研究論文

原子力施設から大気中へ放出されたヨウ化メチルの
光分解速度の評価野口 宏^{*1}, 松井 浩^{*1}

(1984年9月25日受理)

(1985年1月10日再受理)

Estimation of Photolysis Rate of Methyl Iodide Released from Nuclear
Facility to the AtmosphereHiroshi NOGUCHI^{*1} and Hiroshi MATSUI^{*1}

The rates of photolysis by sunlight of radioactive methyl iodide released from a nuclear facility to the atmosphere were estimated theoretically. The photolysis rates of methyl iodide were also measured experimentally using stable methyl iodide gas which was irradiated by sunlight in the reaction vessel. The experimental values were compared with the calculated ones.

On a clear day in the low level of air pollution, the hourly maximum photolysis rate estimated is about $3.6\% \text{ hr}^{-1}$ at noon in the early of July and $1.5\% \text{ hr}^{-1}$ in winter. In annual variation of the daily photolysis rate on a clear day, the maximum (about $24\% \text{ day}^{-1}$) appears in July and the minimum (about $7\% \text{ day}^{-1}$) in December. The half life of methyl iodide by photolysis is estimated to be about 3 days in summer and 9 days in winter.

The calculated values are in agreement with the experimental ones within a factor of 2.

KEY WORDS : photolysis rate, methyl iodide, atmosphere, sunlight, theoretical calculation, experiment, reaction vessel, annual variation

I 緒 論

原子力施設から大気中へ放出される放射性ヨウ素は、粒子に付着したヨウ素、元素状ヨウ素 (I_2)、無機ヨウ素、有機ヨウ素など種々の形態を有しており、なかでもヨウ化メチル (CH_3I) で代表される有機ヨウ素の割合は最も大きいといわれている^{1~3)}。また、ヨウ素の葉菜や牧草への沈着速度はヨウ素の物理的・化学的形態によって大きく異なる^{3,4)}。しかし、これらの放射性ヨウ素が大

気中でどのような挙動や変化をするかは明確でない。そのため、現在、放射性ヨウ素による公衆の内部被曝線量の評価は、安全側の立場をとり、放出されたヨウ素はすべて最も沈着速度の大きい I_2 と同じ沈着速度 (1 cm/sec) をもつという仮定の下に行われている⁵⁾。したがって、より適切に被曝線量を評価するためには、浮遊性放射性ヨウ素、とくに CH_3I の大気中での化学形の変化を明らかにする必要がある。

大気中に放出された放射性 CH_3I は、種々の反応を起こすといわれている³⁾ が、その化学形変化に大きな影響を及ぼす要因のひとつは太陽光による分解反応である。これまでに、筆者らは反応容器内の放射性 CH_3I ガスへのキセノン光源による模擬太陽光照射実験や、空気中における CH_3I 光吸収スペクトルの測定などを行い、空気

^{*1} 日本原子力研究所東海研究所保健物理部；茨城県那珂郡東海村 (〒319-11)

Department of Health Physics, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute; Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken.

中の CH_3I ガスは光によって分解され、主として I_2 が生成されることなどを明らかにしてきた⁶⁻⁸⁾。

大気中に感光性物質が存在する場合は、その物質の光吸収スペクトルと太陽光スペクトルなどのデータから、大気中におけるその物質の光化学反応速度を計算することが可能である。ZAFIRIOU⁹⁾ は、太陽高度^{*2}が 50° のときの中緯度地域における、非放射性 CH_3I の光化学反応に対する平均寿命を計算によって推定している。その結果、太陽光を連続照射した場合の平均寿命は 2.3 日となり、これは 4～8 昼夜に相当することが明らかにされた。また、太陽が頭上にある場合の CH_3I の光分解速度は 1 日当り約 40% になることも推定されている³⁾。しかし、地上における太陽光スペクトルは、緯度、季節、時刻、気象条件などに大きく依存しており、それに応じて CH_3I の光分解速度も異なる。したがって、 CH_3I の太陽光分解反応の速度を評価する場合、施設の位置や気象条件などを考慮して計算する必要がある。また、これまでの計算結果を実験によって実証した例は見あたらない。

本研究は、大気中へ放出された CH_3I の太陽光による分解反応の速度定数と分解速度を、日本原子力研究所東海研究所（茨城県東海村、以下「原研」と略す）を評価地点として計算し、その計算結果と実際に反応容器を用いて行った屋外での実験結果とを比較したものである。

II 計 算

1. 計算方法

下層大気中へ放出された放射性 CH_3I の太陽光による分解速度は、放出された日時と場所における太陽光スペクトル、 CH_3I の光吸収係数および分解の量子収率から計算することができる。本計算には、大気汚染物質の光化学反応計算に用いられている手法^{11,12)}を適用した。

1) 太陽光スペクトル

地上における太陽光強度は、大気圏外の太陽光強度に、ある評価地点と時間における大気層の光の透過率などの補正を加えることによって求められる。

地上に到達する波長 λ の単位水平断面積当りの太陽光強度 I_λ は、直射光強度 $I_{d\lambda}$ と散乱光強度 $I_{s\lambda}$ の合計として表わされる¹¹⁾。

$$I_\lambda = I_{d\lambda} + I_{s\lambda} \quad (1)$$

大気圏外における波長 λ の太陽光強度を $I_{0\lambda}$ とすると、晴れた日の直射光強度 $I_{d\lambda}$ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$I_{d\lambda} = T_{a\lambda} T_{s\lambda} I_{0\lambda} \cos z \quad (2)$$

ここで、

$T_{a\lambda}$: オゾン層による吸収にもとづく透過率

$T_{s\lambda}$: 空気分子や大気中粒子による散乱などにもとづく透過率

z : 太陽の天頂角^{*3}

また、散乱光強度 $I_{s\lambda}$ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$I_{s\lambda} = g T_{a\lambda} (1 - T_{s\lambda}) I_{0\lambda} \cos z \quad (3)$$

