環境汚染物質の放射化分析における諸問題[†]

日本アイソトープ協会理工学部会
環境汚染物質の放射化分析に関する専門委員会*

1. 緒 言

昭和46年9月、日本アイソトープ協会理工学部会に当専門委員会が設けられ、昭和46年10月12日以降昭和49年10月29日の期間において18回の会合が行なわれた。

この専門委員会ではつぎの諸事項について審議、研究を行なって問題点を明らかにした。

- (1) 内外の研究例の紹介と検討
- (2) 公害関係の法令、条令などによる規制と、これに関連する技術上の問題
- (3) 汚染物質の放射化分析に関する技術上の問題
- (4) 利用促進のための当面および将来の体制整備に関する問題
- (5) 専門委員会委員の共同研究
- (6) 普及のための啓蒙宣伝

以上の検討結果を取りまとめた「環境汚染物質の放射化分析に関する専門委員会報告書」が理工学部会常任委員会に対して提出されたが、この資料では上記報告書の概要を簡単にまとめた。

2. 公害対策に対する放射化分析法の概要

環境試料のなかで非破壊的な放射化分析の可能な試料としては大気ばいじん、淡水、石油類、合成樹脂、植物、穀物、毛髪および生体試料の一部などを挙げることができる。しかし、ほとんどの試料に含まれるNa, Br, Mnによって分析の感度が低くなることも少なくない。

何らかの化学処理をしないと分析のできない試料としては魚介類、生体組織、加工食品、土壌、鉱石、汚染水および海水が挙げられる。これらの試料についてはマトリックスとなる放射性核種を除去効率の良い吸着分離剤で除去するか、イオン交換樹脂等を用いて群分離することにより感度をあげることができる。選択的な吸着分離剤としてNaの除去に加水五酸化アンチモン(HAP)¹⁾、Pの除去にアルミナ²⁾、Brの除去に

塩化第一銅³⁾がよく用いられる。

大気ばいじんや重油などに含まれる多種類の元素を非破壊的な放射化分析によって定量する場合の照射条件としては一般に分析試料を2つに分け、その1つについては3分、10時間、他の1つについては1時間の照射をし、冷却時間と測定時間を変えることによってできるだけ多数の元素を定量する方法がとられる。それぞれのグループのなかのいくつかの核種の生成放射能が強い場合には可能な範囲でさらに冷却するか、もしくは検出器から離して測定する。後者の場合標準試料により幾何学的な変動のファクタを求めておく。これよりさらに放射能が強く、上述の方法によって定量できない場合には、前に述べた方法でマトリックスとなる元素を除去するか、もしくは群分離をしなければならない。

1) 誤差の要因

放射化分析では一般に試料と標準試料を同時に照射してその放射能と比較する方法が用いられる。このよ

[†] Problems on Activation Analysis of Pollutants in the Environment. Subcommittee on Activation Analysis of Pollutants in the Environment, The Physical Sciences and Industry Committee, The Japan Radioisotope Association.

* 当専門委員会の構成はつぎのとおりである（敬称略）

委員長 小林昌敏（日本原子力研究所）
委員 有馬省一（日立エンジニアリング㈱）、加地信（千葉県公害研究所）、狐塚寛（富山大学薬学部）、才木義夫（神奈川県公害センター）、渋谷政夫（農林省農業技術研究所）、高瀬明（国立公衆衛生院）、檀原宏（農林省畜産試験場）、（故）千葉盛人（日本分析化学研究所）、永塚澄子（東京都立アイソトープ総合研究所）、西井敏夫（東京都公害研究所）、野崎正（理化学研究所）、坂東昭次（日本分析センター）、真室哲雄（大阪府立放射線中央研究所）、矢野直（気象庁気象研究所）

うな比較法において得られる試料中の特定元素の濃度は補正項 $F(=\pi f_i)$ を乗じて得られる。 f_i には f_1 (減衰), f_2 (中性子照射量の差), f_3 (中性子の吸収), f_4 (副反応), f_5 (化学的収率) などの要素がある。誤差をできるだけ少なくするためには, つぎのような手法が用いられる。

2) 標準試料とフラックスモニタ

標準試料は分析試料と同じ成分で, しかも目的とする元素の既知量を含んでいることが望ましい。実際には分析試料に既知量の目的元素を加え, 添加分を計算で差し引く, もしくは試料中に存在する目的元素の量の100倍以上に相当する既知量の目的元素を加え, 最初に存在していた目的元素の量を無視するやり方がある。分析試料に擬似した標準試料をつくるには事実上は困難が多く, そこで一般には100 $\mu\text{g/ml}$ ~200 $\mu\text{g/ml}$ の目的元素を含む希薄溶液を1 mlくらい採取してそのまま標準試料に用いるかまたは0.1 ml程度をろ紙に浸み込ませる方法がとられている。前者の場合は放射化後に目的元素の担体を添加して, 分析試料中の含有量にはほぼ等しい量まで希釈する。

