平成 19 年度

原子力機構施設利用総合共同研究 成果報告集

東京大学大学院工学系研究科 原子力専攻 共同利用管理本部 これは平成19年度原子力機構施設共同利用報告書であり、当年度に終了した約30の 課題についての成果がまとめられています。日本原子力研究開発機構(原子力機構)の施 設を利用する共同利用は、大学、原研が協力して原子力の研究開発を進めていくために極 めて重要な制度であり、我が国の原子力研究、開発の初期の時代に先達の努力によって作 られた、良い制度であります。原子力の研究には、研究用原子炉や、加速器、放射性物質 取扱施設などが必要であり、これらを有する原子力機構との共同研究はますます重要とな っています。

平成19年度については、総数501件、内訳は一般研究495件(東海研利用64件、 高崎研利用19件、中性子散乱412件)、連携重点研究6件でありました。一般共同研究 で用いる主な施設として、原子力科学研究所のJRR-3.JRR-4号炉、及び高崎量子応用研究 所のTIARA, コバルト60照射施設、電子線加速器(1号器)があります。このなかで連 携重点研究は、原子力研究における重要課題について複数の大学の研究者、原研、企業で グループを作り、競争資金の獲得なども通してプロジェクト的に研究を展開していくもの であり、今後さらに充実して行きたいと思っています。

本共同利用システムをより有効に進めていくためには次の諸点に留意する必要があると 認識しており、様々な場所において議論を行い、実効を挙げたいと思います。

- ・原研機構にある施設・設備の維持や発生廃棄物処理処分などにかかる費用の確保
- ・原子炉照射料など高額の経費について国レベルで支援する制度の確立
- ・共同研究に要する研究費の競争資金等による充実
- ・原研機構や大学にある研究用原子炉についての役割分担
- ・ 産業界を入れた連携の強化、特に連携重点研究は、大学、機構、産業界が連携して進め ることを目的としている
- 大学、研究開発機関、企業等における人材育成を産官学連携して推進
 関係各位のご理解とご支援を引き続きお願いするところであります。

原子力機構施設利用共同研究委員会

委員長 田中 知

目次

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
7101	β線検出 NMR-ON による核物性の研究	新潟大学	大矢 進	3
7106	イオン照射・イオン注入を併用した多元素ミキシ	東京工業大学	村石 信二	7
	ングによる表面金属ガラス化			
7107	年代測定法に基づいた急激な地殻上昇速度推定	岡山理科大学	豊田新	13
	法の開発			
7108	イオンビームによるシンコンナノポアの形成と	九州大学	本岡 輝昭	20
	新規 DNA シーケンサーへの応用			
7109	宇宙空間における電子線およびプロトンが宇宙	武蔵工業大学	田中 康寛	23
	機絶縁材料におよぼす影響に関する研究			
7110	ポリカルボシランーシリコーンオイルブレンド	大阪府立大学	成澤 雅紀	28
	前躯体の電子線照射不融化による炭化ケイ素チ			
	ューブ合成プロセスの開発			
7120	電子機能材料への量子線照射による特性変化の	東京大学	寺井 隆幸	33
	評価			
7129	中性子補足療法の難治性癌治療への適応拡大に	東京大学	柳衛 宏宣	39,
	関する基礎的・臨床的研究			45
7134	宇宙化学的試料の微量元素存在度に関する研究	首都大学東京	海老原 充	52
7135	九州四万十帯堆積岩類に関する放射化分析と FT	鹿児島大学	鈴木 達郎	55
	年代測定			
7136	中性子放射化分析による九州地方の火山活動を	熊本大学	長谷中 利昭	62
	含む物質循環のキャラクタライゼーション			
7137	堆積岩の微量元素組成から読み取る海洋におけ	筑波大学	丸岡 照幸	66
	る環境変動			
7150	縞状炭酸塩堆積物(トゥファ)の層別元素分析	九州大学	杉原 真司	69
7151	畑地における有機性廃棄物に由来する土壌改良	千葉大学	鈴木 弘行	72
	資材の施用が各種元素の土壌蓄積と作物吸収に			
	及ぼす影響			
7152	酸性温泉周辺地域におけるヒ素動態調査	上智大学	木川田 喜一	79
7153	工場跡地における土壌汚染浄化法の検討	武蔵野学院大学	川西 幸子	88
7154	有機態ハロゲン(EOX)の分析法高度化に関する	愛媛大学	河野 公英	91
	研究			
7164	イオンビームによる医学用放射性核種の製造	群馬大学	遠藤 啓吾	94
	と腫瘍特異的な癌診断と治療への応用			
7168	海洋地殻上部の即発ガンマ線分析	国立科学博物館	佐野 貴司	98
7175	樹木の防御反応と水分動態	東京大学	山田 利博	102

課題番号	研究課題名	所属 研究代表者名		頁
7176	JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法	京都大学	三島 嘉一郎	107
	の高度化−Ⅱ			
7177	中性子イメージ・インテンシファイアのための動	武蔵工業大学	持木 幸一	110
	画撮像システムの開発			
7179	植物試料における水分布解析	東京大学	中西 友子	114

β線検出 NMR-ON による核物性の研究 Study of Hyperfine Interaction using β ray detected NMR-ON

大矢 進, 大坪 隆, 泉川卓司¹, 武藤 豪², 西村克彦³ S. Ohya, T. Ohtsubo, T. Izumikawa, S. Muto, K. Nisimura

新潟大学自然科学研究科

Graduate School of Science and Technology, Niigata University ¹新潟大学アイソトープ総合センター

> ¹Radioisotope Center, Niigata University ²高エネルギー加速器研究機構中性子研究所 ²Neutron Science Laboratory, KEK ³富山大学工学部 ³Faculty of Engineering, Toyama University

1. はじめに

我々新潟大学低温核整列グループはこれま で NMR-ON((Nuclear Magnetic Resonance on Oriented Nuclei)法を用いて、多くの原子核 の磁気モーメント、電気的四重極モーメント を精密に測定してきた.また内部磁場、緩和 時間などの核物性の研究も行ってきた。その 手法は低温核偏極からのy線の異方性の崩れ を検出して核磁気共鳴を得ることであった。 y線は³He/⁴He 希釈冷凍機の外側から検出で き、容易であるが、次のような場合、原理的 に観測が出来ないか、非常に難しい場合が多 い.

★核スピンが1/2の場合, γ線に異方性 が無い。

★核スピンが3/2のような場合、β崩壊の影響でγ線の異方性が小さいことが多い.

★親核の娘核の基底状態の直接β遷移が ほとんどの場合、γ崩壊が観測できない. そこでこれらの問題を解決するため数年 前からβ検出器を³He/⁴He 希釈冷凍機の内部 に設置して、パリティの破れによるβ線の異 方性を検出して NMR-ON の実験を行ってきて, いくつかの原子核の磁気モーメントを決定し てきた.この方法をさらに発展させて,これ まで測定が困難であった超微細相互作用をβ 線放出核の NMR-ON の方法で研究する.

本実験では⁵⁹Feのニッケル中のNMR-ONを 行い、共鳴の観測,緩和時間の測定に成功し ニッケル中の⁵⁹Feの内部磁場の精度よい測定 が出来た。それらの結果について報告する。

2. 試料製作

⁵⁹Fe*Ni*の試料は定同位元素 ⁵⁸Fe を原子炉で 照射することにより製作した。 98.2%に濃縮 された安定同位元素 ⁵⁸Fe を高純度のニッケル に約 0.17%溶かしたものを(数回,電子ビー ムによる溶融) ローラで約3ミクロン薄くし たものを用いた。これを直径3mmの円形に

JRR-3 水力照射設備 HR-1,2 原子核物理学,核物性物理学分野



図1 ⁵⁹Fe の崩壊様式

切り取り,東海の日本原子力研究開発機構の 3号炉で熱中性子の照射により⁵⁹FeNi を製 作した。照射後は真空中で温度 800 度で1時 間熱処理をした。温度計は試料と一緒に半田 された⁶⁰CoFeを用いた。

図1に⁵⁹Feの崩壊様式を示す。⁵⁹Feから のβ崩壊は、ほとんどが最大エネルギー 475keV(51%)と273keV(49%)で⁵⁹Co の1292keV,1099keV励起準位に崩壊して、そ こからガンマー線を放出している。このガン マー線の角分布係数は小さく、低温核整列で は、ガンマー線の異方性が小さいことが知ら れている「1」。ベータ線の観測では異方性が あり、すでに我々は鉄中の⁵⁸Fe NMR-ONの測定 に成功している「2」。

3. 低温核偏極

試料を銅のソースロッドに低温半田でつけ て、³He/⁴He 希釈冷凍機で冷却した。外部磁場 を 0.2T かけて整列させ、ガンマー線は0度方 向と 90 度方向に置かれた 2 台の Ge 半導体検 出器で測定した。β線は ³He/⁴He 希釈冷凍機の 内部に設置した 2 台の Si (50mm²、厚さ 0.7mm) 検出器で測定した。 その配置図を図 2 で示 す。Si 検出器は窓なしで直接 β線を測定でき



るように 0.7k のシールドに取り付けられて いる。外部磁場 B₀は超伝導電磁石で印加され る。

また得られたβ線のスペクトルを図3に 示す。矢印の領域は共鳴をモニターするのに 使用した。 それ以上にエネルギーの高いの は,わずかではあるが基底状態に直接フイー ドするものである。エネルギーの低いところ はノイズでありこれが変動するので無視した。



図3 ⁵⁹Feのβ線スペクトル

4.⁵⁹FeNiのNMR-ON実験

³He/⁴He 希釈冷凍機で⁵⁹FeNi を約 10mK の温



図4 ⁵⁹FeNi の各外部磁場に対する共鳴

度に冷却した。 最初外部磁場 0.2T で FM (frequency modulation) 1MHz で予想共鳴領 域をサーチしたその結果, 48MHz 付近で共鳴 を得た。 そこで FM 幅を狭くして, 共鳴を外 部磁場 0.1T、0.2T、0.4T、0.6T でそれぞれ測 定した。図4に観測された共鳴線を示す。そ れぞれの外部磁場 0.1, 0.2, 0.4, 0.6T に対して の典型的な共鳴線が観測された。縦軸はベー タ線の0度と180度の非対称性(スケールは 任意)を示す。 横軸は印加された高周波の 周波数である。図4の共鳴の実線はガウス形 とバックグラウンドを直線でフィットしたも のである。その結果,外部磁場 0.1T で共鳴周 波数は 48.11(1)MHz, 幅 0.073MHz (FM ± 0.1MHz), 外部磁場 0.2T で共鳴周波数は 47.997(7)MHz,幅 0.076MHz(FM±0.075MHz),



図5 共鳴周波数の外部磁場依存性

外部磁場 0.4T で共鳴周波数は 47.67(1)MHz, 幅 0.089MHz (FM±0.075MHz),外部磁場 0.6T で共鳴周波数は 47.31 (1)MHz,幅 0.093MHz (FM±0.075MHz)であった。

共鳴周波数の外部磁場依存性を表したも のを図5に示す。純粋な磁気相互作用である と共鳴周波数は次のようになる

 $h \nu = |g \{ B_{\rm hf} + (1+K)B_0 \} | \mu_{\rm N}.$

ここで B_{hf} は内部磁場, Kはナイトシフ ト, g は核の g-factor を表わす。外部磁場 $B_{r}=0.1T$ の場合、外部磁場が小さいと磁化が不 十分なため,他とは条件が異なるということ で直線のフィッティングから外した。その結 果,外部磁場 $B_{0}=0T$ のときの共鳴周波数 ν_{0} = 48.341 (8) MHz を得た。⁵⁹Fe の磁気モーメン トは我々の他の実験で測定されており、 $\mu =$ $-0.3358(4) \mu_{N} [3]$ である。したがってこの 値を用いるとニッケル中の ⁵⁹Fe のに内部磁場 は

 $\therefore B_{hf} = -28.33(3)T$

となった。これはメッスバウアー法で求めた 値 28.2(2)T「4」と誤差の範囲内で一致する が,精度の桁は一桁良くなった。

5.⁵⁹FeNi の緩和時間測定

⁵⁹Fe*Ni*の緩和時間を測定するために,外 部磁場0.2Tのときの共鳴周波数48.0MHzを中 心にFMを 0N,0FF することで求めた。図6に 緩和時間のスペクトルを示した。フィッティ ングした結果、緩和時間*T*₁=30(25)秒を得た。



図6 ⁵⁹FeNiの外部磁場0.2Tの緩和時間測定

鉄中の⁵⁹Fe*Fe*の緩和時間は共鳴周波数57.38 MHzで17(3)分である「5」。

参考文献

 \lceil 1] N. J. Stone, At. Data and Nucl. Data Tables 90(2005)75

「2」K.S. Krane, S.S. Rosenblum and W. A. Steyert, Phys. Rev. C14 (1976) 653

[3] T. Ohtsubo, D. J. Cho, Y. Yanagihashi and S. Ohya, Phys. Rev. C54 (1996) 554

「4」 V.G. Bhide and G. K. Shenoy, J. Phys. Soc. Japan 21(1966)625

「5」T. Ohtsubo, D. J. Cho, Y. Yanagihashi, K. Komatsuzaki, K. Mizushima, S. Muto and S. Ohya, Proceedings of the 10th International Conference on Hyperfine Interactions ; Hyperfine Interactions
(C) (1996) 577

成果の公表

1. T. Ohtsubo, S. Ohya and S. Muto, Magnetic moment of the 3/2⁻ ground state of ¹⁸⁵W, Hyperfine Interaction 195 (2004) 277 2. T. Ohtsubo, S. Ohya, K. Nishimura, T. Izumikawa, J. Got, M. Tanigaki, A. Taniguchi, Y. Ohkubo, Y. Kawase, and S. Muto, Bohr Weisskopf effect measurements using NMR-ON, 2nd Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the American Physical Society and the Physical Society of Japan, Sep. 18-22, 2005, Hawaii.