ここで、

g : 散乱光の方向分布と多重散乱量から定められる係数 (= 0.5)

(2) と (3) 式中の透過率 $T_{a\lambda}$ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$\log T_{a\lambda} = -\alpha_{0\lambda} (\text{O}_3) M \quad (4)$$

ここで、

$\alpha_{0\lambda}$: 波長 λ (Å) の光に対するオゾンの吸収係数 (mm^{-1})

(O_3) : 大気中のオゾンの等価厚

M : エアマス (太陽光の大気通過距離と垂直上方の大気層の厚さとの比¹²⁾)

$\alpha_{0\lambda}$ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$\log \alpha_{0\lambda} = 16.58 - 0.00564\lambda \quad (5)$$

透過率 $T_{s\lambda}$ は大気中の空気分子による散乱にもとづく透過率 $T_{m\lambda}$ と大気中粒子による散乱や反射などにもとづく透過率 $T_{p\lambda}$ の積である¹¹⁾。

$$T_{s\lambda} = T_{m\lambda} T_{p\lambda} \quad (6)$$

$T_{m\lambda}$ と $T_{p\lambda}$ は、それぞれ次式で表わされる¹²⁾。

$$\log T_{m\lambda} = -4.535 \times 10^{20} (\eta_{0\lambda} - 1)^2 \lambda^{-4} \quad (7)$$

$$\log T_{p\lambda} = - (3.75 \times 10^5 \lambda^{-2} W + 35 \lambda^{-0.75} D) M \quad (8)$$

ここで、

$\eta_{0\lambda}$: 波長 λ (Å) の光に対する空気の屈折率

W : 大気中水蒸気の等価厚 (cm)

D : 大気中粒子の等価厚因子

W は次式から求められる¹¹⁾。

$$W = 2.3 P_w 10^{-(h/22000)} \quad (9)$$

ここで、 P_w : 大気中水蒸気の方圧 (cmHg)

h : 海拔 (m)

これらの変数のうち、日時や場所に依存するもの以外は次のような文献値を適用した。大気圏外の波長別太陽光強度 $I_{0\lambda}$ には、JOHNSON¹⁴⁾ が求めた波長 10 nm ごとの平均値を用いた。オゾンの等価厚 (O_3) は緯度と季節に依存して変化するが、本計算では東海村の緯度に近いカリフォルニアの月別のデータ¹⁵⁾を用いた。波長 λ の光の空気に対する屈折率 $\eta_{0\lambda}$ には PENNDORF¹⁶⁾ の値を用いた。

*2 地平線から鉛直面に沿って測った太陽までの角度である¹⁰⁾。

*3 天頂から鉛直面に沿って測った太陽までの角度で、高度の余角である¹³⁾。

日時と場所に依存する変数としては、天頂角 z 、エアマス M 、大気中水蒸気の等価厚 W がある。天頂角 z は次式から求められる¹²⁾。

$$\cos z = \cos(\text{緯度}) \times \cos(\text{赤緯}) \times \cos(\text{時角}) \\ + \sin(\text{時角}) \times \sin(\text{赤緯}) \quad (10)$$

緯度には原研の北緯 $36^{\circ}27'32''$ を用いた。赤緯は対象日の値を文献¹⁷⁾より参照した。時角は対象としている時刻に依存した変数である。エアマス M は z が 60° 以下の場合は、

$$M = \sec z \quad (11)$$

で表わされる。 z が 60° より大きくなった場合は、大気の湾曲と反射を考慮した補正值¹⁸⁾を用いた。大気中水蒸気の等価厚 W は(9)式から月別の値を求めた。なお、式中の海拔 h は 10 m とした。大気中水蒸気の分圧 P_w には、原研で測定された過去 15 年間の月別平均気温と相対湿度から求めた月別の平均値を用いた。その結果、 W は 0.768 cm (1月)~4.45 cm (8月) の範囲内の値となった。

大気中粒子の等価厚因子 D は、測定点の垂直上方の大気中に存在する粒子(粒径 $1\mu\text{m}$ 程度)の等価粒子数濃度 C_d とその基準値(800 個/cm³)との比、 $D=C_d/800$ として定義され、0~10程度になると考えられている¹³⁾。本計算では D をパラメータとして取扱い、0から10の場合について計算した。

以上の式に評価日時のデータとパラメータ値を代入して計算した太陽光スペクトルの代表例を Fig. 1, 2 に示す。太陽光強度はすべて晴れた日の地上における単位水平断面積当り、波長幅 10 nm 当りの強度として表わされている。Fig. 1, 2 は、それぞれ、7月上旬正午における D が0と10の場合の直射光、散乱光およびこれらの合計のスペクトルである。なお、 CH_3I の光分解反応は紫外線領域で起こる⁹⁾ため、波長 400 nm 以下の太陽光強度を計算した。

これらのスペクトルから、波長 290 nm 以下の太陽光は夏期日中においてもほとんど地上に到達しないことがわかる。このことは実測データ¹⁹⁾と一致している。Fig. 1 に示すように、 $D=0$ の場合、波長 340 nm 以下では直射光と散乱光強度はほぼ同じであるが、350 nm 以上では直射光強度のほうが強くなる。また、 $D=10$ (Fig. 2) の場合は、 $D=0$ の場合に比べて、散乱光強度はかなり増加するが、直射光強度が大きく減少するため、全太陽光強度は約 20% 減少する。

これら以外のスペクトルから、天頂角が大きくなると、直射光強度が散乱光強度よりも小さくなり、全太陽光強度は減少すること、および短波長側の強度の減少が

Fig. 1 Theoretical total (I_λ), direct ($I_{d\lambda}$) and scattered ($I_{s\lambda}$) solar radiation spectra for $D=0$ on the ground in Tokai-mura at noon in early July.

