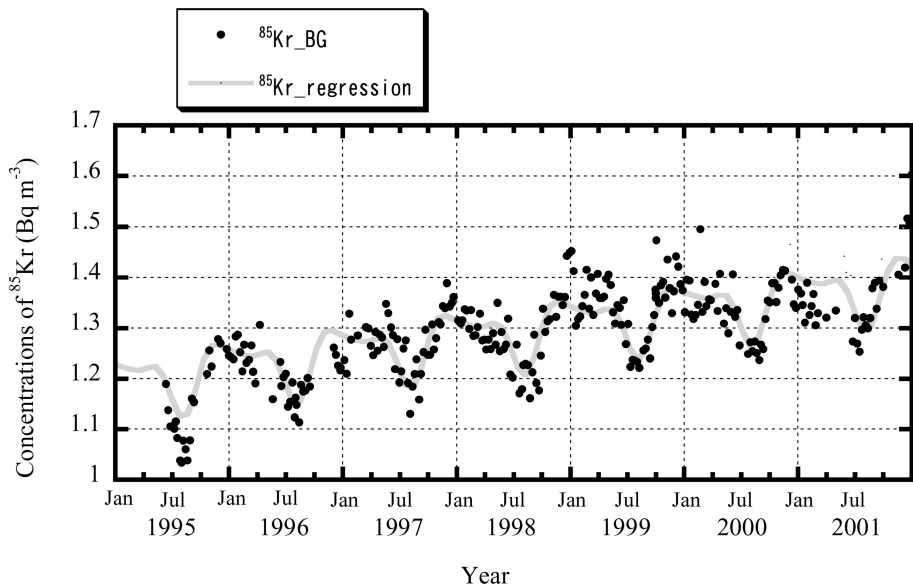


図9 気象研究所で観測されたバックグラウンド ^{85}Kr 濃度の変動：観測値が点で、回帰線は三角関数と直線との組み合わせによる¹⁾

^{85}Kr のバックグラウンド濃度の変動は空気塊の由来の違いに基づくことが示された¹⁾。

図 11 に示すつくば市の大気に含まれる ^{133}Xe の経時変化 (BfS-IAR による分析)⁴⁾ は、日本での ^{133}Xe のバックグラウンド変動を示していると思われる。特筆すべき点として、1999 年 9 月の JCO 臨界事故による影響が観測されなかったということがある。事故により放出された放射性 Xe は極めて半減期が短い ^{133}Xe 以外のものが主体だったことが主な理由だろう。なお、1996 年に明白な濃度上昇が見られたのは、中国最後の地下核実験の影響を受けたものと考えられる。ところで、2006 年 10 月に北朝鮮は最初の地下核実験を行ったと宣言したが、その放射能的な証拠は、筆者の知る範囲ではカナダでの ^{133}Xe の検出の報告以外にはない⁵⁾。この報告では、 ^{133}Xe の濃度上昇をモデルによるプルーム輸送の再現と併せて検証を試みているが、上記の中国核実験での報告に比べると明白さに欠けるように感じられる。 ^{133}Xe のバックグラウンドと比較して、有意な差異が必要である。その後、2009 年 5 月末に実施された北朝鮮の地下核実験 (第 2 回) については爆発威力が大きいと、 ^{133}Xe の検出が期待されたが、そうした報告や報道は 2009 年 7 月初旬の時点でもない。非常に不思議なことだと思っているが、謎だというのは筆者の考え過ぎであろうか。

5. 今後の展望

放射性希ガス分析は、CTBT の遵守措置の一環としての監視技術として、自動化が大きく進められた。我が国では測定局を設けてはいるものの、残念ながら、独自の装置開発は行われなかった。そのため、諸外国の測定技術に依存する部分が多い。今後、こうした遅れを

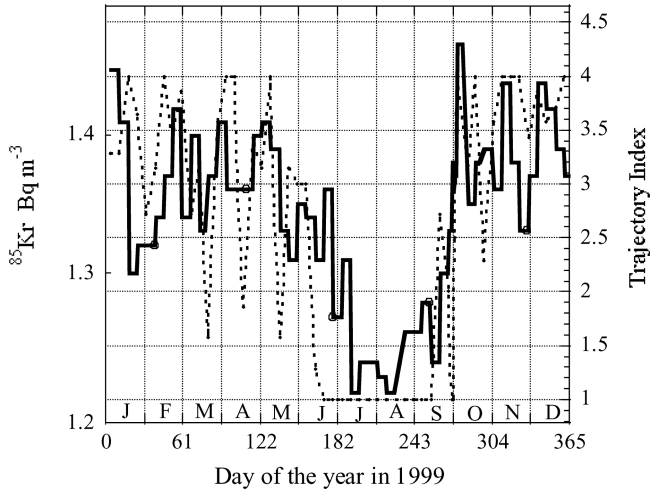


図10 バックグラウンド ^{85}Kr 濃度(実線:左軸)と空気塊の後方流跡線による由来領域別得点化(点線:右軸;つくばを中心に4象限に分け、北西象限:4点、北東象限:4点、南西および南東象限:1点とした)との比較。両者の変動傾向はよく一致している¹⁾

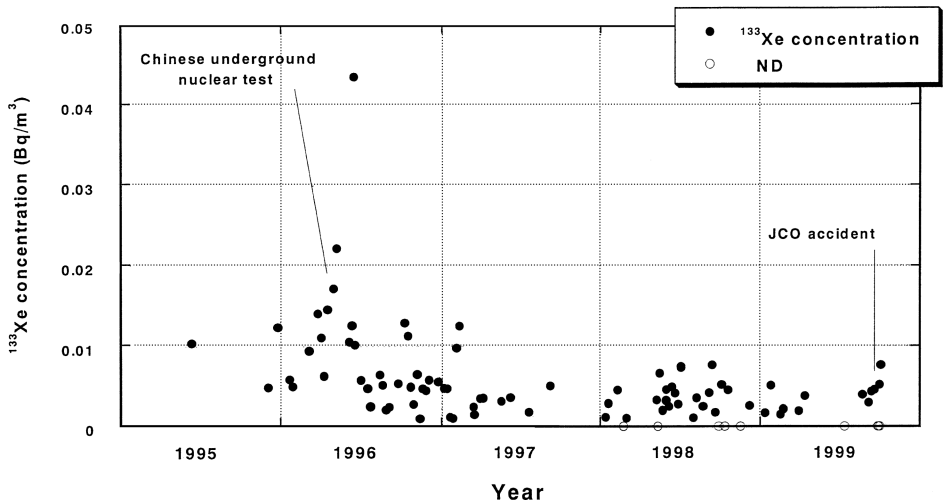


図11 気象研究所で1995～1999年の期間に観測された ^{133}Xe 濃度⁴⁾

取り戻して、時間分解能の高い自動化放射性希ガス測定機器を独自に開発することが望まれる。高時間分解能での観測が行えれば、他の温室効果ガスや反応性ガス、エアロゾルなどの観測との比較が一層容易になり、大気トレーサーとしての価値も高まる。また、国内の施設からの放出プルームの監視に貢献できるだけでなく、諸外国からのプルームの長距離輸送の監視にも貢献できる。国内数地点で自動観測を行い、ネットワークを組むことも可能となるであろう。

6. 参考文献

- 1) M. Hirota et al., J. Radiat. Res., 45, 405-413 (2004).
- 2) Y. Igarashi et al., J. Environ. Monit., 3, 688-696 (2001).
- 3) 青山ら, 気象研究所技術報告第 54 号 (2009).
- 4) Y. Igarashi et al., J. Environ. Radioact., 50, 107 (2000).
- 5) P. R. J. Saey et al., Geophys. Res. Lett., 34, L20802, doi:10.1029/2007GL030611 (2007).

II - 4 長寿命核種 ^{129}I の分析と環境動態

村松 康行

1. はじめに

ヨウ素の同位体は 20 数種知られているが、安定同位体は ^{127}I のみで残りは放射性同位体である。そのうち半減期が最も長いのは ^{129}I (1570 万年) である。この核種は自然界にはほんの僅かしか存在しないが、核実験や原子力施設（特に使用済核燃料再処理施設）の稼働に伴い環境中に放出されている。 ^{129}I は長い半減期を持つことと土壌や生物などに取り込まれる傾向があるため、環境への蓄積が懸念されている。ヨウ素は人や動物にとって必須元素であり甲状腺の機能に重要な役割を果たしている。その為、放射性ヨウ素が一旦体内に入ると甲状腺に濃縮し被ばくに繋がる。そのようなことから、 ^{129}I は環境安全評価上重要な核種と見なされている。国連科学委員会報告書 (UNSCEAR-2000) でも ^{129}I のグローバルな環境評価の重要性が指摘されている。

ここでは、まず、環境中での濃度を把握するための分析法を述べ、次に、環境中における濃度や挙動について解説する。また、ヨウ素は地球化学的にも興味を持たれており、天然起源の ^{129}I を用いた千葉県で産出する鹹水（食塩を多量に含み、またヨウ素を高濃度に含む）の年代測定法についても紹介する。

2. ^{129}I の生成

^{129}I は、超新星の爆発のときに合成され初期の太陽系にも存在していたと考えられている。その後壊変してしまい消滅放射性核種となったが、その痕跡は Xe の同位体の異常として現れている。つまり、 ^{129}I の壊変で生じた ^{129}Xe が加わり Xe 同位体に占める ^{129}Xe の割合が多くなっている。（この Xe の同位体異常を利用して、元素の合成から地球や隕石ができるまでの時間が推定されている。）

^{129}I は、自然界においては、堆積物や岩石中に含まれる U や Th の自発核分裂及び大気中の Xe と宇宙線との核反応などにより少量ではあるが生成されている。生成された ^{129}I は最終的に海洋に入ると考えられる。海洋では流入量と放射壊変による減少量のバランスがとれており、海洋における安定ヨウ素 (^{127}I) との比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) は 1.5×10^{-12} 程度であったと推定されている。一方、核実験や原子力施設（特に再処理施設）から人工的に生成した ^{129}I の一部が環境中に放出されたため、現在では ^{129}I の環境レベルは上昇している。そのため、海洋の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比も天然起源の値より高くなっている。表 4 に ^{129}I の自然および人為起源と放出量を示す¹⁾。