照射時における分析試料と標準試料の中性子照射量の差(バラツキ)を補正するにはフラックスモニタが用いられる。ほとんどの元素が熱中性子領域で共鳴吸収を行なうため, 目的元素以外の元素をフラックスモニタとして使うことができるが, Uなどの場合には補正が必要になる。フラックスモニタとしてはAl-Mg-Co合金⁴⁾, 金線, 銅線などが用いられる。B, CdおよびGdのように中性子吸収断面積の大きな元素を含む試料を照射するには, 濃度の異なるいくつかのフラックスモニタ溶液を分析試料に添加し, 検量線をつくって補正しなければならない。大気ばいじんあるいは水のように同種の試料を数多く用い, しかも多元素分析をする場合にはつぎのような方法を用いる。

試料番号 1 (x_s を添加) 1, 2, 3... n

目的元素の含有量 $x_1+x_s, x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

フラックスモニタ重量 $f_s, f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$

目的元素の放射能 $X_1'+X_s, X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$

フラックスモニタの放射能 $F_s, F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$

フラックスモニタの重量は一定($f_s=f_1=f_2=f_3=\dots=f_n$)であることから

$$(X_1'+X_s)F_1x_1=F_sX_1(x_1+x_s)$$

$$F_1X_1'=F_sX_1$$

が成り立つ。そこで

$$x_1=\frac{F_sX_1x_s}{(X_s+X_1)F_1-F_sX_1}$$

$$X_s=\frac{F_sX_1x_s}{F_1x_1}$$

となるから, 試料番号 No. 1 と標準試料の放射能を求めることができる。同様にして試料番号 n の含有量 x_n を求めるには

$$X_sF_nx_n=X_nF_sx_s$$

$$x_n=\frac{X_n}{X_s} \cdot \frac{F_s}{F_n} \cdot x_s$$

が得られ, 中性子フラックスの差および中性子吸収を補正した値が得られる。

3) 放射線測定

目的元素の含有量の差が試料によって大きく異なる場合や, 共存する元素の影響のために同じ位置で測定できない場合がある。試料によって測定位置を変えるさいには, あらかじめ標準試料溶液から濃度の異なる標準試料をいくつか作成し, それぞれの位置で測定を行なってエネルギー別の補正係数を求めておき, 試料の測定に対して補正する。

4) γ 線スペクトルの解析

光電ピークの計数を求めるにはコペル法⁵⁾とよばれる簡便な面積計算法が用いられる。この方法ではピーク値の左右両側に同じチャンネル数の区間をとり, その両端を結ぶ直線から上部の面積の計数値を比較する。この場合スペクトルの形状に応じて適当な改良をすることが望ましい。

Ge(Li) 半導体検出器を用いて測定する場合には, 1試料のデータから多数の元素を定量することが多く, またデータの自動処理のために電子計算機で γ 線スペクトルの解析をすることが必要になる。電子計算機による解析の手順の概略はつぎのとおりである。

(1) γ 線スペクトルの平滑化

(2) 光電ピークの自動検出

(3) 光電ピークの面積計算

5) 分析作業の省力化と処理能力

放射化分析法は手法の点で自動化に適しているといえる。自動測定にオートマチックサンプル・チェンジャを用いれば, 従来年間の処理試料数700であったものを1名で1,800試料も処理できるようになる。1つの試料で40元素を分析するとすれば, 1台の測定器で72,000成分の分析が可能となる。

つぎは単一比較法の利用であるが, 一定条件で照射した標準試料の γ 線スペクトルの標準ライブラリを作成しておき, 分析試料の照射量はフラックスモニタで

代用する。分析試料は大気ばいじん、石油というように類型化することができ、また分析を必要とする元素も限定されるので、照射条件および測定条件を規格化することにより簡単なプログラムで解析できるようになる。このほか放射化分析でとくに妨害となることの多い ^{24}Na や ^{82}Br などを化学的に除去するための自動化装置など、化学処理も含めた自動化の傾向にある。

6) 放射化分析の短所

微量分析では精度の高い分析法といえるが、数%～数十%程度の主成分を分析する場合にも1～3%の誤差は避けられない。

放射化分析法は元素分析の方法であって化学形態まではわからない。たとえば無機水銀と有機水銀のような化合物の区別や6価と3価のクロムのような酸化状態の区別もできない。また放射線の影響で有機水銀が無機化したり、原子価が変化することが多い。