Fig. 2 Theoretical total (I_λ), direct ($I_{d\lambda}$) and scattered ($I_{s\lambda}$) solar radiation spectra for $D=10$ on the ground in Tokai-mura at noon in early July.

相対的に大きくなることなどがわかった。

2) 太陽光スペクトルの天候に関する補正

以上の太陽光スペクトルは晴天日に対するものであるが、雲が存在する場合は雲の種類、雲量、厚さなどの条件に依存して太陽光強度は減少する¹¹⁾。しかし、これらの条件は評価日時によって変化するものであり予測することはできない。また、これらの条件がわかっている場合でも、雲が存在する場合の太陽光スペクトルを演繹的に評価するのは困難である。そのため、後述の CH_3I 分解速度の時間変化などに関する推定計算は、雲などがま

Fig. 3 Variation in solar insolation observed from April 1 to June 30 in 1984.

ったくない晴天日を対象として行った。しかし、1日の合計日射量が測定されている場合には、次のような簡便な方法で、雲や霧などによる減衰を補正した太陽光強度を推定できる。

1日の合計日射量の変化を利用した太陽光強度の補正計算法を、後述の実験日のなかから1984年4月25日を例に説明する。1984年4～6月の1日の合計日射量の変化をFig. 3に示す。図中のRun No. 3が4月25日である。日射量は原研構内に設置された日射計で測定された値である。図から、4月25日の1日当りの日射量は比較的高い値を示しているが、この日の前後にはより高い日射量を記録した日があることがわかる。これらの日射量のより高い日、たとえば4月14日はよく晴れた日と考えられ、この日の太陽光強度の計算値は、4月25日と比べて、より実際の太陽光強度に近いと考えられる。

この日射量のより高い日を評価日に対する太陽光強度の基準日と定義し、基準日と評価日の1日の合計日射量を、それぞれ、 Q_{st} と Q_{ex} とすると、評価日の天候を補正した波長別太陽光強度 $I_{ex\lambda}$ は、次式で近似できる。

$$I_{ex\lambda} = I_{st\lambda} Q_{ex} Q_{st} \quad (12)$$

ここで、 $I_{st\lambda}$ はII(1)項で述べた太陽光強度算出法で求められる基準日の波長別太陽光強度である。(12)式から得られる $I_{ex\lambda}$ は、天候補正をしない場合の太陽光強度計算値に比べ、より実際の太陽光強度に近いと考えられ、より正確な分解速度の推定が可能となるであろう。

3) 光量子吸収速度と分解速度

CH_3I の光による分解反応は、次の反応式で表わされる²⁰⁾。

波長 λ の光に対する(13)式の数値定数 R_λ (sec^{-1})は、単位時間当りに光を吸収する CH_3I 分子数の全分子数に対する割合として定義される光量子吸収速度 $k_{a\lambda}$ (sec^{-1})¹²⁾と CH_3I 光分解の量子収率 Φ_λ の積で表わされる。

$$R_\lambda = k_{a\lambda} \Phi_\lambda \quad (14)$$

太陽光は単色光でないため、速度定数 R_λ を太陽光の波長領域で積算する必要がある。太陽光に対する速度定数を R とすると、

$$R = \sum R_\lambda = \sum k_{a\lambda} \Phi_\lambda \quad (15)$$

となる⁴⁾。したがって、反応(13)は CH_3I 濃度に関して1次反応であるから、 CH_3I の分子数濃度を N (cm^{-3})とすると、分解反応の速度式は次式で表わされる。

$$dN/dt = -RN = -\sum k_{a\lambda} \Phi_\lambda N \quad (16)$$

これを解くと、次式が得られる。

$$N(t) = N_0 \exp(-Rt) = N_0 \exp(-\sum k_{a\lambda} \Phi_\lambda t) \quad (17)$$

ここで、 N_0 : CH_3I 初期濃度(cm^{-3})

$k_{a\lambda}$ は定義から次式で表わされる。

$$k_{a\lambda} = n_{a\lambda}/N \quad (18)$$

ここで、

*4 太陽光の波長スペクトルは連続的であるので、(15)式は基本的には $R = \int R_\lambda d\lambda$ となるが、本計算では前述のように太陽光強度として波長10 nmごとの平均値を用いたので、(15)式の形で R を求めた。他の式についても同様である。

$n_{a\lambda}$: 単位時間・単位体積当りに波長 λ の光を吸収する CH_3I 分子数 ($\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$)

$n_{a\lambda}$ は CH_3I に吸収される単位時間・単位体積当りの光子数 $I_{a\lambda}$ と等しい。大気中に放出された CH_3I に吸収される太陽光光子数 $I_{a\lambda}$ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$I_{a\lambda} = [I_{d\lambda}\{1 - \exp(-\alpha_{\lambda}NH \sec z)\} + I_{s\lambda}\{1 - \exp(-\alpha_{\lambda}NHF)\}]/H \quad (19)$$

ここで、

α_{λ} : CH_3I の光吸収係数 (cm^2)

H : プルーム層の厚さ (cm)

F : 散乱光の通過距離に関する補正係数

平常運転時あるいは事故時に施設から放出されるヨウ素の質量濃度は数ないし数百 ng/m^3 程度であり^{3,21)}、非常に希薄である。これらのヨウ素は放出後大気中においてさらに希釈されるので、そのなかの CH_3I 濃度はきわめて希薄となるであろう。したがって、(19)式の指数部は1よりもかなり小さくなり、次のように近似できる。

$$I_{a\lambda} = I_{d\lambda}\alpha_{\lambda}N \sec z + I_{s\lambda}\alpha_{\lambda}NF \quad (20)$$