3. ^{129}I の分析法

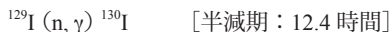
環境中の ^{129}I は微量であり、放出される β 線のエネルギーは低く放射能を直接測定することは難しい。ここでは、 ^{129}I を測定する方法として通常用いられている放射化分析法 (NAA)²⁾ と加速器質量分析法 (AMS)³⁾ について簡単に解説する。

表4 自然および人為起源の¹²⁹Iのインベントリーと放出量¹⁾

放出源	インベントリー 又は放出量 (kg)	環境試料中の ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I比
自然界	250	~ 1 × 10 ⁻¹²
核実験	57	1 × 10 ⁻¹¹ - 1 × 10 ⁻⁹
チェルノブイリ事故	1.3 - 6	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶ (汚染地域)
ヨーロッパの再処理施設 からの海洋放出	5200	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶ (北海および周辺海域)
ヨーロッパの再処理施設 からの大気放出	440	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶ (西ヨーロッパの雨水、河川、湖沼水) 10 ⁻⁶ - 10 ⁻³ (施設周辺の土壌や植物)
米国 Hanford 再処理施設 からの大気放出	275	10 ⁻⁶ - 10 ⁻³ (施設周辺の大気)

注：ヨーロッパの再処理施設からの放出量は2007年までの値である。

放射化分析法では、まず試料からヨウ素を化学分離する。土壌などの固体試料の場合は以下の方法でヨウ素の分画を分離精製する方法がとられている。つまり、石英管中に試料を入れ酸素気流下で加熱し、揮発してきたヨウ素をアルカリ性のトラップ溶液で捕集する。トラップ溶液中のヨウ素の化学形をI⁻に調整して、四塩化炭素が入った分液ロート中に移す。溶液を酸性にした後、亜硝酸ナトリウム溶液を加え、ヨウ素を酸化しI₂として有機溶媒中に抽出する。次に、別の分液ロートにI₂を含んだ有機溶媒を移し、今度は少量の亜硫酸ナトリウム溶液を加え、ヨウ素をI⁻に還元し水溶液中に逆抽出する。この操作により、共存元素からヨウ素を分離することができる。水溶液を濃縮し石英のアンブルに封入した後、それを研究用原子炉に入れ熱中性子を照射する。分析に利用する反応は、以下の通りである。



混入している微量の不純物（特に、ナトリウム、カリウム、臭素など）も放射化され、様々な放射性核種が生ずるので、照射後それらを除く必要がある。その化学分離操作として溶媒抽出法が通常用いられる。最終的には、ヨウ化パラジウムの沈殿をつくり、Ge半導体検出器を用いてγ線を測定する。検出限界値は、¹²⁹I/¹²⁷I比（質量比）として通常10⁻⁹程度である。

加速器質量分析法に用いる測定用試料の調製法は放射化分析法の前処理法の前半と同様である。つまり、試料からヨウ素を化学分離した後、溶媒抽出法により不純物を除き、ヨウ素をI⁻として水溶液中に精製する。それに硝酸銀溶液を加えAgIの沈殿を作成する。乾燥させた後、ニオブ粉末と混ぜ、それをターゲットとしイオン源にセットする。セシウムスパッターおよび前段加速により、ヨウ素の負イオンを引き出す。入射電磁石にて、質量数129のイオンを選別し、加速器（タンデム加速器）へと導く。タンデム加速器では、まず負イオンとしてターミナル部まで加速される。ここで荷電変換装置によって正の多価イオンとなり、加速器出口へ向かってさらに加速される。加速された多価のヨウ素イオンのうち、目的の価

数のイオンを分析電磁石で選別する。 ^{129}I のAMS測定の場合、 ^{127}I が最大の妨害イオンである。これを分けるため、後段でエネルギー分析を行い、ガスカウンターや飛行時間型（TOF）検出器により検出する。一方、入射電磁石の部分に、逐次入射または同時入射技術により、短い時間だけ ^{127}I を加速器に通し、分析電磁石の後にオフセットして取り付けられているファラデーカップにより ^{127}I を定量する。検出限界値は、装置によっても異なるが、適切な条件を整えることにより $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として 10^{-14} 程度まで下げることが可能である。

4. ^{129}I の環境中におけるレベル^{2,3)}

環境試料中での ^{129}I の濃度は一般に低く分析が難しいのでデータはあまり多くない。ここでは筆者等が測定した環境試料の分析結果を紹介する。（なお、再処理施設周辺に関してはモニタリング対象核種となっており数は多くないが土壌などに関してはデータが公表されている。）

^{129}I の濃度は、森林土（松林や杉林の土壌）で高い傾向にあり、水田と畑土では同程度であった。森林土が高いのは、森林のフィルター効果のため、大気中に放出された ^{129}I が樹冠に沈着し、それが雨水で洗い流されたり、また落葉することにより森林土壌に加わり、濃度が空地の土よりも高くなったと考える。松葉でも採取時期や場所によっては土壌と同程度の濃度を示す試料もあった。これら環境試料中の ^{129}I の起源は、大気圏核実験により放出されたものと、再処理施設のスタックから放出されたものの2つが主である。東海村及びその周辺で採取した表層土壌中のいちばん高い ^{129}I 濃度は、約 0.18 Bq kg^{-1} （乾土）である。この値は他の地域の濃度よりも高いが、 ^{137}Cs の我が国の表層土壌の一般的な値（数 10 Bq kg^{-1} ）に比べて非常に小さい。図12に東海村及びその周辺で採取した環境試料（合計約50試料）中の筆者らが分析した $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比をまとめる。松葉と降水で $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は特に高い傾向にあった。それは、 ^{129}I は大気中に放出されるが、そこでの安定ヨウ素（ ^{127}I ）の濃度が低いいため $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は高くなる。一方、土壌など安定ヨウ素濃度が高い試料では、 ^{129}I の濃度がある程度高くても $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は低くなる。

東海村の土壌中における ^{129}I 及び ^{127}I の深度分布を見ると、 ^{127}I は深さによる差があまりないが、 ^{129}I は表層土壌（特に $0\sim 5 \text{ cm}$ ）に多くが保持されている。このことからヨウ素は土壌に蓄積し易いことがわかる²⁾。

海藻中の ^{129}I が全て海水から供給されると考えると、海藻の種類に関係なく $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比はほぼ同じであろう。また、海水中の ^{127}I 濃度は約 50 ppb であり、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は 10^{-10} 以下と推定される。しかし、分析結果から、海藻の種類により大きな差があることが分かった。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が高い傾向にあったのはフノリであり、次にヒジキであった。ワカメではNAA法の検出限界以下（ $<10^{-9}$ ）であった。フノリとヒジキは海岸の岩場の潮間帯に生育する。つまり、引き潮の時には長時間大気にさらされている。特に、フノリは潮間帯の上部に生育するため大気との接触時間は長い。これらのことから考えると、潮間帯に生育する海藻については、海洋からだけでなくガス状放射性ヨウ素の大気からの直接沈着経路も無視できないであろう。

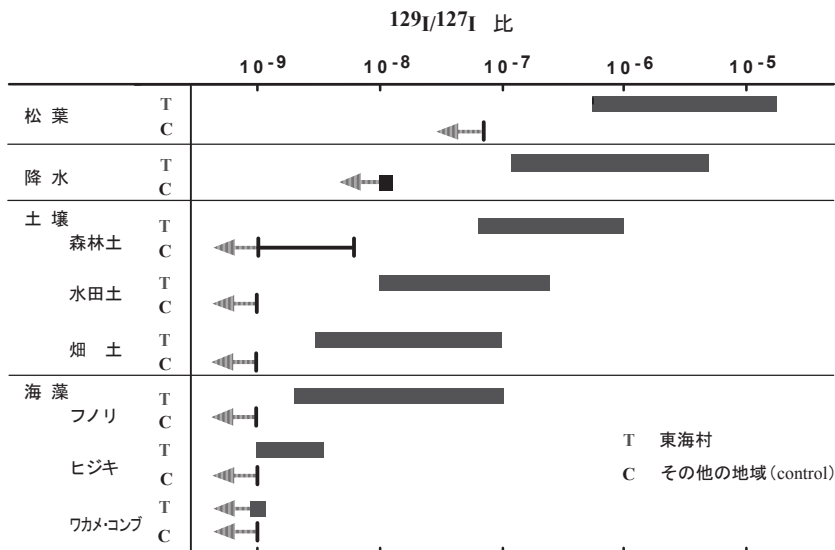


図 12 東海村 (T) とその他の地域 (C) における各種試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比²⁾

5. ヨウ素の環境中における挙動

5.1 土壌—植物—大気系でのヨウ素の挙動⁴⁾

土壌中のヨウ素濃度が高いことは以前から知られている。日本各地で採取した種々の土壌を分析したところ特に黒ボク土（畑地や森林）中のヨウ素濃度が平均で約 30 ppm と高いことがわかった。この値は、黒ボク土の母材である玄武岩や安山岩中のヨウ素濃度 (<10 ~ 30 ppb 程度) と比べ千倍以上ヨウ素が濃縮したことになる。それでは土壌中のヨウ素はどこからきたかということ、海洋から揮発したヨウ素が雨水などに取り込まれ土壌に加わったと考えられる。土壌はヨウ素に対する吸着力が大きいので、土壌中のヨウ素濃度は高くなるといえる。土壌—溶液分配係数 (Kd) をバッチ実験法により調べた結果、畑土（黒ボク土）は、 Γ 及び IO_3^- 共に Kd 値が最高で約 7000 と特に高く、ヨウ素に対する吸着力が大きいことがわかった。

次に水田土壌のヨウ素濃度であるが、隣接する畑地や森林土壌に比べ低い。同じ黒ボク土でも水田で採取したものはヨウ素濃度が畑土壌の 10 分の 1 以下である。その原因は次のように説明できる。湛水状態で稲を植えることで微生物の根圏域の活動が盛んになり、土壌の還元状態が発達する。酸化還元電位が低い状態ではヨウ素の土壌への吸着は低下する。その結果、土壌にもともと吸着していたヨウ素は溶出し、水田土壌中のヨウ素濃度が下がる。栽培期間中の水田土壌からのヨウ素の溶脱と酸化還元電位 (Eh) との関係を図 13 に示す。

土壌に添加した放射性ヨウ素が植物を通じて大気中に揮散することが認められた。土壌に添加した化学形は無機形 (Γ) であったが、揮散した形態は主として CH_3I (ヨウ化メチル) であることが明らかになった。また、湛水状態で栽培した水稻からの揮散のほうが畑状態で栽培したオート麦に比べ 1 桁以上高かった。揮散量は開花期の少し前が特に高い傾向にあった。また、無作付の土壌からの揮散も認められたが、植物を植えたほうが顕著に高いことが