元素によって分析感度に大きな差があり、環境汚染物質のなかで重要視されている鉛や鉄の分析感度がひじょうに悪い。この場合 RI 線源を用いるエネルギー分散型のけい光X線分析を併用するとよい。

3. 公害対策と放射化分析の可能性

1) 公害対策における測定、分析業務

狭義の公害対策としては法的規制にもとづく環境汚染の測定業務があり、この場合には対象物質が定められていて、ルーチンな分析業務が多い。放射化分析法の適用性の検討が進めば、この方法が公定法に取り上げられる可能性も多い。広義の環境汚染に関する測定分析業務としては、調査研究の分野において放射化分析法が利用される可能性が大きい。

2) 放射化分析利用の可能性

とくに水質汚染については水質評価に用いられるパラメータのうち放射化分析の適用が可能と思われる元素が多く、その利用が要望されている。調査研究の分野ではバックグラウンドの調査、環境における汚染物質の挙動、生体への侵入、生体内の分布、発生源の追求などが挙げられる。

環境汚染物質といわれるものも、人為的に作られた特殊な合成物質を除くともともと天然に存在しているもので、したがって土壌圏、水圏、大気圏中のバックグラウンド濃度を明らかにしないかぎり、汚染をうんぬんすることはできない。土壌中の重金属の全国的な分布の状態を知るために、放射化分析はきわめて有用な方法の1つといえる。

大気汚染に関連しては粉じんの問題がある。現在広域汚染物質として径 10μ 以下の浮遊粒子状物質についての環境基準が制定されているが、現状では粒子そのものの自害性ではなく、他の汚染質との共存による複合汚染の問題を中心に、その発生源や質は無視して量的規制にとどまっている。早晚質の検討が行なわれることは必至で、すでに、バックグラウンド調査の意味をも含め、各所で採集した試料についての重金属の分析に放射化分析が大きな役割を果たしている。

汚染物質の生体への影響に関連して、原因物質の生体への侵入、蓄積、分布や、逆に生体内での分布からの原因物質の推定、あるいはまた樹木の葉の中での含有量その他地域的な分布などによる環境汚染状況の推定など、多数の検体について多種元素の非破壊的分析を行なうには放射化分析が有利である。現在問題とされていない元素が人体に対する影響の点で重要な意味をもつことがないとはいえず、放射化分析の特殊性が不明な有害物質や原因物質の発見につながる可能性も重視すべきである。

汚染物質の発生源の追求に対しても放射化分析の有利性が見られる。原料、燃料の分析では、たとえば鉱石の採取のさいに採取目標となる成分や、はっきりしている有害成分の含有量は分析によって決められているが、その他の成分については不明なことが多い。精錬、加工の工程でこれらの成分が有害汚染質として放出される可能性を考え、あらかじめ微量成分の確認をしておく必要がある。原油、重油の微量元素含有量はその起源や産地によって大きく異なり、しかも水洗や揮発などにより変化しないといわれているが、あらかじめ産地別の原油や製品についての分析値を出しておけば、燃焼によって大気中に放出される微量汚染質、原油、重油の流出、漏えい、投棄による海洋汚染、水生物被害などの場合の出所の追求や判定に資することができる。

最近公害対策に関する考え方が大きく転換しつつあり、地域や国全体についての汚染、自然の浄化能を考慮に入れた環境公害という考え方を取り、これに基づいて総排出量を規制する方向へ進んでいる。早晚環境容量の問題を取り上げることになるが、放射化分析の分野はこのような状況のなかでますます拡大するものと思われる。

4. 大気浮遊じんの分析

1) サンプルング

浮遊じんの採取にはハイボリューム式およびローボ

リューム式のサンブラがよく用いられる。前者ではたとえば20cm×25cmの大型フィルタをととして1.3m³/min、後者ではたとえば4.7cmφのフィルタをととして20l/min程度の速度で吸引する。

金属元素による大気汚染の調査などでは1週間～10日、場合によると1か月間昼夜連続でサンプリングを行なうが、この場合にはローボリューム・エア・サンプリングが適当である。逆に短時間のサンプリングではハイボリューム・サンブラが用いられる。