大矢進,大坪隆,平野晴誉,久保徹,山
 田亮太,渡部亮太,西村克彦, W.D.Hutchison,
 武藤豪:⁵⁹FeNiのNMR-0N,日本物理学会,第
 63回年次大会,2008年3月

「イオン照射・イオン注入を併用した多元素ミキシングによる表面金属ガラス化」 Irradiation and Implantation effects on Glassy Metal Surface by Various Ion Species 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 村石信二

緒言

金属元素のみで構成される非晶質のうち、ガラ ス転移を示す物質を金属ガラスと呼ぶ。金属ガラス は従来の2次元的な箔体に比べて数 cm 程度のバル ク体を溶製でき、ガラス転移点近傍で接合・溶接性 を有することから、非晶質の構造部材としてマルチ スケールな展開が期待される新素材である。

代表的な Zr 系金属ガラスは、化学組成 Zr₂M

(M=Cu,Ni,Al)近傍で安定な非晶質を生成する。金 属ガラスのガラス形成能は化学組成により決定され、 構成元素間の混合エンタルピーが負、原子半径差 δ \geq 10%、などの条件により、液相からの過冷却温度 域が拡大し(Tm-Tg \approx 50°C)、ガラス転移が観測され ている。

これらガラス化をもたらす要因は、合金状態図か らも理解される。先に述べた負の混合エンタルピー は共晶温度を低下させることで過冷却を発現し、化 学量論組成の稠密なラーベス相では安定相の形成が 遅滞する。例えば、Zr₂M - C16型ラーベスの組成 幅は極めて狭く、化学量論組成でのみ構造が安定化 する。これは、すなわち微量な組成揺らぎにともな った原子変位に対して結晶構造が安定に保つことが できないのである。したがって、金属ガラスの作成 ならびに改質処理に必要とされる条件には、良好な ガラス安定能をもたらす化学組成と非平衡に原子混 合が行われる急冷プロセスの2点があげられる。

金属ガラスの改質プロセスについては、イオンビ ームプロセスが最も効果的といえる。化学修飾を目 的として任意のイオン種を精度よく添加するととも に、カスケード衝突により原子の変位・混合が促進 されるからである。

本研究課題では、イオンビームスパッタ蒸着によ り Zr 系合金薄膜を作成する。まず、合金化元素の 同時蒸着による Zr 系合金のガラス化挙動を調査し、 ガラス化元素のイオン注入を行うことで結晶-非晶 相転移の臨界濃度と原子変位(dpa)について議論 を行った。

最後に、ガスイオン (Ar, N) 注入による金属ガラ スコンポジットの特徴的な組織を紹介し、その力学 特性について報告をおこなう。

実験方法

製膜にはイオンビームスパッタ蒸着法を用いた。 チャンバー内圧力は 1.0x10⁻⁵[Pa]まで真空引きを行 い、Ar ガスにより 5.4 x 10⁻²[Pa]に調整し,加速電圧 1[kV], ビーム電流 20[mA],の条件下でターゲット 材にArビームを照射した。ターゲット材には Zr (純度 99.99%)を用い、ターゲット表面に扇上に切り 出した純度 99.99%の Cu, Al, Ni をそれぞれ配置し、 同時スパッタリングにより Si 基板上に合金膜を製 膜した。製膜速度は TEM 観察により確認し膜厚 200, 400[nm]に調整した。

イオン注入には,原研高崎 400 k V静電加速装置 (TIARA)を用いた。種々のイオン種 Cu, Ni, Ar(150 [keV]), N (80 [keV])の侵入深さは、膜厚の 約半分 (100nm)で停止する注入エネルギーにより 設定した。照射電流密度は 1~5[μA]である。

組成分析はXPS(光電子分光測定装置、Φ 5400:アルバックファイ)により、合金組成、注入 元素の深さ方向分析を行った。

組織観察には TEM(JEM3010, JEOL)を用い、断 面組織の観察をおこなった。TEM サンプルの作成 には、エメリー紙により 50 µ m に機械研磨を行った 後、イオンミリング装置 IV4(日本フィジテック)を 用いて、4~8[keV]Ar、ビーム角度 5°で薄片化処 理を行った

低エネルギーイオン照射装置(高崎)、放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

実験結果

同時蒸着による Zr 系合金の非晶質化

スパッタリング蒸着により成膜したZr基合金薄 膜の断面TEM組織をFig1.a・dにそれぞれ示す。合金 膜の目標組成は 20at%である。純Zr薄膜(Fig1.a) では、柱状に成長した結晶粒が観察され、回折像よ り優先成長方位 [1010] hcpである。Si基板とZr膜の 界面ならびに膜表面が平滑であり、本イオンビーム スパッタ製膜が緻密で性状の良い膜質が得られるこ とを示している。

Zr との同時蒸着法により, Ni,Cu,Al を添加し組 成分析、ならびに TEM 観察を行った。Zr-48at%Ni 膜(Fig1.b)においては非晶質に特徴的な明視野コ ントラスト、ならびに回折像からハローリングが観 察され、イオンビームスパッタのみで非晶質を製膜 できることを示している。

Zr-12at%Cu 膜(Fig1.c) は、非常に微細な結晶 粒(\leq 5nm)からなり、明確な非晶質は確認できな い。Buschowらの報告によれば、非晶質形成に必要 な Cu 量は(25% < at%Cu<90%)であり、本試料 については非晶質形成に必要な Cu 量に満たないも のと思われる。ここには示さないが、Zr-Ni, Zr-Cu ともに、30at%程度の合金組成であれば非晶質化す ることが本実験で確認されている。

Ni,Cuに対して、Zr-20at%Al 膜(Fig1.d)は、 Zr 膜と同様な柱状組織を呈し、Ni,Cu 添加に比べ非 晶質形成能が低いことが伺える。Al は有効なガラス 形成元素であるが、単独添加による組織変化は希薄 であり、3元系以上の合金組成においてガラス形成 能を向上させる効果があるものと思われる。

金属ガラスに関連した多くの研究報告によれば、 Zr-Cu系は明確なガラス転移を示すことから代表的 な金属ガラスとして認知されており、Zr-Niは2元 系において明確なガラス転移点を示さないものの、 最も非晶質形成能は高いとされる。

次節では、Zr結晶薄膜を用いてガラス安定化元素 である Ni 注入を行い、非晶質化及ぼす注入エネル ギーの影響について議論する。



Fig1a. As-deposited Zr film



Fig1b. As-deposited Zr-Ni film



Fig1c. As-deposited Zr-Cu film



Fig1d. As-deposited Zr-Al film

ガラス化元素の注入による非晶質化 Niイオン注入〜 化学組成と照射損傷〜

Zr 薄膜に対して、150keV-Ni⁺, 300keVNi⁺ をド ーズ量:5.0x10¹⁷ [ion/cm²] 注入した際の TEM 像 を Fig. 2a, b に示す。制限視野回折像を考慮した結 果、150keV-Ni⁺注入材 (Fig. 2a) において薄膜表面 から 100[nm]までの範囲の注入影響層で非晶質化が、 基板界面までの厚さ 80[nm]の領域で柱状晶から等 軸晶への組織変化が観察された。

一方、300keV-Ni+注入材(Fig. 2b)は、全体の膜
 厚が400nmのうち200nmが注入影響層であり、表
 面から深さ50nmの範囲で結晶領域が、50~200nm
 で非晶質が観察される。



Fig 2a. 150keV-Ni⁺ implanted Zr film.



Fig 2b. 300 keV-Ni⁺ implanted Zr film.

上記の Ni 注入に伴う非晶質化には、As-depo 材で 観察された Zr-Ni 対の化学的な引力型相互作用に加 えて、イオン照射による物理的なカスケード衝突の 二つの因子が関連していると思われる。 照射損傷による1原子あたりの変位量 d.p.a.

(displacement per atom) は、以下に定義される

$$d. p. a. = C \cdot En/(Ed \cdot N \cdot d)$$
(1)

ここで、C: 注入密度、*En*: 全変位エネルギー、 *Ed*: 単位変位エネルギー、*N*: 材料の密度、*d*:イオ ン侵入深さ、である。変位エネルギー、イオン侵入 深さは TRIM コードにより Ni イオン注入モデルか ら計算し、その結果を Table1 に示す。

Table1. Irradiation induced displacements

	<i>C</i> , cm ⁻²	$E_{n,}\mathrm{keV}$	$E_{d,}\mathrm{eV}$	d, nm	d.p.a
150keV	1017	130	25	70	151
300keV	10^{17}	253	25	148	153

Tabel1より、dpaは照射エネルギーには依存せず、 Fig2a、bの非晶質化に対する照射損傷の影響は平均 注入深さに対し同程度と見積もられる。



Fig.3 XPS depth profiles of Ni-implanted Zr

XPS 深さ方向分析の結果を Fig3 に示す。横軸は 測定時のエッチング時間を示し、150,300keV 材の 膜厚は、5000, 11000sec に相当する。150keV 材に おいては、表面付近で最大濃度 50at%Ni であるの に対し、300keV 材では平均深さ 4000sec の 35at% を境に Ni 濃度が低下する。

以上、TEMおよびXPSの結果から、Ni注入 による非晶質化は、化学組成に依存した非晶質化で り、その臨界組成は25~30at%Niと見積もられた。

反応性の異なるイオン種による注入組織 反応性N注入による窒化物生成反応

4族遷移金属窒化物(Ti,Zr,Hf)Nは、ハードコ ーティングとしての応用研究が盛んである。金属ガ ラスは、液相が凍結された反応場であることから、 N注入により窒化物分散によるナノコンポジット化 が期待される。



Fig.4 N-implanted Zr-Cu film

Figure 4 に、N+注入による Zr-30at%Cu 薄膜の断面 TEM 暗視野像を示す(80keV, dose:5e17)。薄膜内部に約 100nm の範囲にわたり注入影響層が観察され、直径 10nm 以下の微細粒子が確認できる。筆者らの報告[]で詳細に述べられているが、写真の暗視野像は、NaCl型 ZrN からの回折コントラストを含み、一部の ZrN 粒子が白い粒状のコントラストを含み、一部の ZrN 粒子が白い粒状のコントラストとして観察されている。薄膜下部 100nm の範囲で基板界面との間に観察される更に微細な点状コントラストは、Zr-30at%Cu の非晶質から得られたコントラストである。XPS によるN濃度プロファイルから、最大 N 濃度 37at%N、窒化物生成に必要な N 濃度は 25at%N であった。

希ガス Ar 注入によるボイド生成

Ar は、表面研磨・仕上げ加工用イオンビームとし て汎用されるイオン種であり、表面改質の観点から も応用性が高い。また、Ar 注入ではこれまでに述べ た金属ガラスの構成則である混合エンタルピー項の 影響が無視できることから、カスケード衝突による 原子混合効果について議論ができる。

Figure5 に Ar 注入による Zr-30at%Cu 金属ガラ

ス薄膜の断面 TEM 明視野像を示す(150keV, dose:5e17)。平均注入深さ 100nm の注入影響層にお いて、直径 10nm のボイドが観察される。過剰なガ ス元素の注入は表面にバブルを形成することが知ら れており、FE-SEM による表面組織観察の結果 (Fig.6)、Ar が脱離したと思われる無数のボイドが網 目状に形成されていることがわかる。

同量のNイオン注入(Fig.4)では、ボイドもしくは バブルが観察されないことから、希ガスAr⁺は金属 中への固溶限が低いため、注入にともなう原子混合 の結果として凝集・ボイドを形成したと考えられる。

イオン注入では、エンタルピーに起因した化学的 な反応熱、イオンのエネルギー散逸に起因した発熱 を生じるが、過剰な Ar 注入に際しても金属ガラス の結晶化は認められず、イオン注入プロセスの急冷 効果が伺える。



Figure 5. TEM cross-section image of Ar-implanted Zr-Cu



Figure6. FE-SEM surface morphology of Ar-implanted ZrCu.