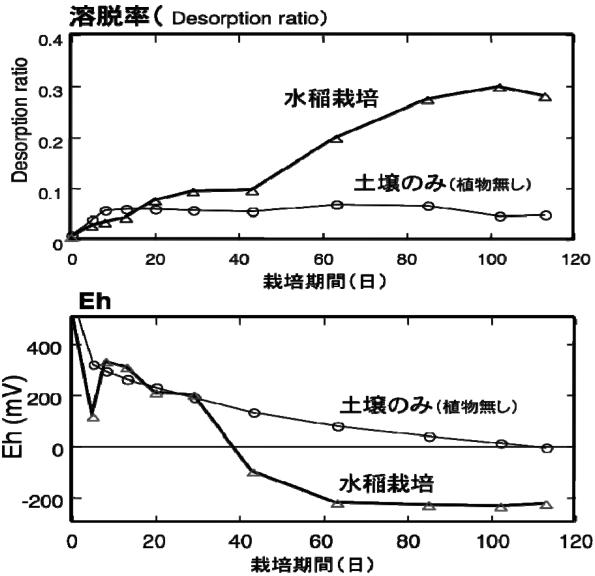


図 13 湛水した土壌からのヨウ素の溶脱と酸化還元との関係⁴⁾

わかった。CH₃Iの水田における生成過程は次の様に考える。稲を湛水状態で栽培すると土壌中の還元状態が発達する。また、稲の成長に伴い根圏域の微生物の活動も活発になり、土壌中の酸化還元電位 (Eh) は更に低下する。そのような状態では、土壌に吸着していたヨウ素が溶け出す。それが土壌微生物の作用により CH₃Iに変換されたと考える。生じた CH₃Iは、水稻の根で吸収され茎を通じて大気中に出て行く経路と、田面水を經由し大気中へ揮散する経路が考えられる。揮散経路は水田や湿地帯における放射性ヨウ素の移行を解析・評価する上で重要である。

5.2 環境中でのヨウ素の化学形態に及ぼす微生物の影響⁵⁾

上で述べたようにヨウ素の化学形態の変化においては微生物が大きく関係していると思われる。微生物は土壌や海洋堆積物をはじめ地球環境に広く分布しており、特に細菌 (バクテリア) は種類も多様でバイオマスも大きい。そのため、ヨウ素の循環においても重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、放射性ヨウ素 (¹²⁵I) をトレーサとした実験や GC-MS 測定を用い、ヨウ素の化学形態変化に及ぼす微生物の影響を調べた。多くの細菌が好んでエネルギー源とするグルコースを土壌に添加すると、いくつかのサンプルでヨウ化メチルの生成量が飛躍的に上昇した。また、土壌をオートクレーブで滅菌するかバクテリアの活性阻害剤を加えるとヨウ化メチルの生産が止まった。これらの結果から、細菌がヨウ化メチルの生成に関与していることがわかった。また、種々の細菌を用い培養実験を行った結果、ヨウ化物イオン (I⁻) からヨウ化メチルを生成する細菌が見出された。そしてヨウ素をメチル化する細菌は土壌や海水などに広く分布していることがわかった。また、ヨウ化物イオン

(-1 価) から 0 価の分子状ヨウ素 (I_2) へと酸化する細菌が鹹水の中から見つかった。この細菌は、従属栄養細菌で、遺伝子解析に基づく系統解析の結果、大きく 2 つのグループに分類された。興味深いことに、このようなヨウ素酸化細菌は海水や陸圏土壌などからは単離できなかったが、天然ガス鹹水からは高い頻度で単離することができた。これらの細菌の幾つかはジヨウドメタンも生成することがわかった。また、ヨウ素酸イオンをヨウ化物イオンに還元する細菌も見つかった。更に、ヨウ素を高濃度に濃縮する細菌が海底土から見つかった。ヨウ素を様々な化学形に変化させる細菌がいることは注目に値する。何のためにこのような作用を持っているのか？ エネルギー代謝や細菌の生理作用に何らかの関係があるのか？ などは興味深い点である。また、ヨウ素の地球化学的循環を理解する上でも微生物の活動が重要な意味を持っていると考えられる。

6. ^{129}I を用いた年代測定法⁶⁾

次に、 ^{129}I を用いた年代測定法について簡単に述べる。上述したように、核実験等により人工的に ^{129}I が放出される以前の海水中における $^{129}I/^{127}I$ 比は 1500×10^{-15} であったと推定される。そのため、海水から堆積物に移行する（又は堆積物中に閉じこめられる）と、新しい ^{129}I が供給されず、図 14 に示したように $^{129}I/^{127}I$ 比は半減期に従い減少する（つまり、1570 万年経過すると半分になる）。そこで、試料中の $^{129}I/^{127}I$ 比を正確に測ることにより、堆積物のヨウ素年代が推定できる。（但し、地層中のウラン濃度が高いと自発核分裂で出てくる ^{129}I の補正が必要であるが、通常その効果はそれほど大きくない。また、核実験寄与の ^{129}I で汚染された堆積物表層試料では年代測定は難しい。）

応用例として千葉県で産出する鹹水に含まれる $^{129}I/^{127}I$ 比を加速器質量分析法 (AMS) により正確に測定し、その値より鹹水のヨウ素年代を求めた結果を表 5 に紹介する。 $^{129}I/^{127}I$ 比

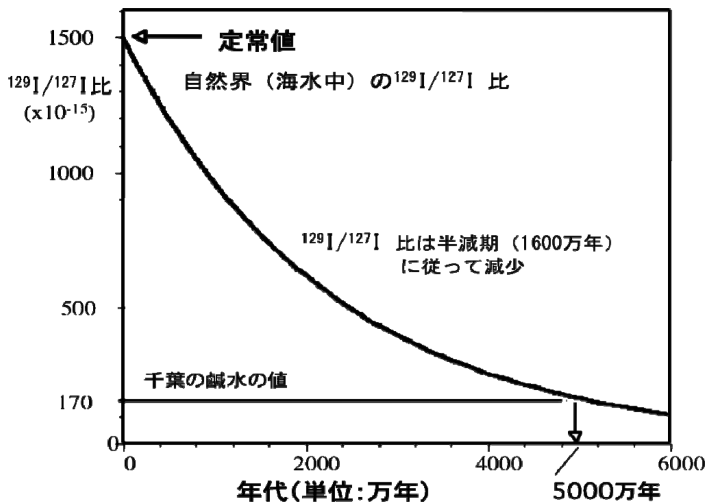


図 14 $^{129}I/^{127}I$ 比を用いた年代測定法

表5 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定結果とそれから計算して得られた年代⁶⁾

試料名	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ($\times 10^{-15}$)	年代 (百万年)
<u>茂原市周辺</u>		
茂原	170 \pm 25	49.5
夷隅	174 \pm 13	49.0
夷隅	177 \pm 12	48.6
夷隅	188 \pm 13	47.2
長南	176 \pm 25	48.7
睦沢	168 \pm 16	49.8
大多喜	153 \pm 17	51.9
平均	173 \pm 11	

注：年代は自然界における $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の定常値 ($1500 (\times 10^{-15})$) を基準に、各試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定値から計算で求めた。

は測定した 10 試料の平均で 173×10^{-15} であった (範囲：153 – 188 ($\times 10^{-15}$))。この値から計算した鹹水中のヨウ素の年代は 4900 万年 (誤差を考慮すると約 5000 万年) であった。この値は上総層群でヨウ素が産出する地層 (100–200 万年) に比べはるかに古い年代である。このことは、ヨウ素は、その堆積物に起源を持つのではなく、他から移動してきたことを意味する。そこで、海底堆積物中に濃縮したヨウ素がプレートの沈み込み時に放出されたと考えると、約 5000 万年前という古い年代が説明できる。なお、この年代は長期間にわたり海水から海底に堆積したヨウ素の平均的な年代を表していると考ええる。

図 15 にヨウ素の海洋底への蓄積と、沈み込み帯の前弧域におけるヨウ素のリサイクルについての考えをまとめる。まず、海水中のヨウ素が藻類やプランクトンに取り込まれ海底に堆積する。堆積物中のヨウ素の含有量は時間と共に増えていく。(ヨウ素は堆積物中で還元状態のとき動きやすく、酸化状態のとき固定されやすいので、堆積物中の上部の濃度が高くなる。) 沈み込み帯の前弧域において堆積物から間隙水が絞り出されるが、ヨウ素はそれと一緒に溶け出すと推定される。一部は冷湧水などとして海水に直接戻るが、一部は地層に注入されるであろう。そして、それが千葉の上総層群中に見られる高濃度のヨウ素を含んだ鹹水の起源になったと考える。千葉以外にも、東京、静岡、宮崎、沖縄など日本列島の太平洋側でもヨウ素濃度が比較的高い鹹水が産出する。また、ニュージーランドや中米の沈み込み帯においてもヨウ素濃度の高い鹹水が出る事が最近知られるようになった。それらもヨウ素の地球化学的循環 (特に前弧域での) を考える上で重要なヒントになるであろう。また、高ヨウ素濃度を有する鹹水の多くがメタンガスを伴っていることは興味深い。メタンハイドレートが存在する海底堆積物の間隙水中のヨウ素濃度も高いこともわかってきた。ヨウ素の起源を調べることはメタンの成因を探る上でも重要と思われる。

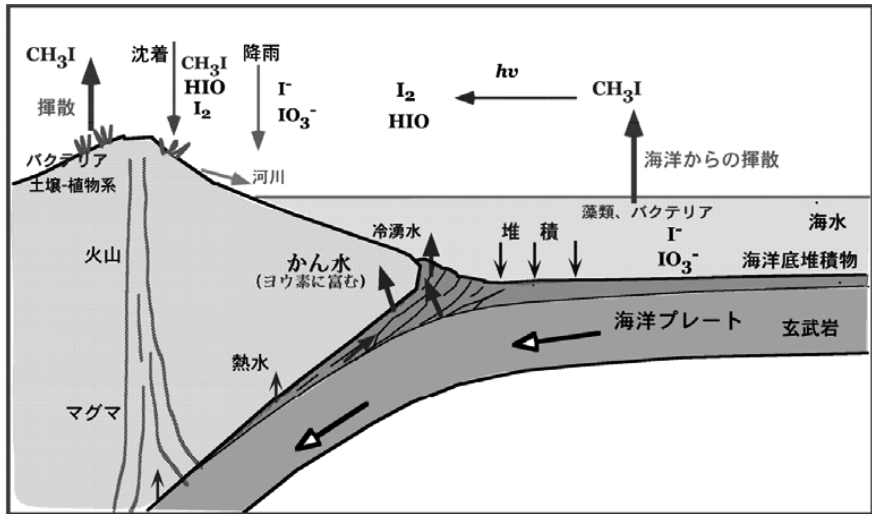


図 15 環境におけるヨウ素のサイクル

7. 今後の展望

^{129}I の研究は今後2つの視点から興味が持たれていくと考える。1つ目は、六ヶ所村の再処理に関連して、環境中に放出される ^{129}I の分布と挙動についてである。モニタリングを行い、土壌への蓄積量の把握と、土壌から植物、土壌から地下水への移行を解明する必要がある。また、海洋に移行した ^{129}I が海水中をどのように広がっていくかについても調べることが大切である。