(20)式を(18)式へ代入すると、

$$k_{a\lambda} = n_{a\lambda}/N = I_{a\lambda}/N = I_{d\lambda}\alpha_{\lambda} \sec z + I_{s\lambda}\alpha_{\lambda}F \quad (21)$$

となる。

CH_3I の光吸収係数 α_{λ} には、筆者らが以前実測した空気中での値⁸⁾から最小2乗法によって求めたものを用いた。これらの α_{λ} を Table 1 に示す。 α_{λ} は波長 260 nm において極大値をもっている⁸⁾が、波長 290 nm 以下の太陽光はほとんど地上へ到達しないので、本計算には波長 280~400 nm の α_{λ} を用いた。

PORRET ら²²⁾と CALVERT ら²³⁾は、 CH_3I の光分解の量子収率 Φ_{λ} は1であると報告している。ただし、これらの報告では雰囲気条件は明らかにされていない。CHRISTIE²⁰⁾は、波長 240~320 nm の光に対して、分解の量子収率が1であることを示している。これらのことから本計算では波長 280~400 nm の太陽光に対して、

Φ_{λ} は1であるとした。

$\Phi_{\lambda}=1$ として、(21)式を(15)式へ代入すると、分解反応の速度定数 R は、

$$R = \sum (I_{d\lambda} \sec z + I_{s\lambda}F) \alpha_{\lambda} \quad (22)$$

となる。この式を(17)式へ代入すると、

$$N(t) = N_0 \exp\{-\sum (I_{d\lambda} \sec z + I_{s\lambda}F) \alpha_{\lambda} t\} \quad (23)$$

が得られる。したがって、太陽光に t 時間曝らされたときの t 時間平均の CH_3I 分解速度 $P(t)$ は、次式で表わされる。

$$P(t) = 100(1 - N(t)/N_0)/t \\ = 100[1 - \exp\{-\sum (I_{d\lambda} \sec z + I_{s\lambda}F) \alpha_{\lambda} t\}]/t \quad (24)$$

これらの式を、前述のように晴れた日における速度定数や分解速度などの時間変化の推定計算に用いた。

散乱光の通過距離に関する補正係数 F は、水平方向へ拡散したプルームに対して、太陽からの散乱光が斜めに入射した場合、光の通過距離がプルームの厚さよりも長くなることを補正するための係数である。LEIGHTON¹¹⁾によれば、下層大気全体に対する F は約2となり、散乱光の平均通過距離は下層大気の高さの約2倍となる。したがって、プルームが水平方向へ広範囲に広がり、その幾何学的形状が下層大気と類似している場合には、補正係数 F は約2となるであろう。しかし、プルームの広がり小さい場合には、2より小さくなり、1に近づくと考えられる。本計算では F が1の場合と2の場合について計算し、比較を行った。

評価日とその前後の1日当りの日射量がわかっている特別な場合には、(12)式と(24)式から、 CH_3I の分解速度 $P(t)$ は、

$$P(t) = 100[1 - \exp\{-\sum (I_{d\lambda} \sec z + I_{s\lambda}F) \alpha_{\lambda} t Q_{\text{ex}}/Q_{\text{st}}\}]/t \quad (25)$$

と表わされ、 $P(t)$ のより正確な評価が可能になる。ここで、(25)式の $I_{d\lambda}$ と $I_{s\lambda}$ は、それぞれ、基準日の波

Table 1 Absorption coefficients (α_{λ}) of methyl iodide.

Wavelength λ (nm)	α_{λ}^* (cm^2)	Wavelength λ (nm)	α_{λ}^* (cm^2)
280	2.47×10^{-19}	350	7.07×10^{-23}
290	7.70×10^{-20}	360	2.20×10^{-23}
300	2.40×10^{-20}	370	6.84×10^{-24}
310	7.47×10^{-21}	380	2.13×10^{-24}
320	2.33×10^{-21}	390	6.64×10^{-25}
330	7.26×10^{-22}	400	2.07×10^{-25}
340	2.27×10^{-22}		

* Values obtained by a least squares method from data in the reference of 8).

Fig. 4 Theoretical specific absorption rate constant ($k_{a\lambda}$) in early July as a function of wavelength at $F=2$ and $D=0$.

長別直射光強度と散乱光強度である。本報では、(25)式を計算結果と実験結果との比較に用い、太陽光強度の天候に対する補正法の有効性を検討した。

2. 計算結果

1) 光子吸収速度

光子吸収速度 $k_{a\lambda}$ を(21)式にもとづいて計算した。結果の1例として、7月上旬における $k_{a\lambda}$ と波長 λ との関係を図. 4に示す。計算条件は、 $F=2$, $D=0$ である。図から、 $k_{a\lambda}$ は波長 310 nm 付近でピークを形成し、この波長域の光が CH_3I の分解反応に最も寄与していることがわかる。これは地上に到達する太陽光強度は波長 290 nm 以上では波長とともに増加していくが、 CH_3I の光吸収係数が 260 nm 以上では逆に減少していく⁸⁾ためである。正午の太陽光強度は午前7時の強度よりもはるかに強いので、 $k_{a\lambda}$ も正午のほうがかなり大きな値となっている。また、午前7時の $k_{a\lambda}$ のピーク位置は、正午のときの位置よりも長波長側にある。これは、前述したように、天頂角が大きくなると短波長側の太陽光の大気層による減衰がより大きくなることを反映したものである。この傾向は天頂角の大きい季節にはより顕著となり、冬期早朝の場合、 $k_{a\lambda}$ のピークは波長 330 nm のところに現われる。

(2) 速度定数の時間変化

7月上旬における CH_3I 光分解反応の速度定数 R の1日の時間変化を図. 5に示す。図中の上の二つの曲線は $F=2$ の場合であり、下の二つの曲線は $F=1$ の場合である。また、実線と破線は、それぞれ、大気中粒子の

Fig. 5 Diurnal variation of theoretical photolysis rate constant (R) of methyl iodide in early July.