フィルタ上に集められた浮遊じんはフィルタごと放射化するのが簡便であるため、フィルタは妨害元素の含有量ができるだけ少ないものでなければならない。

メンブレン・フィルタは種々の点で適しており、セルローズ・ファイバ製のろ紙は金属含有量の少ない点では優れているが、1μ以下の微細粒子に対する集じん効率が悪く、厚さや通気抵抗のパラツキも大きい。ガラス・ファイバ製フィルタは集じん特性は良いが、金属元素の含有率が高く、ポリスチレン・フィルタも金属含有率が少し高い。メンブレン・フィルタもNa, Al, Cl, Ca, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Br, Sb, La などを含んでいるが、1mg/cm²以上の表面密度で集じんを行なえば、これらの微量元素による妨害は少ない。

現在環境大気中の浮遊粒子状物質の濃度について、「(1)連続する24時間の平均1時間値が0.1mg/m³以下、(2)1時間値が0.2mg/m³以下」という両条件がつねに満足されることを基準にしている。ただし浮遊粒子状物質とは化学的性質や生成過程を問わず、10μ以下のものをいう。

大気浮遊じんの元素分析ではこのような基準があるために10μ以下の粒子に着目する必要を生じ、小型のサイクロンやインパクタを利用した分粒装置が取り付けられ、しかも一定の吸引速度で採集できる調節装置のついたエア・サンブラが開発された。

大気浮遊じんの粒度別元素組織について詳細にしらべることは今後の課題であり、カスケード・インパクタ⁶⁾やアンダーセン・サンブラ⁷⁾で粒度別に集めた試料について多元素分析を行なうことも有意義であろう。

2) 機器的放射化分析の適用

フィルタ上に集められた大気浮遊じんは機器的放射化分析にとって好つごうな試料であり、化学的処理を施さずにかなり多数の元素が分析できることが確かめられている^{8)~12)}。機器的放射化分析では照射、冷却、測定条件が異なると分析感度が変わるため、他の分析方法と比較することはかなりむずかしい。たとえ

ば、大都市の浮遊じんについては、5分間照射によりAl, Cl, Ca, Ti, V, Mn, In の7元素を、1～10時間の照射によりNa, K, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Au, Hg, Th, Se の29元素を定量することができる⁸⁾。場合によってはMg, Cu, Irなどが定量されることもある。また分析精度は元素によって異なり、通常2～3%から20～30%にわたる。

機器的放射化分析とけい光X線分析を併用して大気浮遊じんの非破壊的な多元素分析を行なうことが提唱され、ルーチン分析にも応用されようとしている^{13)~15)}。エネルギー分散型けい光X線分析では励起用線源として、⁵⁵Fe, ²³⁸Pu, ¹⁰⁹Cd, ²⁴¹Amなどが用いられるが、多元素分析には⁵⁵Feおよび¹⁰⁹Cdが適している。前者を用いれば(Al), Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Vを、後者を用いればK, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, (Sc), (As), Br, Pb, Rb, Sr, Zr, Nb, Moなどの定量を行なうことができる。しかし、¹⁰⁹Cdは線源の価格が高く、放射能の大きな線源を使うことが困難なために測定所要時間が長くなるのが欠点である。このような理由によりルーチンな分析には⁵⁵Feと²⁴¹Amの組合わせが適していると思われる。

大都市の大気浮遊じんについては機器的放射化分析とエネルギー分散型けい光X線分析の併用により最高40～45元素を定量することが可能であり、電子計算機によるγ線スペクトルの解析技術は両分析法に共通である。

放射化分析法による工業地帯の大気浮遊じんの解析についてはR. Damsらの研究¹²⁾がある。

わが国における応用例としては真室ら¹⁶⁾が行なった大阪市周辺での大気浮遊じんに含まれる諸元素の季節変化の観測、大阪府および兵庫県東部の計30点における地域差の観測¹⁷⁾、皮膚炎を誘発する有害物質としてのSeの確認と発生源の追求¹⁸⁾のほか、環境庁のプロジェクト研究「大気汚染物質の調査分析」における放射化分析法ならびにRI けい光X線分析法の採用の可否の検討と全国各地についての地域差の検討¹⁹⁾などがある。

気象研究所の前橋らは大気浮遊じんの粒度と含有元素との関係を検討し⁶⁾、また真室らは航空機のジェット・エンジンから排出される粉じんの分析²⁰⁾も行なった。

5. 水質汚濁物質の分析

環境汚染物質の水圏への侵入の問題は有機水銀によ

る水俣病、カドミウムによるイタイイタイ病などの痛ましい事件によってクローズアップされたが、IAEA主催のシンポジウム(Use of Nuclear Techniques in the Measurement and Control of Environmental Pollution, Salzburg, 1970, Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, Beograd, 1972)などでも環境汚染物質の放射化分析に関連する論文はかなりの数にのぼっている。しかし水試料の放射化分析は他の対象物にくらべてまだ多くの技術的問題が残されている。