表面改質組織とその接触弾性の評価 微小押込み試験によるヤング率の測定

薄膜材料の力学特性評価法として、簡便な押込み 試験が挙げられる。なかでも接触弾性試験は、深さ 方向に依存する動的な荷重 - 変位応答により、薄膜 と基材との弾性特性を区別する重要な情報が得られ、 前節に示すた ZrN、ボイドが傾斜分散しを金属ガラ スでは、その接触弾性に大幅な変化が期待される。

Figure 7 に、ナノインデンテーション試験による ヤング率と押込み変位の関係を示す。図中には、 a-Zr-Cu 薄膜(○)、N 注入材(■)、Ar 注入材(▲)、 比較のために ZrN 単相薄膜(□) がそれぞれ示され ている。いずれの薄膜材料においても、横軸で示し た最大変位の増加にともない、そのヤング率は Si 基板(138GPa)に漸近する。また、最大変位0近 傍のヤング率は薄膜表層の弾性率を意味する。これ は、インデンテーション法で測定されたヤング率が、 圧子の侵入深さに応じて圧子下部に存在する全ての 材料の影響を受けていることを意味している。この 影響関数の詳細は、今後論文誌で報告を行う。

バルク Zr-Cu, ZrN で報告されているヤング率 80GPa, 480GPa を元に、変位 0 のヤング率を図中 で外挿すると、実測値と連続的な曲線を描くことが できる。これより最大変位 0 近傍のN注入、Ar 注入 材のヤング率を見積もると、それぞれ Zr-Cu の約 2 倍、1/2 倍程度と、表面接触弾性に著しい変化が認 められ、イオン注入法は金属ガラスの表面改質に非 常に有効な手段であるといえる。



Figure 7. Elasticity of ion implanted films

Publications

S. Muraishi, T. Aizawa: Surface nano structuring of Zr Thin Film via Ni-implantation, The Proceedings of 11th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, **24** (2005), pp. 65-68

S. Muraishi, H. Naito and T. Aizawa: Compositional Dependent Amorphization in Zr Alloy Films by Means of Ni-Implantation, Mater. Trans. **46** (12) (2005), pp. 2751-2754.

Shinji Muraishi, Hirono Naito, Ji Shi, Yoshio Nakamura and Tatsuhiko Aizawa: Controlled Elasticity in Nano-structured Metallic Glass by Ion Implantation, Materials Science Forum, 561-565 (2007), pp.1315-1318

Shinji Muraishi, Hirono Naito, Jhi Shi, Yoshio Nakamura and Tatsuhiko Aizawa: Microstructure and Elasticity of Glassy Alloy Surface by Reactive and Inert Ion Implantation, Mater. Trans., **48** (7) (2007), pp.1859-1863

Proceedings

S. Muraishi, H. Naito, T. Aizawa, Surface Amorphization in Zr Alloy Films via Ni Implantation, The Proceedings of 2006 TMS Annual Meeting & Exhibition, Surfaces and Interfaces in Nanostructured Materials II, San Antonio TX, Mar. 12-16, (2006), pp 23-30

S. Muraishi, H. Naito, J. Shi, Y. Nakamura: N-Implantation Induced Phase Separation in Zr-Cu Film, The Proceedings of 2006 TMS Annual Meeting & Exhibition, Surfaces and Interfaces in Nanostructured Materials II, San Antonio TX, Mar. 12-16, (2006), pp 3-8

紀要

S. Muraishi, H. Naito, T. Aizawa, Fabrication of glassy surface via ion irradiation: Ni irradiation induced c-a transition behavior in Zr alloys, News Letter of Materials Science of Bulk Metallic Glasses, **6** (2005), p.4

国内発表

<u>S. Muraishi</u> and T. Aizawa: Structural evolution of Zr based alloy films via Ni-implantation,日本金属学会第135回秋期大会,秋田大学,2004年9月
<u>村石信二</u>,相澤龍彦: Ni イオン照射した Zr 合金のガラス化過程に及ぼす照射エネルギーの影響,日本金属学会第137回秋期大会,広島大学,2005年9月
内藤寛乃、<u>村石信二</u>,史蹟、中村吉男: Zr-Cu 合金薄膜のNイオン注入に伴う組織変化,日本金属学会第137回秋期大会,広島大学,2005年9月

<u>村石信二</u>,内藤寛乃,史蹟,中村吉男,相澤龍彦:イ オン注入した Zr 基金属ガラスの内部組織とその力 学特性,日本金属学会 2007 年春期(第140回)大会, 千葉工業大学,2007 年 3 月

<u>村石信二</u>,内藤寛乃,史蹟,中村吉男,相澤龍彦:イ オン注入した a-(Zr,Cu)/Si 基板上薄膜のヤング率評 価,日本金属学会 2007 年秋期(第 141 回)大会, 岐阜大学,2007 年 9 月

年代測定法に基づいた急激な地殻上昇速度推定法の開発

Estimation of the velocity of the rapid crustal uprift based on Geochronological methods

岡山理科大学・理学部・豊田新・三浦弘充

岡山理科大学・自然科学研究所・板谷徹丸・N.X. Than

S. Toyoda and H. Miura, T. Itaya, N. X. Than, Okayama University of Science

(1) はじめに

ヒマラヤ山脈はインド亜大陸がユーラシア大陸に 衝突した 70Ma 頃から徐々に形成されてきたといわ れている。その大きさ(標高・広さ)のために、偏 西風の経路に大きな影響を与え、東アジアのモンス ーンの形成やその盛衰を通して、この地域の気候変 動の本質的な原因となっていると考えられている。 このためヒマラヤの形成過程を詳しく知ることは、 古環境の変遷を知る上でもきわめて重要である。

本研究では、閉鎖温度が低く、地殻上部の温度の 変動を年代として記録していると期待される ESR 年代測定によってヒマラヤ山脈西部のラダックバリ ソス(花崗岩)の年代測定を行い、その年代と ESR 信号の閉鎖温度をもとにヒマラヤの隆起速度を考察 することを目的とする。

(2) 測定法の原理

電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance: ESR)とは、物質中の不対電子が静磁場中でマイクロ波を吸 収する性質を利用して、不対電子を検出する方法で ある。不対電子が磁場中に置かれると、ゼーマン効 果により、そのスピンの向きによってエネルギーレ ベルが2つに分裂する。この2つのエネルギーレベ ルに相当するマイクロ波が照射されるとこれを吸収 し、2つのエネルギー準位間の遷移が起こる。これ が電子スピン共鳴である。

ESR 測定で検出される常磁性格子欠陥(不対電子) は試料が吸収する自然放射線の線量と共に増加する。 そのため、ESR 測定によって試料の自然放射線の総 被曝線量を求めることができる。通常は付加線量法 を用い、試料に追加のガンマ線照射を行って信号の 増加を調べ、それを信号強度0の点に外挿すること によって総被曝線量(D_E)を求める。

また、1年間に受ける自然放射線による吸収線量 を試料中のU, Th, Kの濃度と宇宙線の推定値から年 間線量率として求め、その値をDとすると年代Tは、

$T(ky) = \frac{D_E(Gy)}{D(mGy/y)}$

と求めることができる。

(3) 閉鎖温度

試料が高温の時には、格子欠陥や娘核種は生成し ても消滅、あるいは試料から外へ散逸してしまう。 冷却するにつれて蓄積が始まり、十分に冷却すれば 消滅や散逸は無視でき、時間に比例してその量が増 加するようになる。この温度を閉鎖温度といい、年 代測定法によって閉鎖温度が異なることを利用して、 岩体の冷却過程が議論されてきた。K-Ar 法では、白 雲母を用いた場合 350±50℃、黒雲母では 300±50℃、 フィッション・トラック法では、ジルコンで 175± 25℃、アパタイトで 120±20℃と求められている (Dodson and McClelland-Brown, 1985)。

石英を用いたESR年代測定では、100万年あた り 30 度の冷却速度で、Al 中心を用いて 96℃、Ti-Li 中心を用いて 45℃と求められているものの (Toyoda and Ikeya, 1991)、これまで岩体の冷却速度推定には 用いられてこなかった。

本研究の課題であるヒマラヤの上昇速度の推定の ように、最近の岩体の冷却速度を求める必要がある 場合には、このように低い温度領域の閉鎖温度をも つ年代測定法が有効であることが期待できる。

(4) 試料

ヒマラヤ山脈西部の Hunda 及び Khadung La (図1)のラダックバリソスより採取された花崗岩を用いた(表1参照)。これらの試料は、Thanh et al. (submitted)によって、K-Ar 法により、50-60Maの年代が求められている。

(5) 実験方法

それぞれの花崗岩を砕き、0.25-0.5mm、0.5-1mm

コバルト 60 ガンマ線照射施設(高崎)、放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・ 合成



図1 試料採取地点

の粒径のフラクションを取り出した。6Nの塩酸で処理し、磁性鉱物を取り除き、重液による処理、20% HFによる処理を経て石英を抽出した。

抽出した石英を 75-212 µm に砕き、日本原子力研 究開発機構高崎量子応用研究所のコバルト 60 ガン マ線照射施設において、2C/kgh の線量率で、最大 8kGy (石英の吸収線量として)までのガンマ線照射 を行った。

岡山理科大学総合機器センターの日本電子製 JEOL JES-PX2300 を用いてXバンドで各試料のE SR測定を行った。測定温度を 81-82Kとし、マイ クロ波出力 5mW、磁場変調周波数 100kHz、磁場変 調幅 0.1mT、スキャンの幅±10mT、時定数 0.03s、 スキャン時間 30s とし、試料毎に適切な拡大率を用 いた。信号が小さい場合には蓄積回数を5回から 20 回程度に増やして S/N の改善を図った。信号強度の 吸収線量に応答から試料の総被曝線量(D_E)を求めた。

試料に含まれる U, Th, K の含有量を岡山理科大 学オープンリサーチセンターに設置されている低バ ックグラウンドガンマ線分光器によって求めた。U, Th については、娘核種である ²¹⁴Bi, ²¹⁴Pb, ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²⁰⁸Tl のピークを標準試料と比較することによって、 K は ⁴⁰K のピークを KCl と比較することによって求 めた。年間線量率をこれらの含有量から換算係数 (Adamiec and Aitken, 1998) を使って計算によって求 めた。

閉鎖温度を求めるために、1 つの試料について加 熱実験を行った。マッフル加熱炉を用い、180℃から 440℃まで 20-30 度おきに、各段階 15 分間の段階加 熱実験を行い、各段階の加熱後に上記の条件で ESR 測定を行って、信号の減衰の様子を調べた。

(6) 年代測定結果

Al 中心(石英の Si を置き換えた Al がホールをと

らえたもの)と Ti-Li 中心(Si を置き換えた Ti が電 子をとらえ、Li⁺を電荷補償に伴うもの)の信号が観 測された。信号強度として、AI 中心については、 Toyoda and Falgueres (2003)、Ti-Li 中心については、 横山他(2004)にならってピークの高さをとった。信 号強度を吸収線量に対してとった応答のグラフに飽 和曲線を当てはめ、信号強度0の点まで外挿するこ とによって総被曝線量を求め、年間線量率で割るこ とによって年代を求めた(表1)。得られた線量応答 の例を図2及び3に示す。Hunda の試料については 1つについて Ti-Li 中心から年代が得られなかった が、Khadung La の試料についてはどちらの信号から も年代が得られなかった。ガンマ線を照射しても信 号が増加しなかったことは、年代が古すぎ、信号強 度が線量に対して飽和してしまっていることを示し ていると考えられる。

得られた年代が、岩体が冷却し、閉鎖温度になっ た年代を示しているのであれば、粒径が異なっても 同じ年代が得られるはずである。大きく異なっては いないものの一致していないのは、付加線量法によ る年代測定の誤差がこの程度であることを示してい ると考えられる。

信号によって年代が異なるのは、Toyoda and Ikeya



図2 標高 3370mの試料の石英中の Al 中心の信 号強度のガンマ線に対する線量応答



図3 標高 3233m の試料の石英中の Ti-Li 中心 の信号強度のガンマ線に対する線量応答。飽 和のため増加しなかった。

Sample	K-Ar age (Ma)*	signal	Grain size (µm)	D _E (Gy)	D (mGy/y)	ESR Age (ka)
		Algoritan	$250 \sim 500$	3200	4.14	770
Hunda	61.9 ± 1.2	Al center	$500 \sim 1000$	1700	3.76	450
3370m	01.8 ± 1.3	Tiliconton	$250 \sim 500$	2300	4.14	560
		11-L1 center	$500 \sim 1000$	1700	3.76	450
		A1	$250 \sim 500$	6200	1.65	3800
Hunda		Al center	$500 \sim 1000$	4300	1.63	2600
3233m		T: I : senten	$250 \sim 500$	Coturnated		
		11-Li center	$500 \sim 1000$	Saturated		
		Algoritan	$250 \sim 500$	1500	2.87	520
Hunda	(0.9 ± 1.2)	AI center	$500 \sim 1000$	1230	2.60	470
3600m	00.8 ± 1.3	T: L: conton	$250 \sim 500$	2450	2.87	850
		11-L1 center	$500 \sim 1000$	1770	2.60	680
Khadung La	50.0 ± 1.1	Al center	250~500		Setureted	
5400m	JU.9 – 1.1	Ti-Li center	500~1000		Saturated	

表1 試料の ESR 測定結果のまとめ

* Thanh et al. (submitted)

(1991) で示されているように、信号ごとに閉鎖温 度が異なっている可能性が高い。これについては次 節で議論する。

試料の採取地点の標高によって年代が異なること を期待していた。すなわち標高の高い地点から採取 した試料では低い地点から採取した試料より古い 年代が得られ、それが冷却過程の歴史を示している ということである。しかし、測定結果はそのように はなっていない。試料を同じ水平座標の異なった標 高から採取したわけではないということもあるが、 標高に応じた温度の成層構造があるというような 単純ものではなく、もっと複雑な温度構造があるこ とが示唆される。

(7)信号の熱安定性と閉鎖温度

石英中のESR信号の場合、試料ごとに信号の熱



図4 標高 3370m粒径 500 µ m~1000 µ mの試料 料の加熱による信号の減衰

安定性が異なる可能性がある (Toyoda and Ikeya, 1991; Toyoda and Ikeya, 1994)。そこで、この試料についての閉鎖温度を求めるために、加熱実験を行った。 各温度段階での加熱時間を 15 分とした段階加熱実験の結果を図4に示す。