等価厚因子 D が 0 と 10 の場合を表わしている。 R は 11~12 時頃に最大となり、朝夕は小さな値となっている。この変化は太陽光強度の変化に対応するものである。 $F=2$ のときの R は $D=0$ と 10 の場合でほぼ同じ値となっており、その最大値は約 $1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ となった。一方、 $F=1$ のときの R は D に依存しており、その最大値は $D=0$ と 10 の場合に対し、それぞれ、約 6×10^{-6} と約 $5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ となった。 F の値によって、 R の D への依存性が異なる理由は、次のように説明される。Fig. 1 と 2 に示したように、 D が増加すると散乱光強度 $I_{s\lambda}$ は増加するが、直射光強度 $I_{d\lambda}$ がより多く減少するため、全太陽光強度は減少する。したがって、(22)式からわかるように、 $F=1$ のときは D の増加による全太陽光強度の減少がそのまま影響するため、 R が D に依存することになる。それに対して、 $F=2$ のときは(22)式中の $I_{s\lambda}$ に 2 を乗ずることになるので、 D の増加による $I_{d\lambda}$ の減少分を相殺する形となり、 R の D への依存性が少なくなったものである。

(3) 分解速度の時間変化

太陽光による CH_3I 分解反応の1時間平均の速度を $P_h(\% \text{ hr}^{-1})$ とすると、その1日の時間変化は(24)式から求まる。7月上旬における結果を図. 6に示す。図からわかるように、 $F=2$ の場合の P_h の最大値は 11~12 時に現われ、その値は1時間当たり約 $3.6\% \text{ hr}^{-1}$ となる。また、 $F=1$ の場合は D の値に依存しており、 $D=0$ と 10 に対して、それぞれ、 P_h の最大値は約 2.3 と $1.9\% \text{ hr}^{-1}$ である。冬期のときの P_h の最大値は、 $F=2$ の場合約 $1.5\% \text{ hr}^{-1}$ であり、 $F=1$ の場合 $D=0$ と 10 に対して、それぞれ、約 0.98 と $0.71\% \text{ hr}^{-1}$ である。

Fig. 6 Diurnal variation of theoretical hourly average photolysis rate (P_h) of methyl iodide in early July.

(4) 分解速度の季節変化

1日平均の CH_3I 光分解反応の速度 P_d ($\%\text{d}^{-1}$) も、(24)式から求めることができる。Table 2 に、 $F=2$, $D=0$ のときと $F=1$, $D=10$ のときの1日平均の分解速度 P_d ($\%\text{day}^{-1}$), 1日平均の反応速度定数 R_d (day^{-1}), および光分解反応にもとづく半減期 T_p (d) の年間の季節変化を示す。また、Fig. 7 に1日平均の分解速度 P_d ($\%\text{day}^{-1}$) の季節変化を示す。図の上の二つの曲線が $F=2$ の場合、下の二つの曲線が $F=1$ の場合である。また、実線が $D=0$ の場合、破線が $D=10$ の場合である。図からわかるように、 P_d はいずれの場合も、7月

Fig. 7 Annual variation of theoretical daily average photolysis rate (P_d) of methyl iodide.

頃最大となり、12月頃最小となる。これは太陽光強度の変化によるものである。 $F=2$, $D=0$ のときの P_d の最大値は約 $24\%\text{day}^{-1}$, 最小値は約 $7.6\%\text{day}^{-1}$ である。また、 $F=1$, $D=10$ のときの最大値は約 $13\%\text{day}^{-1}$, 最小値は約 $3.5\%\text{day}^{-1}$ である。

光分解反応にもとづく半減期 T_p の最小値は、表に示したように、 $F=2$, $D=0$ のとき 2.5 日、 $F=1$, $D=10$ のとき 5.0 日となる。これは ZAFIRIOU⁹⁾ が計算した CH_3I の平均寿命 (4~8 日) を換算した半減期 2.8~5.5 日と一致している。また、 T_p の最大値は $F=2$, $D=0$ のとき 8.8 日、 $F=1$, $D=10$ のとき 20 日とな

Table 2 Annual variation of daily average photolysis rate (P_d) and rate constant (R_d), and half life by photolysis (T_p), calculated.

Month	Day	$F=2, D=0$			$F=1, D=10$		
		P_d ($\%\text{d}^{-1}$)	R_d (d^{-1})	T_p (d)	P_d ($\%\text{d}^{-1}$)	R_d (d^{-1})	T_p (d)
Jan.	1	7.9	0.082	8.4	3.6	0.037	19
Feb.	1	9.0	0.094	7.4	4.1	0.042	16
Mar.	1	13	0.13	5.2	6.0	0.062	11
Apr.	1	17	0.18	3.8	8.4	0.088	7.9
May	1	20	0.23	3.0	11	0.11	6.3
Jun.	1	23	0.26	2.6	12	0.13	5.3
Jul.	1	24	0.28	2.5	13	0.14	5.0
Aug.	1	24	0.27	2.6	13	0.13	5.2
Sept.	1	21	0.23	3.0	11	0.11	6.1
Oct.	1	16	0.18	3.8	8.1	0.085	8.2
Nov.	1	11	0.12	5.8	5.3	0.055	13
Dec.	1	7.6	0.079	8.8	3.5	0.035	20

る。 ^{131}I の放射性半減期は約 8 日であるので、 $F=2$, $D=0$ のときのすべての T_p と $F=1$, $D=10$ のときの 4~10 月の T_p は、 ^{131}I の半減期よりも短いあるいはほぼ同じ値となっている。なお、これらの T_p は、太陽光を連続照射した場合の日数ではなく、光分解の起こらない夜間も含めた暦上の日数である。