サンプリングおよび試料の前処理は水試料以外のものと共通の問題を含んでいるが、水試料の前処理ではふつう孔径 0.45μ のミリポアフィルタで懸濁物質をろ過し、ろ液を真の溶液としている。しかし、このろ紙はHgなどの金属元素を含んでいることがあるので、 HNO_3 で十分洗浄したものを使用するのが望ましい。

試料水の保存中における容器への微量元素の吸着については十分な注意が必要である。 ^{203}Hg を用いた吸着の実験²¹⁾では 0.26 mg/ml の濃度で HNO_3 によりpHを1に調節した場合でも、ポリエチレンびんでは24時間後に10%、48時間後に27%の吸着が見られるのに対し、ガラスびんでは1,148時間後でも吸着は認められなかったという報告がある。別の報告²²⁾では、海水試料に酸を添加してpHを1.5に調整してもSc, Uなどは顕著な吸着損失が認められたという。酸を添加すると化学形が変わるので注意が必要だが、添加するHCl, HNO_3 などについては市販の超特級試薬でも元素によってはブランク値が高い場合があるので、実験室で再蒸留したものを利用するのが望ましい。

1) 前処理

小型原子炉、大型原子炉のいずれを利用する場合でも濃縮の前処理が必要になる場合が多い。前濃縮法についての報告によると、蒸発乾固法、冷凍乾燥法では試薬による汚染はないが揮発性元素の定量には不適であり、また環境試料ではNaClなどのマトリックス効果が大きい。これに対し沈殿法、イオン交換法、溶媒抽出法などの化学的方法では試薬の添加などによる汚染の危険が大きい。最近有機共沈剤によるAl, U, Cu, Mo, Zn, Vなどの定量法²³⁾や無機共沈剤の利用も試みられている。

2) 放射化学分離

Schutzらの提唱した海水試料の層分離法²⁴⁾は操作が複雑なためあまり利用されていないが、最近マトリックスからの妨害核種の除去方法として、 ^{24}Na に対してHAP(加水 Sb_2O_3)²⁵⁾、 $^{32}\text{PO}_4$ に対して Al_2O_3 、

^{82}Br に対して Cu_2Cl_4 などが用いられている。このほかNaClによるカラム同位体交換法で ^{24}Na を除去する方法²⁶⁾も開発されている。

3) 応用例

さきに挙げた2つの国際会議の例を見ても、水質汚濁に関する重要な元素としては、Hg, As, Cd, Sb, Sn, Seなどを対象として取り上げたものが多い。

スウェーデンのLjunggrenら²⁷⁾は天然の河川水中におけるHg, As, Cdの水準を明らかにする目的で放射化分析を行ない、人為汚染の少ない淡水での $0.02\sim 0.05\text{ ng/g}$ のHg濃度をほぼ天然の水準に近い値としている。これに対してスウェーデン各地で得られた飲料水中のHg濃度は $0.02\sim 0.14\text{ ng/g}$ となっており、浄水場で使用するNaOHの寄与が大きいと指摘している。日本各地の浄水について永塚らの行なったHg, As, Sb, Cu, Zn, Cr, Seの分析²⁸⁾でも、Hgについては $0.01\sim 0.10\text{ ng/g}$ という値が得られている。

ドイツではドナウ河その他の河川の水質管理に冷凍乾燥した試料を用いて放射化分析を行ない、電解工場や硫酸を使用する工場の付近ではHg, Seの濃度が高いことを指摘している²⁹⁾。わが国でも真室ら^{30), 31)}が鉱山排水の流入する河川や淀川水系の試料について放射化分析を適用し、W, Sn, 鉱山の排水の流入付近でW, Sn, Cu, As濃度の高いことを示した。

水質汚濁の1つに海洋や内陸航路における油汚染があるが、D.C. Bryanら³²⁾は世界の主要産地からとれた20種の原油と20種の重油について放射化分析を行ない、V, Mn, Br, Ni, S, Al, I, Ga, Ba, Asなどの含有量の割合が産地によって違うことから油汚染のさいの排油の同定が可能であることを強調している。

6. 農生物関係における応用

農業の分野では大気、水、土壌などの作物、家畜の生育環境が汚染されることによって、収量、生育の低下、品質の劣化を初め、Cdのように農産食品物に対して重大な影響を与える場合も有り得る。これらの問題の究明と解決に放射化分析の利用が有力な手法の1つであることはいうまでもない。

1) 水質汚濁の農作物への影響

わが国で最初に原子炉が利用できるようになった直後、放射化分析を利用して銅元素と土壌と作物の3者間の関係についての研究³³⁾が行われ、土壌の種類による銅の作用の相違と土壌の化学的諸性質との関係、水耕法で得られた結果を用いた土壌溶液中の銅濃度と被害との関係などが明らかにされ、渡良瀬川銅鉍害現