2つ目は、自然界におけるヨウ素の挙動を調べるトレーサーとして $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を用いることは重要である。我が国においてはヨウ素に富んだ鹹水が様々なところで産出しており、それらはメタンや石油に伴っていることが多い。炭素の循環との関係でヨウ素を調べることは興味深い。

8. 参考文献

- 1) X. Hou et al., Anal. Chimica Acta 632, 181-196 (2009).
- 2) Y. Muramatsu, and Y. Ohmomo, Sci. Total Environ., 48, 33-43 (1986).
- 3) H. Matsuzaki, et al., Nucl. Instr. Methods in Physics Research Section B 259, 721-726 (2007).
- 4) Y. Muramatsu et al., Water, Air and Soil Pollution 86, 359-371 (1996).
- 5) S. Amachi et al., Environ. Sci. Technol., 37, 3885-3890 (2003).
- 6) Y. Muramatsu et al., Earth Planet. Sci. Lett., 192, 583-593 (2001).

II - 5 同位体比が示すプルトニウムの海洋における環境動態

山田 正俊

1. はじめに

環境中に放出されたプルトニウムの主要な起源は、大気圏核実験によるフォールアウトである。原子放射線の影響に関する国連科学委員会の報告書（UNSCEAR2000）によると、大気圏核実験は1945年から1980年まで、543回（米国、197回；旧ソ連、219回；仏国、45回；英国、21回；中国、22回）行われた。核実験によるグローバルフォールアウトにより、²³⁹⁺²⁴⁰Puが地球上に10.9 PBq (10^{15} Bq) 放出され、そのうち6.6 PBq (²³⁹Pu = 4.0 PBq; ²⁴⁰Pu = 2.6 PBq) が海洋に入ったと見積もられている。また、米国が1946年から1958年までマーシャル諸島ビキニやエネウェタック環礁等で行った水爆実験による局地的フォールアウト起源も含めると、太平洋に²³⁹⁺²⁴⁰Puが8.6 PBq存在すると見積もられる。このように、太平洋、特に北太平洋におけるプルトニウムの主要な起源は、グローバルフォールアウトとビキニ起源の局地的フォールアウトの二つである。大気圏核実験以外では、量的に少ないが、衛星打ち上げ失敗によるものもある。630 TBqの²³⁸Pu燃料電池を搭載した米国の衛星（SNAP-9A）が打ち上げに失敗し、大気圏に再突入し、西インド洋上空で完全に燃え尽き、²³⁸Puがインド洋を中心に広く環境中に拡散した。

海洋環境中にプルトニウム同位体が放出されてから60年以上が経過しているが、未だ定常状態には達していない。そのため、海水柱中での濃度やインベントリーも時間とともに変化している。そこで、海水中でのプルトニウム濃度の鉛直分布のパターンおよび同位体比の時間変化を把握することにより、プルトニウムの海洋での循環過程や粒子によるスキヤベンジング過程を解明することが期待できる。また、海底堆積物中での濃度と同位体分布から、その中に記録された過去の情報を得ることができる。

2. ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位体比について

プルトニウムは原子番号94番の元素で、環境中に存在する主なプルトニウム同位体は、²³⁸Pu（半減期：87.7年）、²³⁹Pu (2.413×10^4 年)、²⁴⁰Pu (6.563×10^3 年)、²⁴¹Pu (14.36年)である。そのほとんどがアルファ放射体であるが、²⁴¹Puはベータ放射体である。核燃料として代表的な²³⁹Puは、原子炉燃料中で²³⁸Uの中性子捕獲による核反応によって生成する。さらに²³⁹Puに中性子が捕獲されることで²⁴⁰Puが生成する。

²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比は、原子炉のタイプ、核燃料の種類や燃焼時間、核兵器のタイプなどによって異なることが知られており、環境試料中の同位体比の測定からその起源を推定し、環境動態を解明することが期待できる。例えば、グローバルフォールアウト起源の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比は0.173～0.185、ビキニ水爆実験起源は0.30～0.36、南太平洋のムルロア環礁での核実験起源は0.035～0.05、長崎に投下された核爆弾は0.03前後である。

²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比の測定には、表面電離型質量分析装置（TIMS）や加速器質量分析装置（AMS）が用いられていたが、分析装置が高額であり、分析操作にかなりの経験が必要

なことから、データは限られていた。誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）が開発され、近年検出感度が飛躍的に向上し、小型で使いやすくなった。そこで、環境試料中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分析に ICP-MS が用いられるようになってきた。我々は、高感度に分析するための試料導入法の改良を行い、高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置（HR-ICP-MS）を用いて、プルトニウムについて 0.14 fg ml^{-1} という世界最高水準の検出限界を達成している。これにより、海水中のプルトニウム同位体の測定が可能となった。本稿では筆者らのデータを中心に、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の測定から得られた太平洋におけるプルトニウムの動態について紹介する。

3. 海水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分布

海水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の測定例は、極めて少ない。一例として、図 16 に西部北太平洋およびその縁辺海における表面水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の分布を示す^{1,2)}。グローバルフォールアウト起源の比である 0.18 に比べ、有意に高い 0.20 ~ 0.25 の同位体比であった。西部北太平洋だけでなく、南シナ海、スルー海、セレベス海などでも 0.18 より高い値が観測された。これは、マーシャル諸島ビキニ環礁等での水爆実験による局地的フォールアウト起源のプルトニウム (0.30 ~ 0.36 の比を持つ) が、北赤道海流によってフィリピンの東に運ばれ、さらに黒潮となりその一部がルソン海峡・ミンドロ海峡を越え流入したことによるのとイン

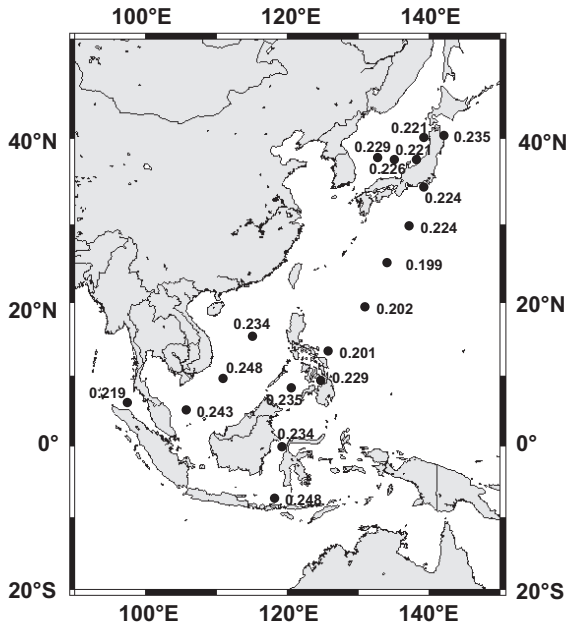


図 16 西部北太平洋およびその縁辺海における表面水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分布^{1,2)}

ドネシア通過流によってこれらの海域に運ばれていると考えられる¹⁾。また、日本海においてもグローバルフォールアウト比より高く、黒潮から枝分かれした対馬海流によって日本海北部までビキニ起源のプルトニウムが運ばれていると考えられる。なお、青森県の大型核燃料再処理施設本格稼働前のバックグラウンドの同位体比も、日本海と同様にグローバルフォールアウト比より高い0.23を示した²⁾。

海水中の²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度と²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比の鉛直分布の一例として、相模湾における結果を図17に示す³⁾。²³⁹⁺²⁴⁰Puの海水柱中での全蓄積量は41.1 Bq m⁻²で、グローバルフォールアウト量の42.2 Bq m⁻²とほぼ同じである。²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比の鉛直分布で特徴的なことは、表層から海底直上まで一定の値を示し、その平均は0.234 ± 0.004であった。相模湾には、黒潮・北太平洋中層水・太平洋深層水の3つの水塊が存在するが、フォールアウト後30～40年の時間が経過し、グローバルフォールアウトと局地的フォールアウトという起源の異なるプルトニウム同位体がこれらの水塊の中ですでに均一化していることになる。海水が表層から海底直上まで短時間に一気に混合したとは考えられないから、起源の異なるプルトニウム同位体が海洋表層で混合し、その後粒子によって鉛直輸送され、中・深層で再生したことによると考えられる。グローバルフォールアウト起源とビキニ核実験による局地的フォールアウト起源の2つのエンドメンバーの混合によるとして、それぞれの寄与率を求めると、海水柱中の全蓄積量の37%にあたる15.2 Bq m⁻²がビキニ起源であった。また、残りの25.9 Bq m⁻²がグローバルフォールアウト起源となり、これはグローバルフォールアウトの約60%に相当する³⁾。

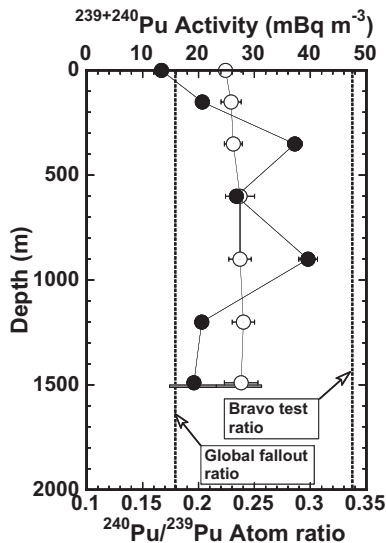


図17 相模湾における海水中の²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度(黒丸)と²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位体比(白丸)の鉛直分布³⁾点線は、グローバルフォールアウト比の0.18とビキニ核実験ブラボーの0.338を示す