Toyoda and Ikeya (1991) によれば、石英中の ESR 信号の減衰は2次反応であることがわかっている。 2次反応は

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N^2$$

という式に従う。ここで、N が欠陥の個数(ESR 信 号強度)、t は時間、λ が減衰の定数である。これを 積分すると

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + \lambda t$$



図 5 標高 3233m粒径 250 µ m~500 µ mの試
 料の各信号の減衰係数のアレニウスプロット

が得られる。図4で得られた減衰を、 N_0 を各温度での加熱前、Nを加熱後の信号強度としてこの式に当てはめ、各温度での減衰の係数 λ を求めた。減衰の係数 λ の対数を、1000/T (T は絶対温度)に対して取ると、図5のようなアレニウスプロットが得られた。信号の減衰が熱活性化過程であるとすると、 λ は

$$\lambda = \lambda_0 \, \exp\!\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

の式に従うので、アレニウスプロットに直線を引く ことで、活性化エネルギーを求めたところ、Al 中心 について 0.59eV、Ti-Li 中心について 0.67eV という 値が得られた。

この値を用いて、地温勾配を1km あたり3度、上 昇速度を 5mm/y、年間線量率を3mGy/y として、信 号の蓄積のシミュレーションを行った。この際に用 いた微分方程式は次のとおりである。

$$\frac{dN}{dt} = a D - \lambda N^2$$

ここで、D は年間線量率、a は欠陥の生成効率であ る。温度が高い間はλの値が大きいので信号は蓄積 しないが、冷却してλが小さくなると信号が蓄積し、 十分い小さければ線形にNが増大していくことにな る。この微分方程式を差分方程式になおし、数値積 分をした結果の一例を図6に示す。年代測定は、直 線的に信号が蓄積すると仮定しているので、直線部 分を外挿して横軸と交わる点を年代として求めてい ることになる。この年代に対応する温度が閉鎖温度 である。このシミュレーションの結果、Al 中心につ いて 120℃、Ti-Li 中心について 155℃と閉鎖温度が 求められた。

表1の年代については、全体としてはTi-Li中心から古い年代が得られているので、Ti-Li中心の閉鎖 温度がAl中心の閉鎖温度より高いことと整合的な



 図6 標高 3233mの試料中の Ti-Li 中心の生成の シミュレーション結果

結果が得られていることになる。得られたデータを そのまま解釈するならば、Kadung La が最も早期に そしてその次に Hunda の 3233m 地点で冷却が進み、 次に 3600m 地点、3370m地点の順に岩体の上昇に伴 う冷却が起きたことを示していることになる。 3370m 地点の試料で2つの年代の間の差が小さいこ とは冷却速度が速かったと解釈される。冷却の順が 標高の高い順でないのは、試料の採取地点が水平方 向に同じ地点でなかったことから、水平方向に温度 構造があったからかもしれない。

(8) まとめ

ESR年代は、閉鎖温度が低いことから、ヒマラ ヤのような岩体の比較的若い年代の急激な上昇を調 べるのに適した年代測定方法であると期待できる。 ラダックバソリスに初めてこの方法を適用し、岩体 の冷却を推定する方法として有効である可能性が示 された。今後、同様に閉鎖温度の比較的低いフィッ ション・トラック法などを併用して、岩体の冷却過 程を詳細に議論していく必要がある。

引用文献

- Adamiec, G. and Aitken, M. (1998) Dose-rate conversion factors: update. Ancient TL, 16, 37-39.
- Dodson, M. H. and McClelland-Brown, E. (1985) Isotopic and paleomagnetic evidence for rates of cooling, uprift and erosion, Geol. Soc. Mem., 10, 315-325.
- Thanh, N. X., Itaya, T., Ahmad, T., Kojima, S., Ohtani, T. and Ehiro, M. (submitted) Mineral chemistries and K-Ar Ages of Hunda igneous complex in Ladakh Himalaya, northern India. Gondwana Research.
- Toyoda, S. and Falgueres, C. (2003) The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for the purpose of dating, Adv. ESR Appl., 20, 7-10.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, Geochem. J. 25, 437 445.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1994) Formation of oxygen vacancies in quartz and its application to dating. Quaternary Science Reviews, 13, 607-609.
- 横山正・島田愛子・梅村崇志・豊田新(2004)神津 島流紋岩質単成火山群のESR年代.火山,49, 23-32.

成果の公表

論文等

- 奥田俊夫・藤田哲史・藤江康太郎・北川靖夫・齋藤 萬之助・成瀬敏郎・豊田新(2008) 富山市南部神 通川右岸の更新世台地上に分布する細粒質土 壌母材へのアジア大陸北部先カンブリア界由 来風成塵の影響.ペドロジスト, 52, 35-41.
- H. Bahadur, K. Ninagawa, H. Nisido, T. Usami, M. Kayama, S. Toyoda (2008) Radiation effects on premium Q and supreme Q cultured quartz crystals, Proceedings for the 2008 IEEE International Frequency Control Symposium, 213-218
- H. Tissoux, S. Toyoda, C. Falgueres, P. Voinchet, M. Takada, J.-J. Bahain, and J. Despriee (2008) ESR dating of quartz from two Pleistocene deposits using Al and Ti-centers, Geochronometria, 30, 23-31.
- Y. Sun, R. Tada, J. Chen, Q. Liu, S. Toyoda, A. Tani, J. Ji, Y. Isozaki (2008) Tracing the provenance of fine-grained dust deposited on the central Chinese Loess Plateau, Geophys. Res. Lett., 35, L01804, doi:10.1029/2007GL031672.
- S. Toyoda, H. Hosogi, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, and R. Tada (2008) Paramagnetic defects in quartz as the proxies for provenance of aeolian and fluvial sediments, Proceedings of the Third International Conference on Luminescence and its Applications, 36-38.
- H. Bahadur, H. Tissoux, T. Usami, and S. Toyoda (2008) Radiation effects in natural quartz crystals, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19, 709-713.
- Y. Sun, R. Tada, J. Chen, H. Chen, S. Toyoda, A. Tani, Y. Isozaki, K. Nagashima, H. Hasegawa, and J. Ji (2007) Distinguishing the sources of Aian dust based on electron spin resonance signal intensity and crystallinity of quartz, Atmospheric Environment, 41, 8357-8548.
- 藤江康太郎・北川靖夫・齋藤萬之助・豊田新・成瀬 敏郎 (2007) 大垣市金生山と石垣島真栄里に分 布する暗赤色土の性状と母材の均一性.ペドロ ジスト.51,56-67.
- H. Tissoux, C. Falguères, P. Voinchet, S. Toyoda, J. J. Bahain, J. Despriée (2007) Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment, Quaternary Geochronology, 2, 367-372.
- Y. Kitagawa, Y. Ohnish, K. Fujie, M. Saito, S. Toyoda, and T. Naruse (2006) ESR-signal intensity

associated with the oxygen vacancy in silt-sized fine quartz in the soils developed in the hilly area surrounding Fukui plain, central Japan, Clay Science, 13, 89-92.

- S. Toyoda, S. Tsukamoto, S, Hameau, H. Usui, T. Suzuki (2006) Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and Luminescence methods, Quaternary Geochronology, 1, 320-326.
- 豊田 新(2006)石英中の酸素空孔に関連したES
 R信号の古環境変動研究への応用,地質技術,0,43-50.
- 成瀬敏郎, 鈴木信之, 井上伸夫, 豊田新, 蓑輪貴治, 安場裕史, 矢田貝真一 (2005) 岡山県細池湿原 にみられる過去 3 万年間の堆積環境.地学雑誌, 114, 811-819.
- Y. Kitagawa, H. Imoto, M. Saito, H. Kurihara, K. Fujie, S. Toyoda, and T. Naruse (2005) Mineral composition of clay fractions and oxygen vacancies in silt-sized quartz in soils on the Ka-Etsu Plateau, Fukui, Central Japan – possibility of eolian dust brought from northern Asia as parent material of soils, Soil Sci. Plant Nutr., 51, 999-1010. (SSPN Award 受賞)
- S. Toyoda, D. Takeuchi, T. Asai, K. Komuro, and Y. Horikawa (2005) Spin-spin relaxation times of the E_1 ' center in quartz with and without irradiation: implications for the formation process of the oxygen vacancies in nature, Radiat. Meas., 39, 503-508.
- S. Toyoda (2005) Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: Basics and an application to paleoenvironmental research, Proceedings for the National Conference on Luminescence and its Applications, 12, 28-31.
- S. Toyoda (2005) Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: basics and applications, Appl. Radiat. Isot., 62, 325-330.

学会発表

- Toyoda, S. Tissoux, H., Miura, H.:Signal regeneration for dose determination of quartz of Japanese tephra.
 12th International conference on luminescence and electron spin resonance dating; 18-22 september 2008 Peking University, Beijing, China.
- 豊田 新: ESR年代測定の原理と応用、課題,日本地球惑星科学連合 2008 年大会,2008 年 5 月
 25日-30日 幕張メッセ国際会議場 千葉

Toyoda, S., Usami, T. and Miura, H.: ESR dating of

quartz: an application to cooling history, International Symposium on Material Science and History of Eearth and Sister Planets, Mar. 14-16, 2008, Okayama University of Science, Okayama.

- T. Usami, S. Toyoda, and H. Bahadur: The effect of Al center to the formation of the E₁' center in quartz, International Symposium on Material Science and History of Eearth and Sister Planets, Mar. 14-16, 2008, Okayama University of Science, Okayama.
- 三浦弘充、豊田新: ESR 年代測定法によるヒマラヤ・ ラダックバソリスの冷却過程,第24回 ESR 応 用計測研究会/2007 年度ルミネッセンス年代 測定研究会,2008年2月29日-3月2日,奈良 女子大学,奈良.
- 内田乃、豊田新:古い貝化石の ESR 年代測定の試み, 第24回 ESR 応用計測研究会/2007 年度ルミネ ッセンス年代測定研究会,2008 年2月29日-3月2日,奈良女子大学,奈良.
- S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, and R. Tada: Paramagnetic defects in quartz as the proxies for provenance of aeolian and fluvial sediments, The Third International Conference on Luminescence and its Applications (ICLA), Feb. 13-16, 2008, National Physical Laboratory, Delhi, India. (Invited)
- T. Usami, S. Toyoda and H. Bahadur: The effect of aluminum hole center to the formation of E₁' center in quartz, The Third International Conference on Luminescence and its Applications (ICLA), Feb. 13-16, 2008, National Physical Laboratory, Delhi, India.
- 藤田哲史、北川靖夫、藤江康太郎、奥田俊夫、齋藤 萬之助、豊田新、成瀬敏郎:八重山及び本州列 島沿岸地域に分布している土壌中の粘土鉱物 組成と微細石英中の酸素空格子量 2007 年度 日本土壌肥料学会東京大会 2007 年8月22 日 -24 日 東京農業大学世田谷キャンパス 東 京
- 豊田新、雲康輔、Ngo Than X,板谷徹丸:ヒマラヤ・ ラダックバソリスの冷却と上昇 日本地球惑
 星科学連合 2007 年大会、2007 年 5 月 19 日-24
 日 幕張メッセ国際会議場 千葉
- S. Toyoda: ESR dating, International Symposium on Material Science and History of Earth and Sister Planets, Mar. 8-9, 2007, Open Research Center, Okayama University of Science, Okayama
- H. Tissoux, S. Toyoda, C. Falgueres, P. Voinchet, J.-J. Bahain, and J. Despriee. : A test of reliability for

ESR dating of quartz grain 2006年度ルミネッセンス年代測定学研究会 2007年3月2日-4日 金沢大学 金沢

- S. Hameau, S. Toyoda, F. Semah, C. Falgueres, J.-J. Bahain: Problems encountered in ESR dating of Pleistocene alluvial quartz from Indonesia 2006 年度ルミネッセンス年代測定学研究会 2007 年3月2日-4日 金沢大学 金沢
- 藤田哲史、北川靖夫、藤江康太郎、奥田俊夫、齊藤 萬之介、豊田新、成瀬敏郎 与那国島の赤色系 土壌の母材と粘土鉱物組成 福井 2006 年 11 月 16 日 ウェルシティ福井 福井
- H. Tissoux, S. Toyoda, C. Falgueres, P. Voinchet, and M. Takada, ESR dating of quartz from two different Pleistocene deposits using Al and Ti-centers, First Aia-Pacific Conference on Luminescence Dating (APLD06), Oct. 23-26, University of Hong Kong, Hong Kong.
- S. Hameau, F. Semah, A. M. Semah, S. Toyoda, C. Falgueres, J. J. Bahain: ESR dating of alluvial sediments from some Pleistocene archaeological sites in southern Java (Indonesia), Europian Association of Southeast Asian Archaeologists, 11th International Conference, Sep. 25-30, 2006, Bougon, France.
- T. Usami, S. Toyoda, K. Mizoguchi, T. Shimamoto, and T. Hirose: Decay of the ESR signals in quartz by the high speed friction experiments: Basis for dating of fault movements, The 2nd international Conference on Biodosimetry and 7th International Symposium on EPR Dosimetry and Applications, July 10-13, 2006, Uniformed Services University of Health Sciences, Bethesda, MD, U.S.A.
- 島田愛子,高田将志,豊田新,齊藤公一滝 起源の 異なる石英粒子の電子スピン共鳴(ESR)信号特 性 一堆積物の供給起源推定に向けて一 日 本地球惑星科学連合 2006 年大会 2006 年5月 14-18 日 幕張メッセ国際会議場,千葉
- Nagahsima, K., Tada, R., Toyoda, S., Tani, A., Sun, Y., Isozaki, Y., Orbital- and millennial-scale variations in aeolian dust transport path to the Japan Sea, European Geosciences Union General Assembly (EUGS) 2006, Vienna, Austria, April, 2006.
- T. Usami, S. Toyoda: High speed friction experiments for ESR dating of fault movement. International Symposium on Material Science and History of Earth and Sister Planets. March 29-31, 2006, Open Research Center, Okayama University of Science,