地の Cu の検出により渡良瀬川水質基準設定の資料となった。

家畜動物の臓器類中に含まれる重金属元素の放射化分析の研究³⁴⁾は Hg, Cr, As などの重金属元素の汚染物質が飼料を通じて家畜動物体に及ぼす影響の研究の一環として行なわれている。

2) 公害問題解決の例

1972年K県で発生したみかんの果皮、葉面の黒斑点症状について付近にある工場からの排出物に含まれる硫酸物によるものとの疑いがもたれ、バナジウムをアクチバブル・トレーサとしてトレーサ実験を行ない、果皮、葉面に付着したバナジウムの放射化分析を行なうことによって問題が解決された³⁵⁾。1973年秋にも同じ場所で発生した煙害について同様の解決がなされた。

3) 食品汚染物質への利用

東京都府中市内で産出された玄米に含まれる Cd, Cr, Mn, Zn, As, Sb, Na, K, Cl, Br を放射化分析によって定量し、数種類の玄米は Cd のみならず, Sb, Cr, Br などによる汚染があることが明らかにされた。また果汁の缶詰について溶出した Sn および有害元素の放射化分析によって Sn 以外の Cr, Sb, Fe, Zn も検出され、溶出防止法の研究³⁷⁾も進められている。

4) ヒト、生体試料中の毒物分析への利用

1951年 H. Griffon ら³⁸⁾が毛髪中の As の放射化分析を毒物学に応用して以来、ヒトの毛髪、爪などの試料中に含まれる As の放射化分析の事例は多い。

魚肉などの食品中に存在するメチル水銀は世界的に大きな問題であり、わが国でも水俣病という不幸な歴史をもっている。新潟県阿賀川流域でのいわゆる第二水俣病の解明にさいして放射化分析が試みられ³⁹⁾、切片の放射化分析の結果から水銀摂取時期の解明が試みられた。

欧米では殺そ剤としてタリウム塩が用いられてきたが、毛髪中のタリウムの定量にも放射化分析が利用された⁴⁰⁾。またわが国では大気浮遊じん放射化分析で検出された Se により原因不明であった皮膚炎の原因が解明された⁴¹⁾。カネミ油症のさいにも患者の使用していた食用油の放射化分析が行なわれた⁴²⁾。

5) スモン病の原因の解明

スモン病 (subacute myelo optico neuropathy) 患者の緑舌分析は放射化分析の特異な応用例⁴³⁾である。分析の結果、緑色舌は対照舌に比べて2オーダー近く高濃度のヨウ素含有を示し、緑尿 (尿管付着物) では10%を超えるヨウ素が認められた。薬物との結びつき

からキノホルムが浮び上がり、緑色の本体としてキノホルム鉄キレートと推定された。

6) 環境汚染物質の天然賦存量の決定

ヒトの毛髪中の As 含有量についての大規模な実験^{44), 45)}により生体内の毒物の正常量についての正しい知識が得られた。この研究では分布型、男女別の差異が明らかにされている。毛髪中の Hg 濃度はカナダ人では1~2 ppmであるのに対し、日本人では5 ppm前後という値が得られている⁴⁶⁾。

1969年 FAO/WHO 合同食品規格計画によって食品に対する無機臭素の農業残留基準が勧告され、わが国においても1970年食品衛生調査会残留農業部会で審議して「穀類に対して50ppm」の基準を受諾した。このさい非破壊放射化分析法で土壌、植物、農産物中の臭素の天然賦存量が測定されていた⁴⁷⁾ため有効な資料となった。

7. 環境汚染調査に対する放射化分析利用の技術的問題点

環境汚染物質の分析に放射化分析法を応用することはすでに各方面において実施されているが、その大部分は放射化分析の方法および利用面の研究、環境汚染の試験的調査などである。技術上の問題点として専門委員会で討議された点を要約するとつぎのとおりである。

1) 汚染物質のバックグラウンドのデータ収集

環境汚染が極端になる以前にバックグラウンドとしての環境物質のデータを用意しておく必要がある。

2) 多元素分析

放射化分析ではγ線スペクトロメトリーによる多元素同時分析が容易であるが、現在問題になっている汚染元素以外の元素についても含有量をしらべておくことが将来のために重要である。

3) 他の分析方法との比較

あらたに放射化分析法を適用するためには、従来用いられてきた他の分析方法と比較し、放射化分析のメリットとデメリットを明らかにし、その長所を活かした具体的な利用面を確立する必要がある。