(5) 緊急時計画領域内における分解割合

米国原子力規制委員会と環境保護庁の緊急時指針²⁴⁾では、100 万 kWe 原子力発電所の最大規模の事故のとき、ヨウ素放出の場合の食品摂取等に対する緊急時計画領域を、放出源から半径 80 km の 60° 範囲と定めている²⁵⁾。したがって、ヨウ素が放出されてから、この計画領域の境界へ到達するまでの時間は、風速が 1 と 5 m/sec の場合、それぞれ、約 1 日と約 4 時間となる。これらの時間を用いて計算すると、7 月上旬正午頃の $F=2$, $D=0$ の場合、境界へ到達するまでに分解する CH_3I の割合は、風速 1 と 5 m/sec に対して、それぞれ、約 24 と 13% になると推定される。また、冬期には、それぞれ、約 7.6 と 5.3% になる。

III 実 験

1. 実験方法

CH_3I の太陽光による分解速度についての計算結果の妥当性を検討するため、以下の実験を行った。光学用石英ガラスで製作した反応容器に、空気と非放射性 CH_3I ガスを封入した後、屋外にて太陽光に曝らし、照射前後の濃度変化から分解速度を求めた。

実験に用いた CH_3I は、市販品をさらに分留により精製したものである。反応容器と屋外設置用ホルダーの概略図を Fig. 8 に示す。反応容器本体は、厚さ 3 mm の光学用石英ガラス製で、外径 100 mm ϕ 、高さ 100 mm、内容積 675 cm³ の円筒形を成している。底面は試料ガスを給排気するためのコックおよびガスクロマトグラフ分析用のサンプリング孔を備えている。実験中、サンプリング孔はシリコンゴム栓で密封した。反応容器内の CH_3I 濃度の測定には、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフを用いた。屋外設置用ホルダーはアクリル酸樹脂で製作した。

実験手順は次のとおりである。まず、反応容器内をエーロゾルを除いた屋外空気で満たした。このとき、容器内の圧力を約 670 mmHg に減圧調節した。その後、少量の CH_3I ガスを容器内に注入し、 CH_3I 初期濃度を約 0.6 g/m³ に設定した。濃度測定後、 CH_3I が反応容器から漏洩しないように、コックやサンプリング孔などのすきま部分にパラフィン塗布した。この操作と内部を大

Fig. 8 Diagram of reaction vessel.

気圧より減圧させたことにより、 CH_3I の容器外への漏洩率を 0.1% hr⁻¹ 程度に抑えることができた。

以上のように準備した容器を、原研構内の建物（4 階建）の屋上に設置した。昼間、容器を太陽光に曝らし、日没後回収し、再び濃度を測定した。なお、照射中の反応容器からの CH_3I 漏洩率を推定するため、太陽光の照射前後に CH_3I を封入した反応容器を暗所に数時間保管し、その間の濃度減少から漏洩率を測定した。この漏洩率を太陽光照射中の濃度減少率から差し引くことによって、正味の太陽光による分解速度を求めた。

2. 実験結果

CH_3I の太陽光照射実験は、1984 年 4 月 20, 24, 25 日および 6 月 6 日の 4 回（以下、それぞれ Run 1, 2, 3, 4 と呼ぶ）を行った。各実験日の日射量は Fig. 3 に示されている。実験日には比較的晴れている日を選んだが、Fig. 3 からわかるように、これらの日は必ずしも快晴ではなかった。

反応容器からの CH_3I 漏洩率を差し引いた後の 1 日平均の CH_3I 分解速度の実験値を Table 3 の第 3 欄に示す。ただし、Run 2 から 4 は朝から夕方まで照射した結果から求めた 1 日平均の分解速度であるが、Run 1 は正午から太陽光照射を開始したので、正午から夕方までに分解した CH_3I 量から求めた 1 日平均の分解速度である。Run 1 から 4 における分解速度は、それぞれ、3.8, 5.1, 7.5, 6.9% d⁻¹ であった。

3. 実験値と計算値の比較

Run 1 から 4 の各実験日における 1 日平均の CH_3I の

Table 3 Comparison between experimental and theoretical photolysis rates of methyl iodide.

Run No.	Experimental date	Daily average photolysis rate (%d ⁻¹)					
		Experimental	Theoretical				
			<i>D</i> =0	<i>D</i> =1	<i>D</i> =3	<i>D</i> =5	<i>D</i> =10
1	April 20	3.8*	7.0	6.6	6.2	5.8	5.4
2	April 24	5.1	8.7	8.3	7.6	7.2	6.7
3	April 25	7.5	7.8	7.3	6.8	6.4	6.0
4	June 6	6.9	10.5	10.0	9.4	9.0	8.4

* Daily average photolysis rate obtained by a half day experiment.

分解速度の計算値は、実験日の天候補正を加えた(25)式から推定できる。天候補正に必要な基準日には、**Fig. 3**に示したように、Run 1 から3に対しては4月14日を、Run 4 に対しては6月6日を選んだ。

本実験のように、ガラス製の反応容器を用いた場合、ガラスにより太陽光が吸収や反射を受け、容器内の太陽光強度が実際の強度よりも弱くなることが予想される。そこで、上記の天候補正の他に、反応容器のガラスによる吸収や反射の効果を補正する計算を次のように行った。

ガラスの吸収や反射にもとづく反応容器の太陽光平均透過率を T_v とし、(12)式と組み合わせると、反応容器内の太陽光強度 J_i は、次式で表わされる。

$$J_i = T_v I_{\text{ex},\lambda} = T_v I_{\text{st},\lambda} Q_{\text{ex}} / Q_{\text{st}} \quad (26)$$

T_v の計算法については付録で述べるが、 T_v の計算値の1例を示すと、Run 3 の正午のときには0.83となる。ただし、 T_v は天頂角 z に依存するため、評価日時によって変化する。(26)式の J_i を用いて、反応容器内での CH_3I 分解速度の計算値を求め、実験値と比較した。