Okayama

- S. Toyoda: The oxygen vacancies in quartz in investigations of paleoclimatic research. International Symposium on Material Science and History of Earth and Sister Planets. March 29-31, 2006, Open Research Center, Okayama University of Science, Okayama
- 宇佐美輝朗、豊田新: 高速摩擦実験における ESR
 信号の減衰:震源における温度推定と断層の
 ESR 年代測定.第 22 回 ESR 応用計測研究会
 2005 年 12 月 17 日-18 日 奈良教育大学 奈
 良
- S. Hameau; 豊田新; F. Semah; A. M. Semah: インドネシア東ジャワ更新世考古遺跡の ESR 及びウラン系列法による年代測定. 2005 年日本第四紀学会大会 2005 年8月26日-28日 島根大学松江
- 成瀬敏郎,北川靖夫,岡田昭明,豊田新,矢田浩太 郎,赤嶺和江: 鳥取県倉吉市桜における火山灰 層間に埋没する古土壌の母材―風成塵の意義 一. 2005年日本第四紀学会大会 2005年8月 26日-28日 島根大学 松江
- 島田愛子,高田将志,豊田新: ESR 信号を用いた石 英粒子の供給起源推定に向けて. 2005 年日本第 四紀学会大会 2005 年8月 26 日-28 日 島根 大学 松江
- 豊田新,塚本すみ子, S. Hameau, H. Tissoux,宮入陽介,鈴木毅彦:石英を用いたテフラの電子スピン共鳴及びルミネッセンス年代測定―現状と課題―.2005年日本第四紀学会大会2005年8月26日-28日 島根大学 松江
- H. Tissoux, 豊田新, C. Falgueres; P. Voinchet; J. Bahain; J. Despriee: Creuse River valley (France) 堆積物のチタン中心を用いた ESR 年代測定. 2005年日本第四紀学会大会 2005年8月26日 -28日 島根大学 松江
- S. Hameau, C. Falgueres, J.J. Bahain, S. Toyoda, A.M. Semah: ESR dating in Song Terus cave, 11th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Cologne, Germany, July 24-29, 2005
- H. Tissoux, C. Falgueres, P. Voinchet, S. Toyoda, J.J. Bahain, J. Despriee: Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment, 11th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Cologne, Germany, July 24-29, 2005

- S. Toyoda, S. Tsukamoto, H. Usui, H. Tissoux, S. Hameau, C. Falgueres, T. Suzuki: Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and Luminescence methods, 11th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Cologne, Germany, July 24-29, 2005
- T. Usami, S.Toyoda, K. Mizoguti, T. Shimamoto, T. Hirose: Decay of ESR signals by high speed friction experiments:implications for ESR dating of fault movements, 11th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Cologne, Germany, July 24-29, 2005

イオンビームによるシリコンナノポアの形成と 新規DNAシーケンサーへの応用

Nanopore Formation in Si by Ion Bombardments and Its Application for a New DNA Sequencer

T. Motooka and Y. Ikoma, Dept. of Materials Science & Engineering, Kyushu University

九州大学大学院工学研究院材料工学部門本岡輝昭、生駒嘉史

H. Naramoto, K. Narumi, and S. Sakai, Advanced Science Research Center, JAEA

原子力機構・先端基礎研究センター 楢本 洋、鳴海 一雅、境 誠司

(1) はじめに

ヒトゲノムの全塩基配列の解読が 2003 年に 終了しポストゲノム時代に入った今、開発が強 く望まれている測定装置の一つは、個人レベル での遺伝子調査を可能にする小型・高速 DNA シーケンサーである。われわれは、図1の模式 図に示すような、不純物を高濃度ドープして金 属的にした超薄膜結晶シリコン層を表面に有 する Silicon-On-Insulator(SOI)基板に、ナノサイ ズの微小孔(ナノポア)を開け、ナノポアそのも のに電極としての機能を持たせて、通過する DNA 分子上の一つ一つの塩基を電気的に高速 で読み取ることを特長とする新しい測定技術 を開発している。

本研究では、日本原子力研究開発機構・先端 基礎研究センターと九州大学大学院工学研究 院材料工学部門の緊密な連携により、種々のイ オンビーム照射によるシリコンナノポア形成 過程に関する基礎的な検討を行った。



図1 シリコンナノポア DNA シーケンサーの模式図

(2) 実験方法

厚さ約 700 µmの SOI 基板の裏面を研磨する ことにより 100 µm 程度の厚さにした。次に、 九州大学所有の集束イオンビーム(FIB)装置を 用いて裏面から掘削加工により、厚さ 180 nm の表面単結晶シリコン層に約1µm径のポアを 形成した。更に、得られたポアに4種類のイオ ン(Ar⁺, P⁺, Si⁺, and B⁺)ビーム照射を行った。照 射エネルギーとドーズ量は、10 keV 1.5×10¹⁶ cm^{-2} (Ar⁺), 10 keV 0.9×10¹⁶ cm⁻² (P⁺), 10 keV 4.3 $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ (Si}^{+}), 10 \text{ keV } 4.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ (B}^{+}) \succeq U$ た。イオンビーム照射による構造変化は、照射 前後の試料の透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM)観察における暗視野像 (dark field, DF image)、明視野像 (bright field, BF image)、制限視野回折像(selected area diffraction, SAD pattern)を用いて解析した。

(3) 実験結果と考察

図2,3に、それぞれ Ar⁺および Si⁺イオンビーム 照射前後のポア近傍の TEM 観察結果を示す。ポア の形状は BF 像を用いて決定した。一方、ポア周辺 のシリコンの結晶性は、Si(004)回折スポットによる DFイメージと約 500 nm の領域からの SAD パターン を用いて判断した。図2のポア形状は不規則で、Ar⁺イオ ンビーム照射前からシリコンの結晶性も悪い。この 理由は、FIB 照射によるダメージによるもの考えら れる。従って、このような試料にイオンビーム照射 を行っても、顕著な形状変化はほとんど見られなか った。図3の試料では、FIB加工によるポアは丸く、 かつシリコンの結晶性も Si⁺イオンビーム照射前は 良好である。この場合、イオンビーム照射後のポア サイズは約10%減少していることが見出された。こ の効果は、イオンビーム照射シリコンの非晶質化に 伴う体積膨張によるものと考えられる。



図2 Ar⁺イオンビーム照射前後のポア周辺部の透過電子顕 微鏡観察



図3 Si⁺イオンビーム照射前後のポア周辺部の透過電子顕 微鏡観察

Ar⁺および Si⁺イオンに加えて、シリコンへのドー パント元素として広く利用されている、P⁺とB⁺イオ ンビーム照射効果についても、同様の解析を行った。 なお、SRIM シミュレーションによれば、これら各 イオンの投影飛程は、Ar⁺, P⁺, Si⁺が約 180 nm、B⁺が 約 450 nm となっている。図4はB⁺イオンビーム照 射前後のポア近傍の TEM 観察結果を示す。図4 に 示した SADパターンからわかるように、B⁺イオンビー ム照射後も結晶シリコンの回折スポットが見られる。 この場合、ポアサイズの縮小効果は殆ど認められな い。

(4) まとめと今後の課題

4 種類のイオンビーム照射によるポアサイズの縮 小効果を表 I にまとめる。(Ar⁺に関するデータは図 1 のものではなく、FIB 加工により非晶質化が起こ っていない試料により再実験を行ったものによる。) 本研究により得られた結論を以下要約する:



図4 B⁺イオンビーム照射前後のポア周辺部の透過電子顕 微鏡観察

	Ar ⁺	P+	Si ⁺	B ⁺
Shrinked Area (µm²)	0.83	0.17	0.76	0.23
Dose (10 ¹⁶ cm ⁻²)	1.5	0.9	4.3	4.4
Shrinked Area per Dose (10 ⁻²⁴ cm ⁴)	0.55	0.19	0.18	0.05

表 I Ar⁺, P⁺, Si⁺, B⁺イオンビーム照射によるポア縮小効果

1. イオンビーム照射によるシリコンポアの縮小は、 イオンビーム照射シリコンの非晶質化に伴う体積膨 張によるものと考えられる。

 P⁺とSi⁺イオンビーム照射による縮小効果に殆ど 差異がみられないことから、化学的な効果は弱い。
 イオン種による縮小効果の違いは、イオンビーム 衝撃により生成されるフレンケルペアの数によるものと考えられ、イオンビーム誘起シリコン非晶質化 に関するD-D pair model [1,2]とよく一致している。

今回の共同研究からイオンビーム照射により 10 パーセント程度のポア径の縮小が起こることがわか った。しかしながら、当初目標としたナノスケール のポア形成には未だ至っていない。今後、日本原子 力研究開発機構 先端基礎研究センター 超極限環 境下における固体の原子制御と新規物質の探索・グ ループとの更なる共同研究「イオン衝撃により誘起 される物質移動過程の研究」を通じて、新しい展開 を図りたい。

参考文献

T. Motooka, Phys. Rev. B 49, 16367 (1994).
 T. Motooka et al., Phys. Rev. Lett. 78, 2980 (1997)...

「成果の公表」

1. 小野研太, 生駒嘉史, 本岡輝昭:"SiC/Si(001)へ テロエピタキシャル成長を利用した SOI 基板へ のナノポア形成"

2006 年(平成 18 年)秋季第 67 回応用物理学会学術 講演会 (2006 年 8 月).

2. Yoshifumi Ikoma, Kenta Ono, Mutsunori Uenuma, Teruaki Motooka:"New approach to formation of nanopore on SOI: SiC/Si heteroepitaxial growth by supersonic jet CVD" (Invited)

The 6th International Conference on Thin Film Physics and Application (TFPA2007) (2007.09).

3. 生駒嘉史、小野研太、上沼睦典、本岡輝 昭:"SiC/Si(001)へテロエピタキシャル成長を利用 した SOI 基板へのナノポア形成(II)" 2007年(平成19年)春季 第54回応用物理学関連連 合講演会 (2007年3月).

4. Yoshifumi Ikoma, Kenta Ono, Mutsunori Uenuma, Tomohiko Ogata, Teruaki Motooka:"New approach to formation of nanopore on SOI:SiC/Si heteroepitaxial growth by supersonic jet CVD (Invited Paper)" Proc. SPIE Vol. 6984, 69841V-1 - 69841V-6 (2008)

宇宙空間における電子線およびプロトンが宇宙機絶縁材料におよぼす 影響に関する研究

The Study for Irradiation Effect of Electron and Proton Beams on Insulating Materials for

Spacecraft

武蔵工業大学 工学部 (Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology) 田中康寛、渡邉力夫、篠原広樹、丸田真吾(Y. Tanaka, R. Watanabe, H. Shinohara, S. Maruta) 宇宙航空研究開発機構(JAXA)

三宅弘晃(Akihiro Miyake)

(1) 研究の目的と意義

人工衛星に代表される宇宙機は、-120~150℃とも 言われる激しい外気温の変化から宇宙機内部の搭載 機器を守るため、温度制御材として MLI (Multi Layer Insulator)と呼ばれる絶縁材料で覆われている。ま た、宇宙機の心臓部ともいえるエネルギー源の太陽 電池パネルは、パネル表面保護のため、ガラス材料 で覆われている。すなわち、宇宙機の外壁はほとん どが絶縁材料で覆われている。一方、宇宙が飛翔す る環境は、太陽から放射された電子、陽子などの粒 子線、高エネルギー電磁波であるガンマ線、プラズ マ状態の電子とイオン、原子状酸素などが激しく飛 び交う苛酷な環境である。すなわち、その苛酷な環 境と直接、接しているのが絶縁材料である。MLI な どの材料としては、軽量さや機械的強度、耐熱性を 考慮して、ポリイミドなどに代表される高分子材料 が使用されるが、電気的絶縁性を有するがために、 これらが宇宙放射線などに曝される環境下では帯電 し、宇宙機表面で部分的な電位差が生じ、時として 放電事故を引き起こす。放電事故は予測不可能な事 故として、メンテナンスができない宇宙環境ではも っとも避けるべき現象であるが、太陽の不規則な活 動により刻々と変化する宇宙環境下で、安定した性 能を発揮する材料を開発することは、非常に困難で あると共に重要な作業である。

しかし、宇宙空間を模擬した地上実験をいくら行 ったとしても、実環境では予想し得ない状況が発生 する場合もあり、最終的には、信頼できる計測器を 搭載し、現場の状況を的確に把握することが必要と なる。実際に、宇宙機表面の電位を計測する機器が、 試験的に打ち上げられた宇宙機に搭載され、現在の 宇宙機設計の基本データとなっているが、電位計測 だけでは、材料内部の帯電や温度変化を正確に把握 することは困難である。

そこで、宇宙機に搭載するための内部帯電もしく は温度変化を計測するシステムの開発が必要となる。 すなわち、宇宙環境における材料内部の帯電特性、 発熱特性などを正確に計測することで、新たな衛星 設計の基礎データを得ることができる。