南太平洋のムルロアおよびファンガタウファ環礁核実験場周辺海域における測定によると、ムルロア環礁から 22 km の地点で採取した海水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、表層 (0 - 100 m) で 0.07 ~ 0.10 と低く、その後 600 m まで増加し、600 - 1000 m では 0.15 ~ 0.16 とグローバルフォールアウト比に近くなる。その後、2300 m で 0.07 ~ 0.08 まで減少するという鉛直分布であった。フランスの核実験起源のプルトニウムが表層と深層に存在していることになる。また、ビキニ環礁周辺海域における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布によると、同位体比は表層で低く、かつグローバルフォールアウト比に近く、深さとともに増加し、深層でビキニ起源の比に近づく。ビキニ環礁周辺での核実験により放出された局地的フォールアウトによる粒子の物理的・化学的組成とグローバルフォールアウトによる組成が異なり、そのため海水中的の挙動も異なり、ビキニ起源のプルトニウムの方が沈降・除去されやすいためである。

4. 海底堆積物中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分布

海底に堆積した泥を調べることの利点は、その中に記録されている過去の歴史を知ることができることである。そこで、東シナ海、沖縄トラフ、日本海、オホーツク海、相模湾、銚子沖や釧路沖等の日本周辺海域からマルチプルコアラーを用いて採取した海底堆積物柱状試料 30 本について、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の測定を行った^{4,6)}。その結果、海域により $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比 (図 18) と全蓄積量が異なり、例えば、東シナ海と沖縄トラフにおける平均 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は $0.248 \pm 0.003 \sim 0.290 \pm 0.025$ と高い値を示した。また、堆積物柱中の全蓄積量は、東シナ海で $60.9 \pm 1.7 \sim >101 \pm 2 \text{ Bq m}^{-2}$ とグローバルフォールアウトによる量以上の $^{239+240}\text{Pu}$ が堆積しており、水深が 1000 m を超える沖縄トラフでも $32.5 \pm 1.4 \sim 47.2 \pm 1.2 \text{ Bq m}^{-2}$ と高い蓄積量であった。同位体比のデータから、ビキニ核実験起源の $^{239+240}\text{Pu}$ が 46 % ~ 67 % (平均 54 %) 含まれていることが明らかになった。同様に相模湾でも、平均 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は $0.231 \pm 0.011 \sim 0.256 \pm 0.012$ と高く、堆積している $^{239+240}\text{Pu}$ のうち、36 % ~ 51 % (平均 44 %) がビキニ核実験起源であった。また、同位体比が東シナ海や相模湾に比べて小さい北部日本海の堆積物ではビキニ起源の割合が約 20 %、オホーツク海で約 10 % であった。親潮海域である西部北太平洋 (釧路沖) は、グローバルフォールアウト起源のみが堆積していた。

相模湾から採取した海底堆積物では、特に 1950 年代に堆積したところに高い $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比が観測され、ビキニ核実験の汚染の跡が記録されていることを特定した (図 19)⁷⁾。日本各地の土壌中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比が 0.18 前後であることから、この 1950 年代の高い値はビキニ核実験からの直接のフォールアウトによるとは考えられず、ビキニ環礁付近から北赤道海流・黒潮によってプルトニウムが運ばれ、比較的速やかに堆積したものと推定される。海水および海底堆積物中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分析結果を総合的に解析し、日本周辺海域におけるプルトニウムの起源推定に $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比が有効であること、海洋におけるビキニ核実験起源のプルトニウムの移行に北赤道海流・黒潮・対馬海流などの海流が重要であることが明らかになった。

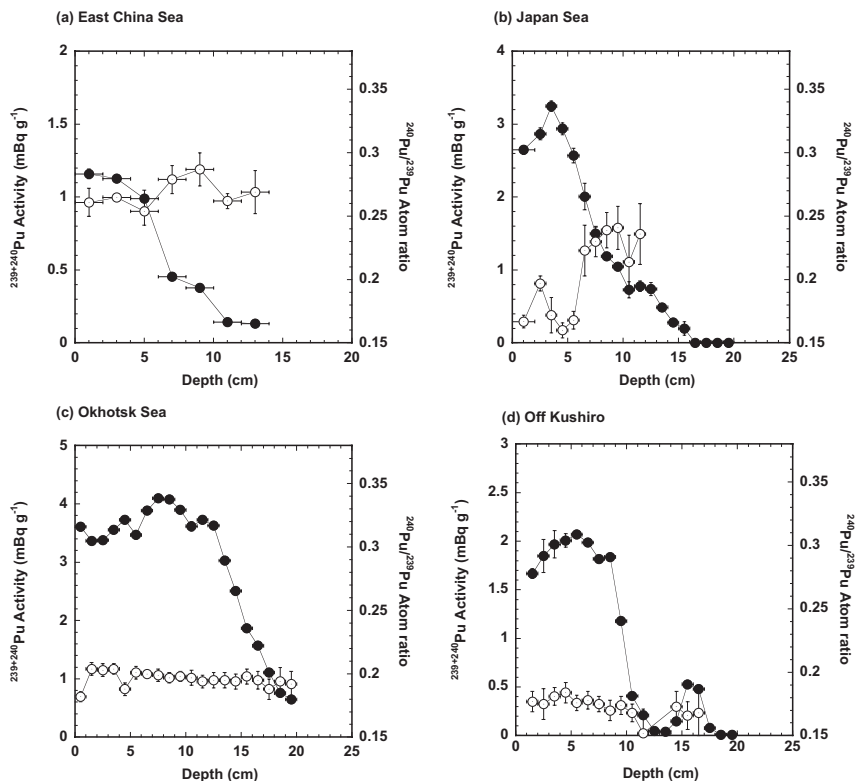


図 18 日本周辺海域における海底堆積物中の $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度 (黒丸) と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比 (白丸) の鉛直分布⁴⁻⁶⁾ a: 東シナ海 b: 日本海 c: オホーツク海 d: 釧路沖

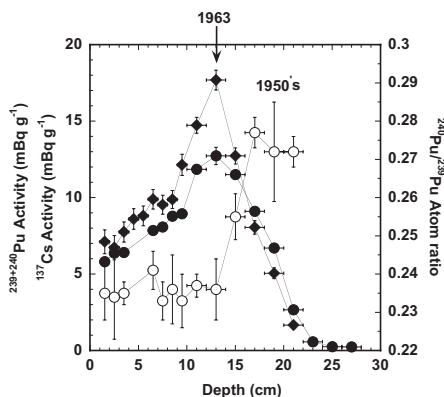


図 19 相模湾における海底堆積物中の $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度 (黒丸)、 ^{137}Cs 濃度 (菱形) と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比 (白丸) の鉛直分布⁷⁾

5. 沈降粒子中の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位体比

海洋におけるプルトニウムの沈降除去のメカニズムを解明するために、セジメントトラップ実験を行った。セジメントトラップとは、ロート型の捕集容器を海中の一定水深に係留設置し、捕集瓶を取り付けたターンテーブルを任意の時間毎に回転し、その設定期間毎に海水中の沈降粒子を捕集する装置である（図 20）。ここでは、南西諸島東方海域で行った²³⁹⁺²⁴⁰Pu の粒子束と沈降粒子中の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位体比の時系列変化の結果を紹介する（図 21）。²³⁹⁺²⁴⁰Pu の粒子束は大きな季節変動がみられ、特に水深 1779 m で顕著であった。²³⁹⁺²⁴⁰Pu の年平均粒子束は、667 m で 0.03 mBq m⁻² day⁻¹（図省略）、1373 m で 0.36 mBq m⁻² day⁻¹、1779 m で 0.62 mBq m⁻² day⁻¹ と水深が深くなるにつれて増加した。さらに、²³⁹⁺²⁴⁰Pu 粒子束と全粒子束との間に高い相関がみられた。これらのことからプルトニウムの沈降除去は、全粒子束に強く支配されていることが明らかになった。沈降粒子中の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位体比は、設置した水深および季節によらずほぼ一定の比を示し、水深 1373 m で 0.226 ± 0.010、水深 1779 m で 0.227 ± 0.007 の平均値であった⁸⁾。なお、この同位体比のデータは、世界で初めてのものである。グローバルフォールアウトとビキニ環礁周辺での核実験により放出された局地的フォールアウトという 2 つの起源をもつプルトニウムが、水深や季節、全粒子束に関係なく、一様に沈降していることになる。



図 20 沈降粒子捕集装置（セジメントトラップ）

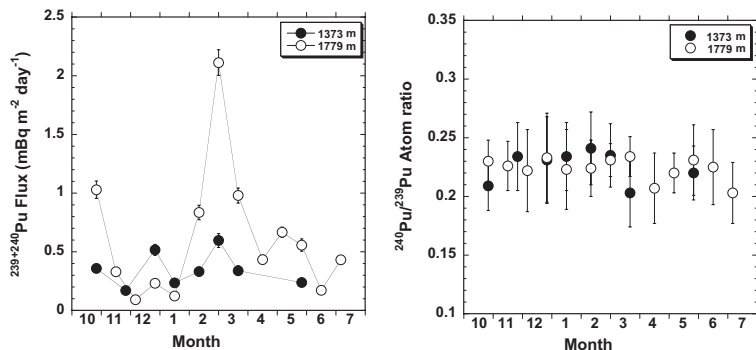


図 21 南西諸島東方海域における $^{239+240}\text{Pu}$ の粒子束と沈降粒子中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の時系列変化⁸⁾

6. 今後の展望

国際海洋科学研究委員会 (SCOR) の国際共同大型海洋研究として、GEOTRACES 計画 (海洋の微量元素・同位体による生物地球化学的研究) が本格的にスタートした。GEOTRACES 計画は、1970 年代に行われた GEOSECS 計画 (地球化学的大洋縦断研究) 当時には技術的に不可能だった極微量化学物質の分析がその後の超微量分析化学の飛躍的發展によって可能となったことをうけて、全海洋における極微量化学物質の詳細マッピングを行い、そこから海洋の循環と生物地球化学サイクルの解明を行うことを目的のひとつとしている。GEOSECS 計画では海水中の $^{239+240}\text{Pu}$ の分布についての観測は行われたが、同位体比に関しては全く行われなかった。本稿では日本周辺海域における結果を紹介したが、海洋全体での動態を議論するにはデータが全く不十分である。今後、海水と海底堆積物中での $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の全球マッピング、海水柱中での同位体比の鉛直分布の 10 年スケールでの時系列変化、さらにスキャベンジング過程の解明などを通して、グローバルな規模での動態解析が望まれる。3K と嫌われ、近年若手の乗船者が少なくなっている研究船による海洋観測を厭わず、海洋放射化学研究を目指す若手研究者が多く現れることを期待する。

7. 参考文献

- 1) M. Yamada et al., *Sci. Total Environ.*, 366, 242-252 (2006).
- 2) M. Yamada and J. Zheng, *Appl. Rad. Isot.*, 66, 103-107 (2008).
- 3) M. Yamada et al., *J. Environ. Radioact.*, 98, 274-284 (2007).
- 4) Z.-L. Wang and M. Yamada, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 233, 441-453, (2005).
- 5) J. Zheng and M. Yamada, *Sci. Total Environ.*, 340, 199-211 (2005).
- 6) J. Zheng and M. Yamada, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 267, 73-83 (2006).
- 7) J. Zheng and M. Yamada, *Environ. Sci. Tech.*, 38, 3498-3504 (2004).
- 8) J. Zheng and M. Yamada, *Environ. Sci. Tech.*, 40, 4103-4108 (2006).