4) 利用例の収集と分析方法の規格化

関係者の認識と理解を深めるためには内外の文献、情報の収集、放射化分析研究者と公害問題関係者の協同研究、放射化分析手法の規格化などが必要である。

5) 分析試料のサンプリング

分析試料のサンプリングの是非が調査結果を左右することが多いが、サンプリングの計画の問題以外にも

フィルタの材質の問題などがあり、個々のケースについてサンプリングに関連した技術的な問題を明確にする必要がある。

6) 照射

照射に関連して試料の前処理、標準試料、照射試料中での中性子束の分布、揮発性物質の照射、放射線および温度による試料の分解やこれに関連した試料容器、照射カプセルの問題などがある。このような点を解決することによって分析精度が向上し、実用性を確立することが可能となる。

7) データ処理

放射化分析の普及、とくに将来大量の需要が予想されるルーチンな分析法としての実用化を図るためには、ケースごとの解析のプログラムが確立されなければならない。

8. 体制上の問題点

専門委員会では環境汚染物質の放射化分析についての問題点のなかで体制の確立の問題にとくに議論が集中した。放射化分析の利用が期待されるほどに普及しない現実を見ると、照射施設や測定器の利用体制が不完全であることが最大の理由となっており、今後環境汚染物質の分析が量的に爆発的に増加することを考えると、早急に体制の整備を図ることが急務と考えられる。

1) 研究開発の促進のための体制整備

原研、大学、民間に現存する原子炉は利用者にとって利用形態が十分とはいえないものが多い。利用者全体に対して門戸が開かれており、測定器類が十分に整備され、研究者に対して低廉な経費で利用することのできる施設を整備することが望ましい。またデータ処理のためのコンピュータの整備も必要である。

2) 商業的規模における放射化分析のための体制整備

ルーチンな分析業務を行なうためにはかなりの数の「放射化分析センター」的施設を整備する必要がある。センター的施設の内容としては利用手続きを簡素にすること、原子炉、測定器、データ処理装置を備え、しかもセンター要員が放射化分析技術を十分に習熟していること、などが必要である。

日本分析センターは設立当初から十分な設備と処理能力を目標としているので、放射化分析センターの1つとしての健全な発展を期待したい。大学研究炉については十分な運営費、測定設備、データ処理設備を投入することにより研究者のための放射化分析センター

の機能を果たすよう、関係者や政府機関の支援を期待する。民間研究炉は地方自治体や民間産業から見ると大量の業務を処理するだけの設備、人員をもたないため業務を委託できないという事情がある。民間原子炉を助成することにより放射化分析センターの役割を果たすよう育成することが望ましい。

3) 共同研究体制の整備

すでに述べたような技術的な問題点を解決するためには放射化分析研究者、公害関係技術者などの共同研究が必要である。とくにバックグラウンドのデータ収集、具体的な利用面の開拓、データ処理を含む、分析法のマニュアル化など、分析センター的施設を育成するためにも必要な事項である。

9. 要望事項

専門委員会はこれまで述べたきたような問題点を取りまとめた結果、理工学常任委員会に対して下記の要望事項^(注)を提出した。

(1) 放射化分析センターとしての機能を果たすことのできる機関、たとえば日本分析センターのような機関の強化拡充のために働きかけること。

(2) 民間原子炉の援助のための協力と働きかけを行なうこと。

(3) 共同研究と情報交換を目的とした専門委員会をあらたに発足させること。

(4) 普及活動（放射化分析指針としてのマニュアルおよび啓蒙のためのパンフレットの発行）を行なうこと。

10. むすび

環境汚染物質の放射化分析に関する専門委員会は報告書を提出して昭和49年10月に解散したが、要望事項の(3)に挙げた新しい専門委員会として「環境物質放射化分析専門委員会、委員長狐塚寛（富山大学薬学部教授）」が設置され、同専門委員会有志において日本薬学会の委託研究を共同研究として実施している。

注：理工学部会常任委員会においては、これら4項にわたる要望事項について検討し、第1項および第2項については「本常任委員会において取り扱うには慎重を要する」との意見の一致をみ、また第3項については「環境物質放射化分析専門委員会」の新設を決定（昭和50年1月発足）、第4項については出版企画委員会に対し検討方を申し入れることをきめた。