このような背景のもと、報告者らは以下の2つの テーマについて研究を行ってきた。

- ・放射線環境下における絶縁材料内部の帯電計測法の開発
- ・放射線環境下における絶縁材料内部の温度変化計 測法の開発

これまでの研究では、報告者らがこれらの問題を 解決するための測定装置を開発してきたが、まだ明 らかにされていない点も多い。たとえば、プロトン 照射の影響については、これまであまり計測された 例がない上に、照射された試料の評価のみが行われ てきた。今回行った実験に使用した測定装置は、試 料にプロトンを照射している間に、電荷分布がどの ように変化するかを観測できる装置であり、プロト ンと絶縁材料の相互作用を解析する上で非常に貴重 なデータとなる。

一方、温度測定に関しても、電子線照射中に試料 内部の温度変化を測定することは一般に困難であり、 今回開発した手法が応用できれば、放射線と温度変 化に関する貴重なデータが取得できると考えられる。

(2) 研究手法と主な計測例

(2-1) プロトン照射試料中の電荷分布計測

図1に今回開発した電荷分布測定装置の概略図を示 す。本測定は、報告者らが開発したパルス静電応力 (PEA)法と呼ばれる手法により、絶縁材料内部の 電荷分布を測定する装置であり、試料にナノ秒オー

使用装置:日本原子力研究開発機構 高崎研究所、1号加速器およびタンデム加速器 研究分野:誘電・絶縁材料、電荷分布計測



PVDF (9µm)

Figure 1. Schematic diagram and Picture of the PEA measurement apparatus

ダーのパルス電圧を印加することにより生じる圧力 波を、測定装置下部電極下に取り付けた圧電素子に より計測し、圧力波の到達時間のずれと、圧力波の 大きさから電荷分布を測定する手法である⁽¹⁾。本測 定装置の特徴は、従来の測定装置よりも小型化した ことであり、この改良によって、タンデム加速器な どのチャンバー内にも設置が容易である。

(2-2) プロトン照射下における電荷分布の測定例

図2および3に典型的なプロトン照射中の電荷分 布の変化を示す。試料は宇宙機用材料としてよく使 用されるフッ素樹脂系の FEP (図 2) およびポリイ ミドフィル(同図 3)である。なお、プロトンは図 中右側から照射している。図2を見ると、FEP にプ ロトンを照射した場合、照射初期には多量の正電荷 が蓄積し、両電極近傍にピーク状に分布することが わかる。しかし、照射時間が経過するとともに、蓄 積する電荷量が減少する。一方、ポリイミドの場合 は、照射開始直後はほとんど試料内に電荷が蓄積し ている様子は見られないが、照射時間が経過すると もに、蓄積する正電荷の量が増加することが確認さ れている。これら、蓄積する正電荷量と照射時間の 関係を図4に示すが、FEPの場合は、照射時間の経 過とともに蓄積電荷量が減少するのに対して、ポリ イミドでは増加傾向にあることが明らかである。 (2-3) 得られた結果に対する評価

ここで示した結果は、初めて得られた測定例であ り、結果を物理現象として正当に説明することは、 現状では困難である。今後、再現性を含めて詳細に 検討した後、現象の詳細を明らかにしていく必要が あるが、いずれにせよ、プロトン照射中の絶縁材料 内部の電荷分布が始めて計測されたことは意義深い。 (2-4) 今後の方針

今後は、実験結果の再現性を確認しつつ、現象の 詳細を明らかにする必要がある。そのためにも、適 切な照射条件などを調査するために、更なる実験が 必要であり、今後も継続して実験を実施したい。 (2-5) 感温液晶を用いた温度分布計測

図5に感温液晶を用いた温度分布測定装置を示す。 この装置は、マイクロカプセル化した感温液晶を試 料であるエポキシ樹脂に添加し、光を照射すること により、温度分布に応じた光が散乱されることを利 用して温度分布を測定するためのシステムであり、 感温液晶を添加した試料に電子線を照射しながら、 試料下部からスリット状の光を照射する装置構成に なっている。なお、同様の試料を用いて、電子線を 照射しながら電荷分布を測定する実験も実施し、温 度変化と電荷分布の測定結果を示すことにより、電 荷の蓄積と温度変化の関係を調査することを狙って いる。図6は電荷分布測定のためのPEA装置図であ るが、測定の原理は前述した手法と同様である。た だし、このシステムでは、10mm 程度の厚さを有す る試料を測定できる装置構成となっている。

(2-6) 温度分布測定例

図7に典型的な測定例を示す。これは、加速エネル ギー1 MeV、電流密度 130 nA/cm²の電子線を1号加 速器により、感温液晶を添加したエポキシ樹脂に照 射した際の、散乱光の経時変化である。照射開始か ら180 秒程度以降は散乱光の変化が若干認識できる ものの、光強度自体が微小で、色の変化も認識しに くい。これは、感温液晶の発色と温度変化が比例関 係になく、温度上昇にともなう色の変化自体から温 度分布を判断することが困難であることを示してい る。そこで、観測された画像の色相 H と強度 I の情 報を抽出し、温度分布との相関を取ることにより、 温度分布画像に構成することを試みた。H/I と温度 の関係をあらかじめ観測すると、図8に示すように 明らかな1対1の相関関係を示すため、この関係を 得られた画像の各点に適応することで温度分布を得 た。その結果を図9に示す。電子線照射を開始する と、照射面側から温度が上昇し、照射時間の経過と ともに高温部が試料下部へ伝搬していく様子が観測 されている。また照射終了後は、大気と接している 試料外周部から温度が低下し始めていることが観測 されている。これらの結果より、電子線を照射した 試料内部の温度分布を計測できていることがわかる。 なお、今回の計測に使用した感温液晶は、測定温度







Figure 3. Space charge distribution in PI under 1.5MeV, 270nA



Figure 4. Relationship between total dose and Total charge





Fig.6 Schematic diagram of PEA measurement system

Fig.5 Temperature measurement system

		Statistics.
Before irradiation	Start irradiation	30s
	A CONTRACTOR	
60s	90s	120s
Provenue - S	Harris and and	
180s	240s	300s Stop irradiation
V Castronia	With States	Carrier
After 10s	After 30s	After 60s
Card and	C	

Fig.7 Time dependence of color change in sample irradiated by electron beam with 1MeV, 130nA/cm². (Irradiation condition A)

範囲が 30~40 ℃と狭く、その範囲外の温度は全て 白色として表している。また、照射開始直後に見ら れる試料上面の測定結果は、電子線照射によるチェ レンコフ光の影響を受けていると考えられ、今後こ の影響を除去する手法の開発が必要となる。図 10 には、電子線照射した試料の電荷分布を測定した結 果を示す。図 10より、電子は照射表面から約 2.5mm のところに集中して分布しているが、温度が変化し 始める領域は、試料表面から約 1.7mm の領域である ことが、図 10よりわかる。通常は、高エネルギー電 子が試料内部で停止する際に温度エネルギーに変換 されると考えられているので、ここで得られた差が 何を意味するのかは今後の詳細な実験により明らか にしていくつもりである。

(2-7) 得られた結果に対する評価

今回実験により温度分布を示すことが出来ること がわかったことは、非常に意義深く、今後の測定法 の改良により、温度分布変化を正確に測定する手法 の確立が期待できる。



Fig.8 Hue/Intensity during elevating temperature



Fig.9 Calculated temperature distribution in sample irradiated by electron beam with 1.0MeV,130 nA/cm^2 . (Irradiation condition A)



(b) Color image

Fig.10 Charge density distribution (a).and color image (b) during 60 seconds. (E-beam: 1.0MeV, 130 nA/cm²)

(2-8) 今後の方針

今後は、チェレンコフ光を除去することにより、 より詳細な温度分布変化を計測できるシステムを開 発する必要がある。また、現在のシステムでは、観 測できる温度範囲が狭いため、温度範囲の広い感温 液晶を使用するなどの工夫により、測定温度範囲を 広げる必要があり、継続して実験を行いたい。

参考文献

 Y. Li, M. Yasuda and T. Takada : Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics, Trans. DEL, Vol. 1, No. 2, pp. 188-198 (1994).

関連する成果の公表

- [1] T. Takada, H.Miyake, and Y. Tanaka, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft", IEEE Trans. Plasma Science, Vol. 34, No. 5, pp. 2176 – 2184, 2006
- [2] T. Dang, M. Tahara, Y. Tanaka and T. Takada, "Observation of Charge Distribution on Electron Beam Irradiated Polymers Using Pulsed Electro-Acoustic Method", Annual Report CEIDP, pp. 138-141, 2006
- [3] 田中、本城、丸田、高田;「電子線照射ポリイミド中に蓄積 する電荷の挙動観測」,電気学会、第37回電気電子絶縁シス テムシンポジウム、A-2, pp. 21-24 (2006)
- [4] 三宅、田中、高田;「宇宙機絶縁材料における内部及び表面帯 電計測」、電気学会、第37回電気電子絶縁システムシンポジ ウム、A-4, pp. 29-32 (2006)
- [5] 鈴木、三觜、篠原、田中、福永;「高エネルギー電子線照射時の高分子材料内部の in-situ 三次元温度分布測定および評価」、 電気学会、第 37 回電気電子絶縁システムシンポジウム、A-5, pp. 33-36 (2006)
- [6] 本城、丸田、田中、高田、渡邉;「電子線照射における宇宙機 用絶縁材料内部の空間電荷測定」、第3回宇宙環境シンポジウ ム、pp.139-142 (2006)
- [7] 党、田原、田中、高田、渡邉;「電子線照射絶縁材料の導電率 計測」、第3回宇宙環境シンポジウム、pp.151-156 (2006)
- [8] 篠原、三觜、田中、高田、鈴木、福永;「電子線照射下の高分 子絶縁材料内部温度分布の可視化および定量化の試み」、電気 学会、誘電絶縁材料研究会、DEI-07-51, pp.33-38 (2007)
- [9] 篠原、三觜、田中、高田、鈴木、福永;「電子線照射下におけ る絶縁体材料内部の感温液晶を用いた温度分布測定システム の開発」、平成19年電気学会全国大会、1-148, p.182 (2007)
- [10] 田原、党、田中、 渡邉、高田;「電子線照射による絶縁材料 中の導電率測定」、平成 19 年電気学会全国大会、2-079、p. 95 (2007)
- [11] 丸田,本城,田中,渡邉,高田;「宇宙機用絶縁材料内部における電荷蓄積挙動の観測」、平成19年電気学会全国大会、 2-080、p.96 (2007)
- [12] H. Miyake, Y. Tanaka and T. Takada, "Characteristic of Charge Accumulation in Glass Materials under Electron Beam Irradiation", IEEE Trans. DEI, Vol. 14, No. 2, pp. 520 - 528, 2007

- [13] H.Shinohara, K.Mitsuhashi, Y.Tanaka, T.Takada, Y.Suzuki, K.Fukunaga, "Development of measurement system for temperature distribution in electron beam irradiated polymeric insulating materials using thermo-chromic liquid crystal", 10th Spacecraft Charging Technology Conference, 2007
- [14] M. Honjoh, S. Maruta, Y. Tanaka, T. Takada and R. Watanabe, "Measurement of Charge Accumulation in Electron Beam Irradiated Dielectric Materials for Spacecraft", 10th Spacecraft Charging Technology Conference, 2007
- [15] H. Miyake, Y. Tanaka, T. Takada, H. Matsumoto and T. Goka, "Internal Charge Accumulation and No Accumulation in External Material for Spacecraft under Proton Beam Irradiation", 10th Spacecraft Charging Technology Conference, 2007
- [16] H. Miyake, M. Honjoh, S. Maruta, Y. Tanaka, T. Takada K. Koga, H. Matsumoto and T. Goka, "Space charge accumulation in polymeric materials for spacecraft irradiated electron and proton", Proc. 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.763 - 766, 2007
- [17] 長澤、本城、田中、渡邉、高田;「電子線を照射した各種ポ リマーの内部帯電現象」、第4回宇宙環境シンポジウム (2008)
- [18] 三宅、松本、五家、田中、高田;「放射線による宇宙機用絶縁材料内部帯電の計測技術と測定例」、平成20年電気学会全 国大会、2-S5-3, pp.S5(9)-S5(12)(第2分冊)(2008)
- [20] 鈴木、篠原、田中、福永、三宅;「電子線照射による高分子 材料の温度分布変化の観測」、平成 20 年電気学会全国大会、
 2-S5-4, pp.S5(13)-S5(17)(第2分冊)(2008)
- [21] 長澤、本城、田中、渡邉、高田;「電子線を照射した各種ポリマーの内部帯電現象」、平成20年電気学会全国大会、2-037,
 p.43 (第2分冊)(2007)

ポリカルボシラン-シリコーンオイルブレンド前駆体の電子線照射不融化による 炭化ケイ素チューブ合成プロセスの開発

(Development of Synthesis Process of Silicon Carbide Microtubes from Polycarbosilane-Silicone Oil Blend Precursor with Electron Beam Curing)