1. 背景

土壌中には土壌 1 g あたり 10^8 から 10^9 個の微生物が生息することが知られている。服部らの研究によると、土質や標高による微生物生息数の変化は一桁以内である。この結果は微生物が土壌環境によく適応して生育していることを示している。さらに、近年大陸掘削計画や深海掘削計画の進展など、地下環境への関心が増したことから、深い地下においても生物圏が存在し、地上と同じ程度の微生物が生息していることがわかってきた。このような知見から、地質鉱物学の分野では鉱物の生成、変質には無機的な反応だけではなく、微生物が強く関与しているのではないかとの認識が高まり、微生物の影響について研究が進んでいる。地層処分の安全研究においても、地下環境に生息する微生物が廃棄物処分施設及び放射性核種の移行に対して何らかの影響を及ぼす可能性があるのではないかとの疑問が生じた。地層処分の安全評価の中では様々な放射性核種について人間への影響を評価している。その中でもアクチノイド元素は α 壊変すること及び半減期が長い核種が多いことから、その移行挙動を明らかにすることは重要な課題の一つである。したがって、アクチノイドの移行挙動解明のためにも、アクチノイドと微生物の相互作用を明らかにすることは重要である。

環境中におけるウランの移行への微生物の関与としては、硫酸還元菌のように土壌水中の酸化還元電位を下げて還元雰囲気を保つことにより、ウランが溶解度の高い VI 価ウランイルイオンから溶解度の低い IV 価の UO_2 に還元されると考えられてきた。また、フォールアウトとして環境中に放出された Pu や Np についても、U と同様に還元されてそれぞれ $Pu(IV)O_2$ と $Np(IV)O_2$ として沈殿していると考えられていた。微生物は土壌水中の酸化還元電位を低く保ちアクチノイドの酸化数を変化させる。すなわち、微生物のアクチノイドの環境動態への影響は、間接的であると考えられてきた。

微生物の細胞表面でのアクチノイドの濃集は 1980 年代から研究対象となってきた。硝酸ウランイル水溶液に添加した微生物を分離してから透過顕微鏡で観察すると、微生物の細胞にはっきりとした濃淡部分が観察される。電子顕微鏡では密度の大きな物質を含むほど黒くなることから、ウランの濃度が高い部分が存在することがわかる。また、細胞を電子顕微鏡で観察する際に、細胞に酢酸ウランイル溶液を添加して観察しやすいような処理（染色）をすることは良く知られている。そこで、多くの研究者がウランを特異的に濃集する微生物の発見を目指す研究を行った。彼らは、特異的な濃集は生物効果によるものであると結論付けた。

しかしながら、微生物の代謝過程におけるアクチノイドの化学状態変化機構は不明であった。微生物との相互作用の結果生じるアクチノイドの化学状態を直接明らかにできなかったのが最大の原因である。最近、電子顕微鏡、分光分析技術等が進歩したため、アクチノイドの化学状態分析も可能になってきた。その結果、微生物との相互作用により変化したアクチノイドの化学状態の分析が可能になり、機構の解明も進んできた。

2. 微生物細胞とアクチノイドとの相互作用

微生物は、代謝及び増殖するために、エネルギーを必要とする。エネルギーは、有機物を分解（酸化）して得た電子を電子受容体に授与（還元）して得られる。したがって、微生物細胞とアクチノイドの相互作用として予想される現象は、図 22 に示す 4 つ（表面吸着、酸化還元、分解、鉍物化）があると考えられる。有機物はアクチノイドイオンと錯体を形成することから、アクチノイドー有機物錯体は微生物により分解されるのか？電子受容体としてアクチノイドは、微生物から電子を直接受け取ることはできるのか？また、微生物は代謝を行うために必要な必須元素を細胞表面に吸着してイオンチャンネルなどを通して細胞内に取り込んでいるのでアクチノイドイオンも吸着して、細胞内に取り込まれるのか？さらに、細胞表面でアクチノイドが他のイオンと反応して、例えば鉍物化するような反応場となるのか？このような疑問に答えるため、多くの研究者がアクチノイドと微生物との相互作用を明らかにするための研究を行っている。

3. 微生物によるアクチノイドの化学状態変化

3.1 アクチノイドー有機酸錯体と微生物との相互作用

アクチノイドは中性溶液中では溶解度が低いため、一般に易動性は低いと考えられている。しかしながら、天然には腐植物質などの有機物が存在し、アクチノイドと錯体を生成する。アクチノイドー有機物錯体の溶解度は水和イオンに比較して高いため、易動性が高くなる可能性がある。したがって、環境水中のアクチノイドを対象とする場合、アクチノイドー有機酸錯体と微生物の相互作用の機構を解明することが、環境中のアクチノイドの挙動を明らかにする上で重要である。

クエン酸は天然に広く存在する有機酸である。重金属のクエン酸錯体を分解することが報

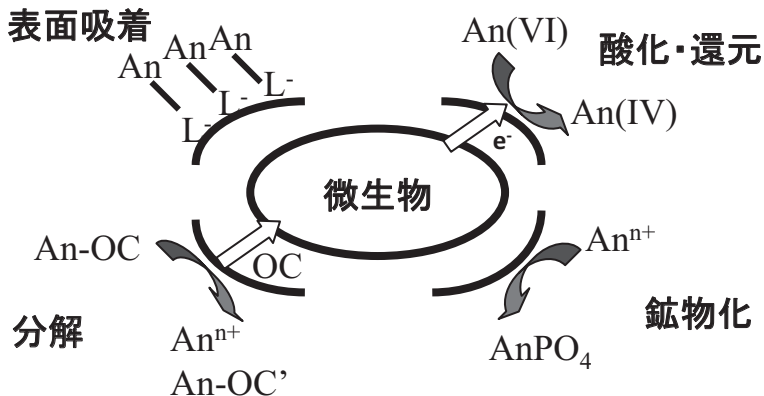


図 22 必須元素との相互作用から予想される微生物とアクチノイドとの相互作用の現象
An：アクチノイド、OC：有機物、PO₄ は必須元素でありアクチノイドと結合して鉍物化することが知られている。

告されている好気性細菌 *Pseudomonas fluorescens* (蛍光菌) を用いて、クエン酸-III 価アクチノイド (代替として Eu(III) を使用) の分解挙動について検討した¹⁾。 *P. fluorescens* は Eu を含まない培地溶液中ではほとんどのクエン酸を分解したが、Eu を含む培地溶液中では Eu 濃度と同じ濃度のクエン酸が分解されずに培地溶液中に残った (図 23)。一方、Eu 濃度は初期濃度と同じであった。エレクトロスプレーイオン化質量分析器で Eu-クエン酸錯体の分子量を測定したところ、分解前には Eu-クエン酸は 1:2 の錯体を形成していたが、クエン酸が分解された後では、Eu-クエン酸は 2:2 の錯体として存在していた。これらの結果から、Eu-クエン酸錯体は、単核錯体を形成している場合は分解されるが、多核錯体を形成すると分解されないことが明らかとなった。

次に、リンゴ酸と Eu(III) 錯体の分解挙動について検討した²⁾。リンゴ酸はクエン酸よりも Eu(III) との錯形成定数が小さい有機酸である。クエン酸の場合と同じように、リンゴ酸 1 mM と 0.1 あるいは 0.2 mM の Eu(III) を含む培地溶液で *P. fluorescens* を培養したところ、リンゴ酸の分解は起こらなかった。次に、リンゴ酸濃度を 10 mM に増加させて同様の実験を行ったところ、リンゴ酸は分解された (図 23)。リンゴ酸濃度の経時変化を調べたところ、Eu の濃度が低いほど速く分解された。さらに、長時間の接触後にはリンゴ酸濃度はほとんど 0 mM になった。一方、溶液中の Eu 濃度の変化はなく、溶液中に溶解したままであった。Eu(III) は有機酸がない培地溶液 (pH はおおそ 7) 中では水酸化物を形成して沈殿する。Eu が溶解していることから、培地溶液中で Eu は有機酸と錯体を形成しているはずである。そこで、分解生成物を調べるため有機酸カラムを用いて、リンゴ酸が分解された培地溶液を調べたところ、リンゴ酸とは異なる有機酸の存在が認められた。エレクトロスプレーイオン

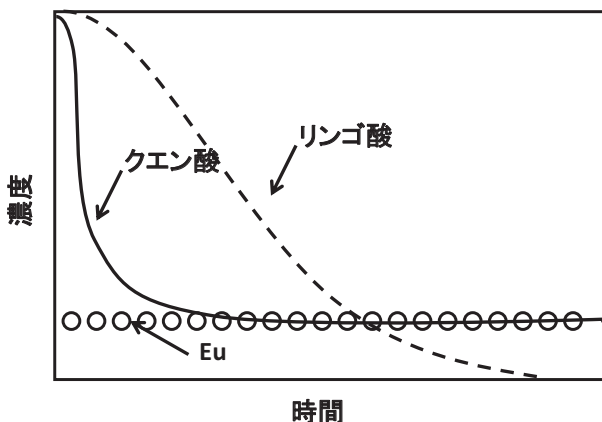


図 23 蛍光菌によるクエン酸及びリンゴ酸の Eu 存在下での分解の経時変化^{1, 2)}。クエン酸は、Eu と同じ濃度まで分解される。一方、リンゴ酸は、濃度が 0 mM まで分解が進む。Eu の濃度は添加したものと同じである。クエン酸では Eu-クエン酸錯体が分解されずに残るが、リンゴ酸は分解される。リンゴ酸の場合には、分解生成物 (ピルビン酸) が生成し、Eu と錯体を形成する。詳細は本文参照。