文 献

- 1) F. Girardi & E. Sabbioni: *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968)
- 2) 日下謙：放射化分析，共立全書，199 (1973)
- 3) G.H. Morrison, et al.: *Anal. Chem.*, **41**, 1633 (1969)
- 4) F. Girardi, et al.: *ibid.*, **37**, 1085 (1965)
- 5) D.F. Covell: *ibid.*, **31**, 1785 (1959)
- 6) 前橋紀恵子，桂川秀嗣：天気，**11**, 549 (1970)
- 7) 真室哲雄，他：大気汚染研究，**8**, 534 (1973); *Ann. Rep. Rad. Ctr., Osaka*, **14**, 5 (1973)
- 8) 真室哲雄，他：Radioisotopes, **20**, 117 (1971)
- 9) W.H. Zoller & G.E. Gordon: *Anal. Chem.*, **42**, 257 (1970)
- 10) R. Dams, et al.: *ibid.*, **42**, 861 (1970)
- 11) P.A. Cawse & D.H. Peirson: U.K. Atomic Energy Authority Research Group Report, AERE-R 7134 (1972)
- 12) R. Dams, et al.: Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA, Vienna, 139 (1971)
- 13) 真室哲雄：原子力工業，**19**, No.8, 17 (1973)
- 14) 真室哲雄：第11回日本アイソトープ会議報文集，日本原子力産業会議（印刷中）
- 15) T. Mamuro, et al.: *Ann. Rep. Rad. Ctr., Osaka*, **14**, 1 (1973)
- 16) 真室哲雄，他：Radioisotopes, **21**, 164 (1972); *Ann. Rep. Rad. Ctr., Osaka*, **12**, 1 (1971)
- 17) T. Mamuro, et al.: *Ann. Rep. Rad. Ctr., Osaka*, **13**, 1 (1972)
- 18) 真室哲雄，他：Radioisotopes, **21**, 183 (1972)
- 19) 柳沢三郎：大気汚染物質の調査分析報告書（昭和48年3月）環境庁委託
- 20) 大阪府：同上（昭和49年3月）環境庁委託
- 21) H.A. Das, et al.: Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, IAEA-SM-157/53 (1972)
- 22) D.G. Robertson, et al.: Intn. Symposium on the Appl. of Neutron Activation Analysis in Oceanography, Bruxelles (1968)
- 23) T. Fujinaga, et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **13**, 301~311 (1973)
- 24) D.F. Schutz, et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 259 (1965)
- 25) F. Girardi, et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968)
- 26) 永塚澄子，他：Radioisotopes, **22**, 22 (1973)
- 27) K. Kjunggren, et al.: Use of Nuclear Techniques in the Measurement and Control of Environmental Pollution, IAEA-SM-142 a/22 (1970)
- 28) 永塚澄子，他：第10回理工学における同位元素研究発表会要旨集，p.87
- 29) P. Schramel, et al.: Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, IAEA-SM-157/33 (1972)
- 30) 真室哲雄，他：Radioisotopes, **20**, 111 (1971)
- 31) 真室哲雄，他：水処理技術，**12**, 33 (1971)
- 32) D.C. Bryan, et al.: Development of Nuclear Analytical Techniques for Oil Slick Identification (Phase 1), Gulf General Atomic Report, GA-9889 (1970)
- 33) 渋谷政夫：中性子放射化分析の利用による水質汚濁が農作物におよぼす影響に関する研究，農林水産技術会議の十年，農林水産技術会議事務局（昭和41年6月25日）
- 34) 三橋俊彦，檀原宏：“栄養と食糧”講演要旨集（1971, 1972, 1973）
- 35) 渋谷政夫：第11回日本アイソトープ会議報文集（印刷中）
- 36) 永塚澄子，谷崎良之：Radioisotopes, **22**, 5 (1973)
- 37) 千阪治雄，他：ibid., **22**, 5 (1973)
- 38) H. Griffon, J. Barbaud: *Compt. rend.*, **232**, 1455 (1973)
- 39) 星野乙松，他：衛生化学，**12**, 94 (1966)
- 40) R.E. Jervis, J. Kolosta: University of Toronto, B.A. Sc. Thesis (1964)
- 41) 真室哲雄，他：Radioisotopes, **21**, 183 (1972)
- 42) 山田芳雄，宮口尹男：ibid., **20**, 385 (1971)
- 43) 狐塚寛，他：医学のあゆみ，**75**, 372 (1970)
- 44) J.M.A. Leniham: Proc. Radioactivation Analysis Symp., Vienna, June 1959, Butterworths, London, 81 (1960)
- 45) J.M.A. Leniham, H.A. Smith: Proc. Int. Conf. Peaceful Use Atomic Energy, Geneva (1958), United Nations, N.Y. (1959)
- 46) 狐塚寛，他：衛生化学，**18**, 1 (1972)
- 47) 結田康一，渋谷政夫：日本土壤肥料科学雑誌，**44**, No.2, No.3 (1973)