大阪府立大学工学研究科 成澤雅紀・北憲一郎・間渕博

M. Narisawa, K. Kita, H. Mabuchi

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 杉本雅樹・吉川正人

M. Sugimoto, M. Yoshikawa

Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency

【緒言】

SiC 系組成を有する中空繊維あるいは多 孔質繊維は、高温領域や高腐食環境下で使 用可能な分離用部材、熱絶縁材料として期 待できる素材である。セラミックス多孔体 には現在、多くの種類があるが、繊維化し、 可撓性を持たせることは、使用性の改善に 大きく寄与するものと思われる。これまで にこのような中空繊維を得る試みとしては、 原子力開発研究機構、杉本雅樹氏らによる 放射線照射表面架橋 - 溶媒抽出を組み合わ せた過程、および Colombo らによるシロキ サンポリマーブレンド押し出し成型を組み 合わせた過程、などが知られている。近年、 我々は既存の PCS に対して、シリコーンオ イルの一種 (H-oil) を PCS とブレンドし、 紡糸、焼成した場合の繊維形態について、 研究を開始した。この場合、相溶性の限界 近い H-oil 含有率 20%近辺で、中空状の炭 化ケイ素繊維 (SiC チューブ)が得られる ことを見出した。このような形態の材料は、 現在、原子力開発研究機構物質選択性セラ ミック材料研究グループにて、高温ガス分 離など、その応用についての探索が進めら れているである。当研究室で観測されたプ ロセスは、市販の SiC 繊維と同様、紡糸、 不融化、焼成のみによって、SiC チューブ を得られるという利点がある。一方 PCS-H-oil ブレンド系においても、放射線 架橋を利用することにより、SiC チューブ の新たな合成法の確立、形状の多様性の制 御が可能と考えられる。架橋速度と系の温 度を独立な変数とすることによって、チュ ーブ壁厚の制御が期待される

【方法】

ポリカルボシランと Si-H 基を含む変性 シリコーンの一種であるポリメチルヒドロ シランをベンゼン溶液の形で相溶し、凍結 乾燥の後に種々の比率のブレンド前駆体を 合成した。

本ブレンドポリマーの昇温課程における 物理化学特性の変化について、高温粘度測 定装置、TG-DTA、高温顕微鏡などによっ て追跡を行う。

さらに溶融粘度や微細構造の観点から、 最適と思われる組成、温度において、自製 の紡糸装置を用いて、溶融紡糸を行う。熱 酸化、電子線照射酸化、あるいは無酸素不 融化について試した後に、1273K以上の高 温で焼成を行い、得られた繊維の断面観察 を行い、溶融体の構造から類推される微細 構造との整合性について調べる。

【結果】

Fig.1にH-oilブレンド溶融体の粘度変化 について示す。PCS に対して混合比 15-20%までは相溶性が有り、粘度低下の始ま る温度は一様に低下する。これは H-oil が PCS の可塑剤(Plasticizer)としては働い ていることに相当する。ただし、その効果 は 20%程度で飽和し、それ以上の混合比で は明確な相分離が観測される。



Fig.1 Relation between melt viscosity and temperature of PCS and PCS - H-oil polymer blend in N_2 atmosphere.

融液構造の in-situ 観察によれば、H-oil を含有するブレンドの場合、融解の直上で、 小さなバブルの生成消滅が確認された (Fig.2)。ガスクロマトグラフ分析によれ ば、これらのバブルの主成分は水素ガスに 帰属される。即ち、H-oilには可塑剤効果の みならず、気泡形成剤(Brower)としての 役割もあることが明らかとなった。



Fig.2 Photographs of HS15 melt by optical microscope with transmitted light; domain disappearance in 538K.

粘度範囲の異なる 433K、443K、453K の各温度で、紡糸を行い、断面構造観察を 行った結果を Fig.3 に示す。粘度の大きい 低温では、マイクロレベルよりも小さなナ ノポアが観察されるのに対して、それより も若干高い温度では不整なマイクロポアを 含む多孔質、さらに高い温度では主に中央 部に空孔が集まる中空繊維が出来やすいこ とがわかった。H-oil 量を 40%と限界以上 に高めた HS40 においても中空繊維の形成 が観察されるが、プロセスは制御しづらい。 熱重量分析によれば、H-oil は PCS とのブ レンドによって分解が抑制されるが、高い 温度ではその残量は充分ではなく、HS40 の場合は可塑剤としての効果が幾分無効化 されているものと考えられる。



Fig.3. FE-SEM images of HS15 fibers after thermal oxidation curing and pyrolysis which were melt-spun at 538, 543 and 578K ((a-1,a-2):538K, (b):543K, (c):578K).

【評価と今後の方針】

PCS-H-oil ブレンド前駆体系において

生成している空孔が前例とは異なり、セラ ミックスフォームにおける孔形成モデルと 対応する Fig.4 のような機構によって、進 行することを提案する。これは中空繊維の 安定的な連続紡糸に道を開くものと期待さ れる。



Fig.4. The process for hollow fibers with PCS – H-oil polymer blend.

現在、本モデルに基づいて安定的な中空、 ナノ空孔繊維の合成に取り組んでいる。継 続課題としては、空孔を取り巻く壁の構造 をナノレベルで制御することが期待される。

【発表成果発表論文】

K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi and M. Itoh, "Melt Spinnable Blend Polymers of Polycarbosilane and Polysiloxane for Synthesis of Silicon Carbide Micro Tube Structures," *Key Eng. Mater.*, **352**, 69-72 (2007). A. Idesaki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tanaka, M. Narisawa, K. Okamura, M. Itoh, "Synthesis of a Minute SiC Product from Polyvinylsilane with Radiation Curing: Part II -Ceramization Process of Radiation Cured Polyvinylsilane," *J. Mater. Sci.*, **42**, 130-135 (2007).

【発表成果学会発表】

U.S-Japan Joint Workshop on Hybrid Materials and Nanostructures NANO2006 (Pacific Grove, USA, May, 2006). "Synthesis of Silicon Carbide Tubes from Polycarbosilane-Polysiloxane Blend Polymers with Using Nano-Micro Scale Phase Separation" M. Narisawa, K. Kita, R. Mori, H. Mabuchi and M. Itoh.

■第30回放射線科学研究会(2006年7月、大阪). 「ポリマー前駆体法における放射線利用とセラミックス微小構造物の形態制御」北憲一郎、成署162、 間渕博、出崎亮、杉本雅樹、伊藤正義。

■日本セラミックス協会2006年年会(2006年9月、
 山梨).「ブレンドポリマー法による炭化ケイ素系マイクロチューブの合成」北憲一郎、成署16紀、間渕
 博,伊藤正義.

■ 第25 回無機高分子研究討論会(2006 年11 月, 東京).「炭化ケイ素系マイクロチューブの形態制御に

対する不融化法の影響」北憲一郎,成署11紀,間渕 博,伊藤正義,杉本雅樹.

■第3回材料化学研究会・第2回鉄鋼プロセス研究会(2006年12月、京都).「炭化ケイ素系マイクロ チューブの合成における不融化法のチューブ形態への影響」北憲一郎、成署16紀、間渕博、伊藤正義、 杉本雅

樹.

■日本セラミックス協会 2007 年年会(2007 年3 月,東京)「前駆体法による SiC 系マイクロチューブ の合成過程に対する放射線照射の効果」北憲一郎, 成()、間渕博, 伊藤正義, 杉本雅樹

■ The Third International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials (Gunma, Japan, Nov. 2007). "The Possibility of Synthesis of SiC Based Micro Tube through Precursor Method," K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Sugimoto, and M. Yoshikawa

■第1回ケミカルプロセス研究計論会(2008年3月、 長岡).「ポリカルボシランーシリコーンオイルブレン ド系の溶晶動糸性と繊維構造」北憲一郎・成署能化・ 間渕博・伊藤正義・杉本雅樹・吉川正人.

■ 日本金属学会2008 年春期(第142 回) 大会(2008 年3月,東京).「Polyhydromethylsiloxane を用い たSiC系セラミックスの形態制御の可能性」 北憲一 郎・成(野能に・間)(博・伊藤正義・杉本雅樹・吉川 正人

【学内成果発表】

「炭化ケイ素系マイクロチューブの合成と 形態制御」大阪府立大学修士論文(2007年 3月)北憲一郎.

「電子機能材料への量子線照射による特性変化の評価」

Estimation of characteristic change in electronic functional materials

due to quantum beam irradiation

東京大学 大学院工学系研究科原子力国際専攻 寺井隆幸、鈴木晶大、久保俊晴 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 筑本知子

目的・背景

1986年に酸化物高温超伝導体が発見されたこと により、液体窒素温度である77Kで超伝導状態を作 ることが可能となった。そのため、電流輸送用、情 報処理デバイス用材料として研究が活発に進められ ている。酸化物超伝導体が属する第2種超伝導体で はFig.1に示すように、輸送電流が流れると量子化 磁束はローレンツ力と常伝導領域からのピニング力 を受けて釣り合う。しかし、高温では熱エネルギー により力の釣り合いが破れ、磁束が一斉に動いて超 伝導臨界電流密度J_cが大きく低下するという問題が ある。よって、強いピニング力を持つ常伝導領域(ピ ニングセンター)を超伝導体中に多数導入すること が必要不可欠となっている。



Fig.1 第2種超伝導体の混合状態

本研究では、ピニングセンターの導入方法として、 量子線照射に着目した。量子線照射は、製作過程に よらず、照射条件を変化させることで超伝導体内の ピニングセンターの形状・密度を制御できる利点が ある。量子線照射の中で特に重イオン照射では、以 下のことが報告されている。入射イオンがターゲッ ト原子に単位長さあたりに電子励起や電離の形で与 えるエネルギーの大きさである電子的阻止能 *Se*[keV/nm]が大きいほど、中心にアモルファス構造 を持つ円柱状欠陥の直径が大きくなり、有効なピニ ングセンターとして機能する[1]。過剰フルエンス照 射では欠陥が重なるため、超伝導特性は低下するが、 熱アニールにより回復する[2]。以上のように高温超 伝導体への照射に関する一般的な知見は得られてき たため、今後はより実用的な高温超伝導体への照射 効果の知見が求められている。

これらのことを念頭に置き、本研究では、まず初 めにYBCO高温超伝導線材に照射フルエンス、イオ ン種を変えた重イオン照射と照射後アニールを行い、 超伝導特性の変化を超伝導線材の示す磁化によって 評価し、試料の特性向上条件を調べた。この際、線 材中のYBCO層に垂直なc軸方向からの照射とした。 Fig. 2 に高温超伝導線材の構造の模式図を示す。



Fig. 2 高温超伝導線材の構造模式図

次に、線材が使用される際には種々の角度から磁場が印加される可能性のあることを考慮して、試料のあらゆる角度から磁場をかけ、重イオン照射前後の試料のJ_cを直接輸送電流を測定することで導出し、比較した。これにより、試料のJ_cを高めるために導入する欠陥の最適条件を、より実用的な観点から選定することができる。それと同時に、試料に導入した欠陥の形状、密度がその試料の超伝導特性に及ぼす影響を詳細に調べることが可能となる。

実験方法

試料は財団法人国際超電導産業技術研究センター 超伝導工学研究所において PLD(Pulsed Laser Deposition)法により作製された YBCO 超伝導線材を 用いた。この線材は c 軸配向性のよい実用的な超伝 導線材で、磁化測定用照射試料は YBCO 層の厚さが

TIARA(高崎)、AVF サイクロトロン、高温超電導線材改良

0.5 μ m の YBCO 線材を 2mm×2mm 程度に切り出して 作製した。この際、超伝導層を通過する重イオンの 電子的阻止能 S_e を変えるため、Ag 保護層が 5 μ m の試料と Ag 層をケミカルエッチングにより除去し た試料の2種類を用意した。また、輸送電流を直接 測定する試料に対しては YBCO の厚さが 0.8 および 2.25 μ m の YBCO 線材を 2mm×50mm 程度に切り出し、 重イオン照射部位のみ Ag 保護層をケミカルエッチ ングにより除去した。その後 2.5 μ m、5.0 μ m、7.5 μ m、 10.0 μ m の Ag 箔を入射イオンと照射試料の間に挟む ことで S_e を制御した。

高エネルギー重イオン照射には、日本原子力研究 開発機構高崎量子応用研究所の AVF サイクロトロ ンを用いた。試料はアルミ製のサンプルホルダに固 定し、磁化測定実験用試料に対しては YBCO 層の c 軸に対して平行に Ag 面側から照射した。照射フル エンスは $1\times10^{10}\sim1.5\times10^{12}$ [ions/cm²]の範囲で行った。 照射イオン種は YBCO 層を十分貫通する条件として、 400MeV の Kr¹⁸⁺、450MeV の Xe²³⁺、500MeV の Au³¹⁺ を選択した。また 500MeV の Au³¹⁺イオン照射につ いては、保護層である Ag 層をケミカルエッチング により除去した試料に対しても照射を行った。入射 イオンの YBCO 層中での S_eは TRIM コードを用いて 計算し、Table 1 にそれぞれ示すほぼ一定の値となっ た。ゆえに YBCO 層中には c 軸に平行に一様な大き さの貫通する円柱状欠陥が導入できたと考えられる。

 Table 1 磁化測定用試料におけるYBCO

 超伝導層中でのS_e

	S _e [keV/nm]
Kr ion	18
Xe ion	29
Au ion	34
Au ion	41
(No Ag layer)	

輸送電流測定用試料に関しては照射イオン種は 450MeVの Xe^{23+} を選択し、照射フルエンスは 1×10^{10} ~7.5×10¹¹[ions/cm²]の範囲で行った。Table 2 に TRIM コードによる S_e の計算結果を示す。