化質量分析器で質量を調べた結果、ピルビン酸と一致した。Eu はリンゴ酸の代謝生成物と新たに錯体を形成することを示している。

対比実験としてリンゴ酸の代わりにグルコースを用いた場合には、グルコースの分解はほとんど進まなかった。*P. fluorescens* 以外の微生物においても Eu によるグルコース分解阻害が得られている。これらの結果から、Eu(III)は微生物の代謝を阻害すると考えられる。しかし、Eu(III)が培地溶液中の有機酸と錯形成することにより、Eu(III)が示していた代謝阻害がマスキングされるものと考えられる。さらに、クエン酸のように Eu(III)と錯体を形成したまま安定に存在する場合や、リンゴ酸の分解により生成した代謝生成物と Eu(III)の錯体が変わるなど、環境中における III 価アクチノイドの挙動を理解する上で重要な知見が得られた。

微生物は細胞内から溶液中（外）に有機酸を排出する。微生物が排出する有機酸は種類が多く、微生物種によって異なる。Fe(III)を可溶化する有機酸であるシデロフォアは多くの微生物が生産・排出することが知られている。そこで、シデロフォアの一つである Desferoximine B (DFO) と Eu(III)、Th(IV)、Fe(III) 及び Pu(IV) 錯体と *P. fluorescens* 及び *Bacillus subtilis* との相互作用について検討した³⁾。

P. fluorescens 及び *B. subtilis* は Pu(IV)－、Eu(III)－ DFO 錯体を分解しなかった。DFO が水溶液中に存在する場合の Eu(III)、Th(IV)、Fe(III) 及び Pu(IV) の *P. fluorescens* への吸着挙動を pH7 の水溶液を用いて調べたところ、Pu(IV) はほとんど吸着しなかった。一方、Eu(III) の一部は吸着した。溶液の pH を酸性にすると、pH の減少に伴い Eu、Th、Fe 及び Pu の吸着量は増加した。3 元素の吸着割合を比較すると、Eu>Th>Pu であり、それぞれの元素の DFO との錯形成定数の大きさと逆の順序になった。これらの結果から、吸着は金属イオンの酸化数に依存しているのではなく、錯体安定度に依存していることがわかる。溶液中の DFO 濃度は減少していないことから、これらの元素の吸着は微生物細胞表面に存在しているカルボキシル基、リン酸基などの官能基との配位子交換によるものと考えられる。

微生物の排出する有機物がアクチノイドの吸着に影響する場合もある⁴⁾。クロレラとセルロース（クロレラの細胞壁の主要構成生体分子）への Eu の分配係数は、クロレラでは pH3 で最大になり、pH の増加に伴い吸着量は減少した。セルロースでは pH3 から pH の上昇に伴い分配係数は増加し、pH6 程度で最大になりその後減少した。水溶液中の有機物（TOC）の測定から、微生物は有機物を排出していることがわかった。そこで、Eu を加えない水溶液にクロレラを添加して一定時間静置した後、クロレラをフィルターで濾過して、排出された有機物質を含む水溶液を得た。この有機物を含む水溶液にセルロースを加えて Eu の分配係数を求めた。セルロースへの Eu の分配係数は、pH の増加とともに減少し、クロレラの場合と同様であった。クロレラへの Eu の吸着では、クロレラが排出する有機物が一度クロレラ細胞表面に吸着した Eu の脱離を増進させたためと考えられる（図 24）。

鉄還元菌や硫酸還元菌は U(VI) を U(IV) に還元することが知られている。有機物を分解することにより得た電子を U(VI) に授与してエネルギーを得る。一方、U(VI)は環境中では炭酸錯体や有機酸と錯体を形成している。これらの有機酸の存在が、U(VI)の還元に影響を与える。乳酸を電子供与体として、1 mM UO₂ (NO₃)₂ およびシュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸または EDTA を 100 mM 含む嫌気性培地（pH 7）で *S. putrefaciens* を培養

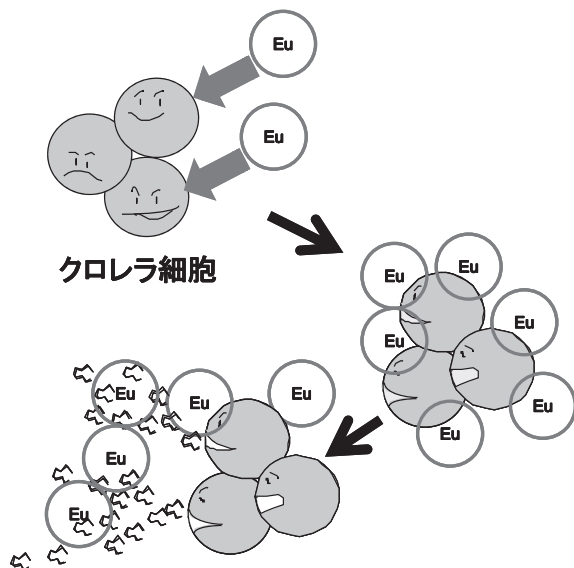


図 24 クロレラ細胞表面にEuが吸着すると、クロレラは分泌物（有機物）を排出する。有機物はEuと錯体を形成して細胞表面からEuを脱離させる。微生物の有機物排出機構は不明だが、アクチノイドのキレート化合物を作る可能性がある。黒い矢印は反応進行の方向（経時変化）を示す⁴⁾。

した。有機酸を含まない培地では、培養時間とともに溶存ウラン濃度は減少し、X線吸収微細構造（XANES）解析から4価のウランを含む沈殿物の生成が確認できた。シュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸またはEDTAを含む培地では、培地中の溶存ウラン濃度はほぼ一定であった。リンゴ酸またはコハク酸を含む培地では、150時間までウランは還元されなかった。その他の培地では、時間経過に伴い可溶性のU(IV)-有機酸錯体が生成された。微生物によるU(VI)の還元速度を紫外可視吸光スペクトルから見積もった結果、U(VI)-クエン酸が最も遅いことがわかった。U(VI)有機酸錯体の錯形成定数が大きいことが原因と考えられる⁵⁾。

3.2 陽イオン種で存在するアクチノイドと微生物との相互作用

微生物とアクチノイド等との相互作用を解明する研究の多くは、アクチノイドが陽イオンとして存在している系で行われている。3価アクチノイド（Am, Cm）の代替として希土類を使った研究を紹介する。

吸着したアクチノイドの配位環境を解析した結果はあまりない。XAFSによる解析が主流であるが、XAFSでは元素を重さで識別しているため、原子番号が近い元素の識別は難しく、また、重い元素は検出感度は高いが、微生物の官能基のO、N、C等を識別することは難しい。一方、吸光や蛍光は吸着したアクチノイドの配位環境により変化する。Euの蛍光スペクトルの蛍光ピーク強度比の配位環境による変化や水和水の数による消光の速度の違いを利用し

て、レーザー誘起蛍光分光法 (TRLFS) により微生物膜表面に吸着した Eu(III) の配位環境を経験的に予測する方法を開発した。

この手法を用いて、様々なキレート剤に配位した Eu(III) について Eu(III) の内圏に配位した水の数 (N_{H_2O}) と配位子場の強度 (R_{EM}) を、TRLFS により蛍光寿命及びスペクトルの 615 と 592nm の相対強度から評価した。励起状態の Eu(III) の蛍光寿命は内圏の水分子の数に依存している。一方、 5D_0 から 7F_2 への遷移 (電気双極子) による蛍光強度と 5D_0 から 7F_1 への (磁気双極子) による蛍光強度の比 (R_{EM}) は Eu(III) の配位子場強度の指標となることが提案されている。 N_{H_2O} と R_{EM} との関係を既知のキレート剤に配位した Eu(III) についてプロットすると幾つかのグループに分けられ、 N_{H_2O} と R_{EM} は Eu(III) の配位環境を何らかの形で反映していると考えられる。この配位環境プロット法を用いて、クロレラ細胞への Eu の吸着の宿主生体分子を分析した⁶⁾。宿主生体分子として、セルロース、キチン、キトサンを用いて TRLFS により Eu の配位環境を調べたところ、クロレラに吸着した Eu の配位環境はセルロースのそれとほぼ同じであったことから、セルロースが宿主生体分子であることがわかった。

ウラニル及びプルトニルイオンは弱酸性溶液で水溶液に溶解する。これらのイオンと微生物の相互作用について紹介する。

微生物細胞に吸着したアクチノイドはどのような配位環境になるであろうか。Fein らはグラム陰性菌、グラム陽性菌など数種類の微生物を用いて、酸塩基滴定により細胞の官能基の解離定数を求めた。その結果、微生物種の違いによる官能基の解離定数の違いはあまりないことが示された。さらに、ウランの微生物細胞表面への吸着実験をベースにして表面錯体モデルを用いてウランの吸着を評価した結果、カルボキシル基及びリン酸基が吸着サイトであることがわかった。一方、シリカ微粒子にアミノ基を担持させた機能性粒子は、U(VI) とアミノ基が 1 : 2 で内圏型の配位により吸着することが明らかになっている。これまで、アミノ基は U の吸着には貢献しないとされてきたが、アミノ基も吸着に関与する可能性があることが示され、微生物細胞の新たな吸着機構の存在を示唆するデータである。

環境中に存在するアクチノイドを吸着する物質としては、微生物とともに粘土鉱物などの無機物質がある。微生物 (*B. subtilis*) と粘土鉱物のカオリナイトの混合物への U(VI) 吸着を検討し、微生物はアクチノイドとより高い親和性を有することが分かった。混合物中の *B. subtilis* とカオリナイトの重量割合を変えて、同じくらい U を吸着した混合物からの U の脱離挙動を 1M 酢酸カリウム溶液を用いて調べたところ、微生物の割合が多いほど脱離割合は小さかった。さらに、U を吸着した混合物を水洗いした後、電子顕微鏡で観察し、U の分布をエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) で調べた結果、U は微生物細胞に検出されるが、カオリナイト上には検出されなかった。微生物細胞表面に存在するリン酸基あるいは水酸基が強い吸着サイトである可能性が高い。最近の放射光における X 線吸収端構造解析 (XAFS) により、微生物細胞に吸着した U(VI) の配位構造が解析され、リン酸基に吸着した U の配位構造が明らかになりつつある。ただし、ウラニルイオンの各官能基への吸着では、ウランの周りには酸素を介してリンあるいは炭素と配位することから、リンあるいは炭素が U から 3 Å 以上の距離にあり、リンは XAFS により認識できるが、炭素を認識することは難しい。