以上の計算法にもとづいて推定した反応容器内における1日平均の CH_3I 分解速度を実験値とともに **Table 3**に示した。表には大気中粒子の等価厚因子 D が0, 1, 3, 5, 10 の場合の計算値を示してある。なお、散乱光の通過距離に関する補正係数 F は反応容器の形状から見て1に近いと考えられるので、 $F=1$ として計算した。 D の値を正確に推定することは困難であるが、原研周辺は大気汚染が比較的少ないと考えられることから、3を越えることはないであろう。したがって、計算値と実験値との比較は D が3以下の場合について行えば十分であろう。

Run 3 の場合、 $D=0$ と1のときの計算値(7.8と7.3%day⁻¹)は実験値(7.5%day⁻¹)とよく一致している。その他のRun の場合は、計算値のほうが実験値よ

りも大きく、Run 1, 2, 4 に対し、 $D=0$ のときには、それぞれ、1.8, 1.7, 1.5 倍、また $D=3$ のときには、それぞれ、1.6, 1.5, 1.4 倍となっている。しかし、いずれの場合も、計算値と実験値は係数2以内で一致している。これらの計算値と実験値との違いについての計算上の原因としては、基準日の実際の太陽光強度が計算によって求めた太陽光強度よりも低く、(12)式による天候補正が不十分であったこと、また、実験上の原因としては、反応容器からの CH_3I 漏洩率の過大評価あるいは実験中の反応容器外表面への水滴や粉塵の付着による太陽光の減衰などが考えられる。

以上のことから、本計算法は、太陽光による大気中の CH_3I の光分解速度を、悪い条件の場合でも係数2以内で十分推定することができるといえる。また、日射量にもとづいた天候補正法は、適切な基準日を選んだ場合、非常に有効であるといえる。

IV 結 論

大気中に放出された放射性ヨウ化メチル (CH_3I) の太陽光による分解反応の速度定数と分解速度を計算によって推定し、実験値との比較を行った。その結果、次の結論を得た。

- 晴天日の CH_3I の分解反応速度定数と分解速度の計算値は、1日のなかでは太陽光強度が最も強くなる正午頃最大となる。また、放出されたプルームが広がっており、大気汚染も少ない場合、7月上旬正午の晴天時における1時間平均の分解速度の計算値は約3.6%hr⁻¹となる。
- 晴天日の1日平均の CH_3I 分解速度の計算値は、7月頃に最大(約24%day⁻¹)となり、12月頃に最小(約7.3%day⁻¹)となる。また、光分解反応にもとづく半減期は、夏期が約3日、冬期が約9日となる。
- 事故時に原子力施設から放射性ヨウ素が放出された後、米国原子力規制委員会が定めている緊急時計画領

域(放出点から 80 km 以内)の境界に到達するまでに分解する CH_3I の割合は, 7 月上旬の晴天のとき, 風速 1 と 5 m/s の場合に対して, それぞれ, 約 24 と 13% となる。

4. 光学用石英ガラス製の反応容器に非放射性 CH_3I ガスと空気を入れ, 太陽光を照射する実験を行い, CH_3I 分解速度を測定した。実験値と計算値を比較した結果, 計算値は実験値に対し係数 2 以内で一致し, 本計算法が妥当であることがわかった。また, 日射量にもとづく天候補正計算も有効であることがわかった。

本報をまとめるにあたってご指導いただいた日本原子力研究所保健物理部副主任研究員 村田幹生氏ならびに保健物理部 加藤正平氏に深く感謝いたします。さらに, 気象に関する貴重なデータを提供していただいた保健物理部 小畑一氏に深く感謝いたします。

付録 反応容器の太陽光平均透過率 T_v の推定

ガラスに対する光の入射角を φ , 反射率を $RF(\varphi)$, 吸収率を A , その他の原因(乱反射など)による減衰率を X とすると, 反射はガラスの内外表面でそれぞれ起こるので, 光の透過率 $T(\varphi)$ は次式で表わされる。

$$T(\varphi) = \{1 - RF(\varphi)\}^2 (1 - A) (1 - X) \quad (27)$$

反応容器に用いられた光学用石英ガラスに光が垂直に入射したときの透過率 $T(0)$ は, 反応容器の製作会社(日本石英硝子(株))のデータによると, 波長 280~400 nm の光に対し約 0.91 である。また, 吸収はほとんど起こらないので, $A \approx 0$ である。

反射率 $RF(\varphi)$ は次式で表わされる²⁶⁾。

$$RF(\varphi) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\tan^2(\varphi - \chi)}{\tan^2(\varphi + \chi)} + \frac{\sin^2(\varphi - \chi)}{\sin^2(\varphi + \chi)} \right\} \quad (28)$$

$$\chi = \sin^{-1} \{ (\eta_0 / \eta) \sin \varphi \}$$

ここで, χ : 屈折角, η : ガラスの屈折率, η_0 : 空気の屈折率。

η_0 はほぼ 1 であり, η は製作会社のデータによると約 1.485 であるので, 垂直入射 ($\varphi = 0$) の場合, $RF(0)$ は 0.038 となる。

(27) 式に, $T(0) = 0.91$, $A = 0$, $RF(0) = 0.038$ を代入すると, $X = 0.052$ が得られる。 X は光の入射角に依存すること考えられるが, ここでは X は定数であると仮定した。

太陽光からの散乱光の入射方向が直射光と同じであると仮定すると, 太陽光が反応容器の上面から入射する場合, 入射角と太陽の天頂角 z は一致する。しかし, 側面から入射する太陽光の入射角は, 容器が円筒形であるた