ウラニル (U(VI)) の微生物による直接還元については、Lovley らが硫酸還元菌から

U(VI)への電子供与による UO_2 の生成を発表してから、鉄還元菌、ジオバクターなどの菌による U(VI)の還元が明らかになった。生成した UO_2 を電子顕微鏡で観察し、細胞周辺だけではなく細胞表面の外膜と内膜の間にも UO_2 が生成していることがわかり、細胞表面が反応の場になっていることが容易に想像された。さらに、呼吸に関係するチトクローム C の生成遺伝子を欠損させた硫酸還元菌を用いると、 UO_2 の生成が阻害されることから、呼吸における電子伝達系が U(VI)の還元に関係していると考えられている。ただし、細胞表面で U(VI)が還元されて U(IV)が生成されると仮定すると、細胞表面で UO_2 が沈殿するはずであるが、実際には細胞の外にも UO_2 が観察されることから、何らかの方法で細胞外に輸送されているはずであり、その機構を明らかにすることは微生物の UO_2 生成機構の解明の上でも重要である。

ウラニルの鉱物化については、微生物の必須元素の一つである P との結合によるウラニルリン酸塩鉱物の生成が予想できる。我々は、リン酸を細胞内に濃集する酵母（実験室酵母）を用いて、細胞表面にウランを含む沈殿物（H-autunite）が生成することを見いだした（図 25）⁷⁾。接触初期（48 時間）には H-autunite の生成は確認されないことから、初期段階では細胞表面への吸着が支配的であると考えられる。興味深いことに、細胞表面が水溶液とは異なる反応場を提供することも明らかになった。環境中では元素濃度は希薄であることから、例えば鉱物化などは微生物の細胞表面で生じる可能性があることを示唆している。

Macaskie らはある種の微生物は有機リン酸を分解し、生成した無機リン酸がウラニルイオンと細胞の外で反応してウラニルリン酸塩鉱物を生成することを示した。汚染サイトの浄化などへの応用が期待できる。

プルトニウムイオンは微生物に吸着される過程で V 価を経て IV 価に還元された。Pu(VI)を含む溶液に酵母を接触させて、溶液の可視吸光スペクトルを測定すると、接触後 2 時間

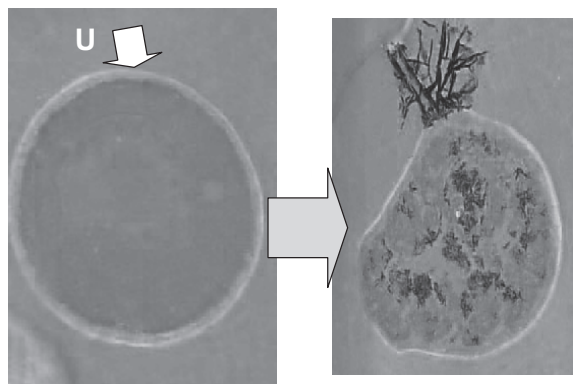


図 25 健全なリン酸濃集酵母細胞の薄片の顕微鏡写真（左図）、酵母細胞をウラン溶液に添加した後の酵母細胞の顕微鏡写真（右図）。健全な細胞の表面は細胞膜がきれいになっている。一方、ウランを濃集した細胞 tui の表面からは、外側にウランを含む沈殿物（H-autunite）が生成している。一部の U は細胞内に浸入している⁷⁾。

で VI 価のピークが消えて、V 価のピークだけが測定された。次に、Pu を濃集した酵母を回収し、50% リン酸溶液で Pu を抽出して吸光スペクトルを測定した。その結果、2 時間後の酵母では IV 価及び VI 価のピークが観察され、VI 価のピーク強度は接触時間の増加とともに減少した。Pu(V) は強酸性溶液中では不均化反応により IV 価と VI 価に変化する。このことから、2 時間後では Pu は V 価で存在していたものと考えられる。時間の経過とともに Pu(V) が Pu(IV) に還元されたものと考えた。このように、Pu の酵母による濃集は VI 価から V 価を経て IV 価に還元される 2 段階還元反応が起こっていることがわかった。

4. 将来展望

微生物とアクチノイドとの相互作用研究は使用施設の制限などにより短期間での大きな進展は望めない。さらに、環境中のアクチノイドの濃度が希薄なため、微生物に濃集したアクチノイドの化学状態を明らかにすることは非常に難しい。したがって、微量元素の化学状態分析手法の発展が環境中のアクチノイドと微生物などとの相互作用を明らかにする上で欠かせないと考えられる。EXAFS やレーザー分光などの手法の更なる発展が期待される。

アクチノイドの中で Np(V) は固相への吸着性が小さく、環境中では移行しやすいと考えられている。微生物には様々な機能が備わっていることから、また、微生物種で特異な表面官能基や構造があると考えられる。したがって、Np(V) を特異的に吸着する微生物が存在する可能性がある。さらに、Np(V) の微生物による還元も、Pu(IV) から Pu(III) への還元とともにまだ明らかにされていない。Np(V) 及び Pu(IV) を直接に還元できる微生物がいるかどうかは大きな関心事である。

微生物細胞は、糖鎖やタンパク質などの生体分子で構成される。例えば、電子授受に関わるチトクロームなどの触媒タンパク質も生体分子である。Np(V) や Pu(IV) だけでなく他のアクチノイドに電子を授与できる触媒タンパク質を用いれば、微生物の活性条件を超えた条件 (pH、温度など) において電子授受が起こる可能性がある。このような機構を明らかにすることができれば、環境修復や廃液からの回収などの技術開発にも繋がる可能性があり、環境だけではなく産業への応用と発展が期待できる。

5. 参考論文

- 1) Y. Suzuki, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 266, 199-204 (2005).
- 2) T. Nankawa, et al., J. Alloy Compounds, 408-412, 1329-1333 (2006).
- 3) T. Yoshida, et al., J. Nucl. Radiochem. Sci., 6, 77-80 (2005).
- 4) T. Ozaki, et al., Environ. Toxicol. Chem., 25, 2051-2058 (2006).
- 5) Y. Suzuki, et al., Geomicrobiology J., in print (2009).
- 6) T. Ozaki et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. 6, 73-76 (2005).
- 7) T. Ohnuki, et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 5307-5316 (2005).

III おわりに

人類は核分裂エネルギーの利用に伴い生成する一部の放射性核種を環境中へ放出している。低レベル放射性核種核廃棄物は埋設処理されているが、核燃料再処理過程で回収された高レベル核廃棄物はいずれ深地層処分をすることになっている。地層処分を実施するにあたっては、人工バリアーと天然バリアーを組合せることにより、我々の生活圏である地表面に放射性核種の影響がすぐには表れないような方法を計画している。1972年にアフリカのガボン共和国で発見された天然原子炉の研究から、核分裂生成物はそれほど広い範囲に広がっていないことがわかっている。地球が自ら20億年前に地層処分した核廃棄物を研究することで、私たちは地殻中で放射性核種がどのように挙動するかについて知ることができる。

核分裂エネルギーに変わる次世代エネルギーとして人類は核融合を目指している。重水素とトリチウムの核融合反応（DT反応）が最も条件達成が容易なことからDT反応炉の研究がすすめられている。フランスのカダラッシュに建設中の国際熱核融合実験炉（ITER）では、環境中に存在している天然トリチウム量に匹敵するトリチウムを使用する計画が進んでいる。トリチウムを含め核エネルギーの利用により生成する放射性核種が施設周辺の環境に与えるであろう影響について、私たちは答える必要がある。人類が核エネルギーの平和利用を進める限りは、環境へ放出そして処分される放射性核種の環境影響を明らかにする責務が私たちにはある。

人間活動により環境放射能はこれからも変わっていくと考えられる。また、測定機器と技術はこれからも進歩するであろう。従来の研究を深め、これまで取組めなかった新しい研究の展開を期待したい。

著者紹介

天野 光（あまの ひかる） 日本分析センター・技術参事、日本原子力研究所、原子力研究開発機構を経て現職。東邦大学大学院理学研究科客員教授、1949年生まれ、専門は環境放射能と安定同位体、保健物理。地球環境保全などのための質量分析による環境放射能トレーサー利用の発展を願っている。

五十嵐康人（いがらし やすひと） 気象研究所 環境・応用気象研究部第四研究室・室長。最近、専門がいよいよ何なのか曖昧。ただし、大気中の微量物質を相手にしている点はかわらず。現在の研究テーマはガスではなくて、エアロゾル。

大貫敏彦（おおぬき としひこ） 日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・バイオアクチノイド化学研究・グループリーダー、1955年生、専門は、生物地球化学。アクチノイド元素の環境中挙動への微生物の影響を明らかにしたい。

柿内秀樹（かきうち ひでき）（財）環境科学技術研究所・研究員・博士（理学）、1969年生。専門は環境放射能、特に³H、¹⁴C、¹²⁹Iの環境動態。北東北の冬の寒さになかなか慣れません。

村松康行（むらまつ やすゆき） 学習院大学理学部化学科・教授、1950年生、専門は分析化学、地球化学。特にヨウ素に興味を持っており、地球のマントル内での挙動から生物濃縮までヨウ素で結びつけてみたいと思っている。

百島則幸（ももしま のりゆき） 九州大学アイソトープ総合センター・教授、1950年生、専門は環境放射能。環境試料の放射能分析で周期表を網羅したいと話したら、無理な夢だと学生から諭された。

山田正俊（やまだ まさとし） 弘前大学・被ばく医療総合研究所放射線化学部門・教授。専門は地球化学・環境放射能。「白鳳丸・みらい・かいよう」などの研究船で、北太平洋・南太平洋・インド洋などへの航海乗船日数が800日を超えた。

環境放射能の最前線

著 者 百島則幸

発 行 日本放射化学会

Web: <http://www.radiochem.org/> または <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jnrs>

印 刷 松枝印刷株式会社

〒 303-0034 茨城県常総市水海道天満町 2438

発行日 平成 23 年 1 月 21 日

©2010 日本放射化学会

本誌掲載記事の著作権は日本放射化学会に帰属します。