め, 入射位置に依存する。そこで, 上面と側面から入射する太陽光に対する透過率を, それぞれ分けて計算した。これらの各透過率を $T_{vu}(z)$ と $T_{vs}(z)$ とすると, 太陽光平均透過率 T_v は, 天頂角 z の関数として次式で表わされる。

$$T_v(z) = \{V_u(z)T_{vu}(z) + V_s(z)T_{vs}(z)\} / V \quad (29)$$

ここで,

V : 反応容器の体積

$V_u(z)$: 上面から入射した光が通過する体積

$V_s(z)$: 側面から入射した光が通過する体積

V は, Fig. 9 に示すように反応容器の水平断面の円半径を r , 高さを $H_v (=2r)$ とすると, 次式で表わされる。

$$V = \pi r^2 H_v = 2\pi r^3 \quad (30)$$

$V_u(z)$ は, $z < 45^\circ$ の場合,

$$V_u(z) = 4r^3 \left\{ \cos^{-1}(\tan z) + \frac{2}{3 \tan z} - \frac{2\sqrt{1 - \tan^2 z}}{3 \tan z} - \frac{1}{3} \tan z \sqrt{1 - \tan^2 z} \right\} \quad (31)$$

で表わされ, $z \geq 45^\circ$ の場合, 次式で表わされる。

$$V_u(z) = 8r^3 / (3 \tan z) \quad (32)$$

$T_{vu}(z)$ は (27) 式の φ を z で置き換えた式で表わされる。

$$T_{vu}(z) = T(z) = \{1 - RF(z)\}^2 (1 - X) \quad (33)$$

ただし, $X = 0.052$ である。

反応容器の側面から光が入射した場合, Fig. 9 に示した角度 ξ の位置における入射角 ζ は, 次式で表わされる。

$$\zeta = \cos^{-1}(\sin z \cos \xi) \quad (34)$$

$V_s(z)T_{vs}(z)$ は, $z < 45^\circ$ の場合,

$$V_s(z)T_{vs}(z) = \int_0^\delta 2r^2 \tan z T(\zeta) d\xi + \int_\delta^{\frac{\pi}{2}} 2r^2 \cos \xi \left(2 - \frac{\cos \xi}{\tan z} \right) T(\zeta) d\xi \quad (35)$$

$$\delta = \cos^{-1}(\tan z)$$

で表わされ, $z \geq 45^\circ$ の場合, 次式で表わされる。

$$V_s(z)T_{vs}(z) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2r^2 \cos \xi \left(2 - \frac{\cos \xi}{\tan z} \right) T(\zeta) d\xi \quad (36)$$

(35) と (36) 式は数値積分によって計算した。

(30) ~ (36) 式を (29) 式へ代入し, 反応容器の太陽光平

Fig. 9 Schematic diagram of reaction vessel for evaluation of light transmission.

均透過率 $T_v(z)$ を求めた。

参 考 文 献

- 1) C.A. PELLETIER, E.D. BAREFOOT, J.E. CLINE, R.T. HEMPHILL, W.A. EMEL and P.G. VOILLEQUÉ; EPRI-NP-495 (1978).
- 2) C.A. PELLETIER, J.E. CLINE, E.D. BAREFOOT, R.T. HEMPHILL, P.G. VOILLEQUÉ and W.A. EMEL; EPRI-NP-939 (1978).
- 3) P.G. VOILLEQUÉ; EPRI-NP-1269 (1979).
- 4) P.G. VOILLEQUÉ and J.H. KELLER; *Health Phys.*, **40**, 91 (1981).
- 5) 原子力委員会; 発電用軽水型原子炉施設周辺の線量目標値に対する評価指針 (1976).
- 6) H. MATSUI, H. NOGUCHI and Y. YOSHIDA; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 527 (1979).
- 7) 野口 宏, 松井 浩, 吉田芳和; 原子力学会誌, **24**, 381 (1982).
- 8) 野口 宏, 松井 浩, 村田幹生; 原子力学会誌, **25**, 658 (1983).
- 9) O.C. ZAFIRIOU; *J. Geophys. Res.*, **79**, 2730 (1974).
- 10) 玉虫文一ら (編); “理化学辞典”, p.447 (1971), 岩波書店, 東京.
- 11) P.A. LEIGHTON; “Photochemistry of Air Pollution,” p.6 (1961), Academic Press, New York.
- 12) 近藤次郎 (編); “大気汚染—現象の解析とモデル化—”, p.144 (1975), コロナ社, 東京.
- 13) 玉虫文一ら (編); “理化学辞典”, p.915 (1971), 岩波書店, 東京.
- 14) F.S. JOHNSON; *J. Meteorol.*, **11**, 431 (1954).
- 15) G.M.B. DOBSON; *Proc. Roy. Soc.*, **A129**, 411 (1930).
- 16) R. PENNDORF; *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 176 (1957).
- 17) 東京天文台 (編); “理科年表”, p.10 (1984), 丸善, 東京.
- 18) 東京天文台 (編); “理科年表”, p.166 (1984), 丸善, 東京.
- 19) 筒井俊正, 神山雅英, 吉永 弘 (編); “応用光学概論”, p.347 (1957), 金原出版, 東京.
- 20) M.I. CHRISTIE; *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 411 (1958).
- 21) 炉心損傷事故調査解析タスクフォース; JAERI-M 84-055, p.261 (1984).
- 22) D. PORRET and C.F. GOODEVE; *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 690 (1937).
- 23) J.G. CALVERT and J.N. PITTS, Jr.; “Photochemistry,” p.525 (1966), John Wiley & Sons, New York.
- 24) U.S. Environmental Protection Agency; NUREG-0396, EPA 520/1-78-016 (1978).
- 25) 南賢太郎, 沼宮内弼雄, 国分守信, 吉田芳和; JAERI-M 8966 (1980).
- 26) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明 (編); “ガラスハンドブック”, p.611 (1975), 朝倉書店, 東京.