磁化測定に用いる装置としては、Quantum Design 社製の PPMS(Physical Properties Measurement System) を用いて測定した。磁化ヒステリシス曲線は測定温 度 5、20、40、60、77K において印加磁場を変化さ せることで求めた。各外部磁場におけるヒステリシ ス曲線の幅 Δ M から、(1)式で表される拡張 Bean モ デル[3]を用いて外部磁場に対応する臨界電流密度 J_c を算出した。 Table 2 輸送電流測定用試料におけるYBCO 超伝導層中での S_e

Ag膜厚(µm)	$S_e[\text{keV/nm}]$		
	表面	深さ0.8µm	深さ2.25μm
2.5	30.8	30.5	29.8
5.0	29.0	28.5	27.2
7.5	26.0	24.9	22.4
10.0	20.0	17.9	13.0

$$J_c = \frac{20\Delta M}{t\left(1 - \frac{t}{3l}\right)} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (1)$$

ΔM [emu/cm]: ヒステリシスの幅 *J*_c [A/cm²]: その磁場における臨界電流密度 *l* [cm], *t* [cm]: 試料の ab 面の長辺、短辺の長さ

一方、超伝導転移温度 T_c の測定については、試料 に交流磁場をかけたときに、試料に誘起された磁化 の位相遅れの成分が 0 となるところとした。また、 測定温度 77K で試料の c 軸に平行に一定の外部磁場 (0.1T)を印加した状態を保持しつつ、磁化の時間 に対する緩和挙動を測定した。これから得られた磁 化緩和曲線の傾きから Anderson-Kim モデルにてピ ニングポテンシャル U_0^* を算出した[4-6]。

$$-\frac{d}{d\ln t}\left(\frac{M}{M_i}\right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad \cdots \quad \cdots \quad (2)$$

M: 磁化の初期値 t: 測定時間 T: 測定温度

輸送特性の測定には I_c -B- θ 特性装置を用い、 J_c の角度依存性および磁場強度依存性を測定した。Fig. 3 に I_c -B- θ 測定における試料の配置図を示す。本研 究では測定温度を液体 N₂の沸点温度の 77~78K に 固定し、磁場を 1T、3T にそれぞれ固定した時の J_c の磁場角度依存性(角度パラメーターは 0°~180°) および磁場角度を 0°、45°、90° にそれぞれ固定 した時の J_c の磁場強度依存性(磁場パラメーターは 0.01T~7T)を測定した。

研究成果

①磁化測定による J_{c}, T_{c}, U_{0}^{*} の評価

Fig. 4 に Xe イオンを 5×10^{11} [ions/cm²] 照射した際 の J_c 変化率の温度依存性を示す。Fig. 4 から温度 77K、 印加磁場 2T の条件で特に顕著に変化が見られる。 その理由として、この超伝導線材は低温では既存の


Fig. 3 輸送電流による角度依存 J. の測定系

欠陥や常伝導領域が磁束に効果的なピニング効果を 与えるが、77K では熱エネルギーのため既存のピニ ングセンターが有効に働かず、照射により導入され る円柱状欠陥のピニング効果が顕著に現れたためだ と考えられる。次に Fig. 5 に温度 77K、印加磁場 2T における J_c の照射フルエンス依存性について示す。 Fig. 5 からどの照射条件でも 5×10¹¹[ions/cm²] 程度 のフルエンスで最も J_c が向上しているのがわかる。 最も J_c が向上した条件は Xe イオンを 5×10¹¹ [ions/cm²]照射したときである。

次に、Fig. 6 に T_c の照射フルエンス依存性につい て照射条件別に示した。どの照射条件でも照射によ る T_c の低下がみられた。特に過剰に照射した際の T_c の低下は著しく、最大で 8K程度低下した。また T_c の照射による低下は照射条件により大きく異なり、 S_e の大きな試料ほど照射損傷が大きく、 T_c が大きく 低下することが分かる。

Fig. 7 に測定温度 77K での U₀*をポルツマン定数 kBで割った値の照射フルエンス依存性を示す。Kr イ オン照射に関しては U₀*は増大しなかったが、その 他のイオン照射では照射により、U₀*が増大する傾向 が見られたため、有効なピニングセンターが導入で きたと考えられる。一方、Krイオン照射は Seが低い ため、ピニングポテンシャルの小さな欠陥が導入さ れ、U₀*が増大しなかったのだと考えられる。Fig. 7 から、最も U₀*が増大したのはフルエンスが 1.0×10¹¹[ions/cm²]の時であることがわかる。しかし 実際J。が最も向上したのはよりフルエンスの多い領 域である。この理由は個々のピニング力の増大より も欠陥密度の増加により全体としてのピニング力が 増大したからであると考えられる。よって今回 Xe イオン照射、5×10¹¹[ions/cm²] 程度のフルエンスに おいて最も Jc が上がったのは、結晶性を大きく損な わずに有効な円柱状欠陥を多数導入できたためであ ると結論される。

次に照射後アニールによる超伝導特性変化に関し、 Fig. 8、9 に照射後 473K または 673K で 2 時間アニ ールをした際の測定温度 77K、印加磁場 2T におけ る *J*。変化と *T*。変化をそれぞれ示す。Fig. 8 から Xe イオン照射に関しては過剰フルエンスの照射により 減少した*J*_cが大きくアニールで上昇する傾向が見られるが、最適フルエンスの*J*_cはアニールにより顕著には増大しない傾向を示すのがわかる。一方 Fig. 9より、照射により減少した*T*_cは最大で2K 程度回復することが分かるが、照射条件による違いは顕著には見られなかった。



Fig. 4 照射による J_c変化の温度依存性



Fig.5 各イオン照射についての*J*_cの照射 フルエンス依存性 (77K、2T)



Fig. 6 各イオン照射についての*T*_cの照射 フルエンス依存性



Fig. 7 各イオン照射についての*U*₀^{*}(77K) のフルエンス依存性





Fig. 9 各イオン照射(1×10^{12} [ions/cm²]) 前後の T_c ととアニール後の T_c との比較

②輸送電流測定による J。の磁場角度依存性の評価

Fig. 10 に層の厚さ 2.25 μ m、層の厚さ 0.8 μ m の YBCO 線材に膜厚 7.5 μ m の Ag 層から 2.5× 10^{11} [ions/cm²]のフルエンス照射した際の臨界電流密 度 J_c の角度依存性を示す。重イオン照射量が増える ほど角度 0°(=180°:印加磁場⊥超伝導層)の時の J_c が相対的に上がり、角度 90°(印加磁場//超伝導層) の時の J_c が相対的に下がる様子が Fig. 10、11 両方の グラフに共通して見てとれる。特に角度 0°(180°) の時の J_c については高磁場の時の方が照射前の値に 対する変化の割合は大きくなっている。その理由として、角度0°(180°)の時にJ_cが相対的に上がるのは重イオン照射により導入した円柱状欠陥がピニングセンターとして強く機能しているからだと考えられ、高磁場ほどその効果が大きくなるのは円柱状欠陥が捕捉する量子化磁束の数が増大するからだと考えられる。一方、角度90°の時にJ_cが相対的に下がるのは重イオン照射により元々YBCO線材に存在していた層状構造が乱れ、その層間に挟まれることによるピニングの力が弱まるからだと考えられる。

次に YBCO 線材の層の厚さの影響を評価する。Fig. 10(a)と(b)において、YBCO 層の厚さが 0.8µm の試料 に比べて YBCO層の厚さが 2.25µm の試料は角度 0° (180°)の時の J_c増加の比率が大きい。これは円柱状 欠陥の深さ方向の長さが長い方が量子化磁束を捕捉 して固定しやすいからだということが考えられる。 一方で、照射によって導入した円柱状欠陥による J_c 増加は YBCO 層の厚さが 2.25µm の試料よりも



Fig. 10 膜厚7.5µmのAg層側から2.5×10¹¹[ions/cm²] のフルエンス照射した際の臨界電流密度J_cの角度依 存性 (a)YBCO層: 2.25µm (b)YBCO層: 0.8µm
◆ 照射前磁場:1T, 3T
● ○ フルエンス7.5×10¹¹[ions/cm²]照射後 磁場: 1T, 3T

YBCO層の厚さが 0.8µm の試料の方がより広い角度 幅(0°~70°,110°~180°)で見られ、特に高磁場に なるとその傾向が顕著になる。これは円柱状欠陥の 深さが浅い方が、斜めから磁場がかかった場合に磁 束が欠陥に侵入しやすいからであると考えられる。

次に、Fig. 11 に層の厚さ 2.25µm、層の厚さ 0.8µm の YBCO 線材に膜厚 7.5µm の Ag 層から 2.5× 10^{11} [ions/cm²]のフルエンス照射した際の J_c の角度依 存性を示す。Fig. 10(a)においては重イオン照射効果 が低く、また角度 90°の時の J_c も低下しているのが 分かる。これは、Table 2 で示したように、Ag 膜厚 が 7.5µm と厚く電子的阻止能が低く制御されている ことから、YBCO 層の厚さが 0.8µm と薄い時は層の 表面から裏側までほぼ同半径の円柱状欠陥が貫くが、 YBCO 層の厚さが 2.25µm と厚い時は層の表面と裏 側で円柱状欠陥の半径が異なり、裏側ではその半径 が小さくなり、ピニング力の低下を招いているから だと考えられる。



Fig. 11 膜厚2.5 μ mのAg層側から7.5×10¹¹[ions/cm²] のフルエンス照射した際の臨界電流密度 J_c の角度依 存性 (a)YBCO層: 2.25 μ m (b)YBCO層: 0.8 μ m

◆ ◇ 照射前 磁場: 1T, 3T ■ □ フルエンス2.5×10¹¹[ions/cm²] 照射後 磁場: 1T, 3T 以上のことから、磁場が超伝導層に垂直にかけられ た場合は、円柱状欠陥の深さ方向が長いほどピニン グカは強くなるが、その方向から角度がつくと、円 柱状欠陥の深さ方向が短いほどピニング力が強くな ることが示唆された。

③まとめ

YBCO 高温超伝導線材において、YBCO 層を貫通 する円柱状欠陥の直径と密度を照射イオン種とフル エンスを変えることで変化させ、超伝導特性を調べ た。その結果超伝導線材においても J_cは照射で増加 し、過剰な照射で減少するという傾向が得られた。 この時の最適な条件は電子的阻止能 29keV/nmの Xe イオンを 5.0×1011[ions/cm2]のフルエンス照射する 条件である。これは YBCO 層を大きく損傷させない で強いピニング力を持つ直径の円柱状欠陥を入れる ことができるためである。

一方照射後アニール実験からはアニールにより *J*_cをさらに高められること、また、照射で低下した *T*_cを最高で 2K 程度回復させ得ることが分かった。

また、輸送電流測定による J_c の磁場角度依存性の 評価より、YBCO 層が 2.25 μ m と厚い場合には磁場 を円柱状欠陥と同方向の c 軸に印加する場合に J_c が 大きく向上することおよび YBCO 層が 0.8 μ m と薄い 場合には広い角度幅において J_c が向上することが明 らかとなった。

今後の課題

1. データの蓄積

臨界電流密度 *J*_cの磁場角度依存性および磁場強度 依存性測定から、導入した欠陥が *J*_cに及ぼす影響の メカニズムおよび *J*_c向上条件についての考察をする に至った。しかし、データ数が不足しているので、 論理を裏付けるデータを、超伝導層の厚さ、照射フ ルエンス、Ag 保護膜厚等の条件を変えつつ、引き続 き測定をしていく。

2. 異なるイオン種での照射実験とJcの角度依存性

450MeVのXe²³⁺照射実験のみの実験では電子的阻止能 S_e の上限が低いので、さらに高エネルギーの重イオンを照射することで S_e を向上させ、欠陥径を広げた時の J_c への影響を評価する。

3. 磁化測定と輸送電流測定との比較

磁化測定と輸送電流測定の測定条件(試料、照射 フルエンス、電子的阻止能)が等しくなるようにし、 輸送電流と磁化率から導出したJ_cとを比較すること で、測定方法の違いによる影響を評価する。

4. GdBCO線材など他の線材のJc測定

YBCO線材の測定と並行して GdBCO線材など他の測定を並行して行い、その特性を評価する。これ

らのことを行うことにより、導入した欠陥の径、密 度が超伝導線材の種類におよぼす影響のメカニズム の解明を行う。

参考文献

Y. Zhu et al., Phys. Rev. B 48 (1993) 6436.
 T.Terai et al., Physica C 282-287 (1997) 2285.
 E.M.Gyorgy et al., Appl.Phys.Lett.55 (1989) 283.
 T.Mochida, et al., Advances in Superconductivity X, Springer, Tokyo, 1998, p.488.
 C.W. Hagen, et al., Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2857.
 N.Chikumoto, et al., Advances in Superconductivity VI, Springer, Tokyo, 1993, p495.

成果の公表

投稿論文

1. Kazuo Nakashima, Noriko Chikumoto, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, "Effect of Ion-irradiation and Annealing on Superconductive Property of PLD prepared YBCO Tapes", Physica C **463-465** (2007) 665.

報告書等

1. Kazuo Nakashima, Noriko Chikumoto, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, "Effect of Ion-irradiation and Annealing on Pinning Property of PLD prepared YBCO Tapes", JAEA-Review 2007-060 (2008) 162.

学会発表(国際学会)

1. Hiroshi Ushiki, Noriko Chikumoto, Takato Machi, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, "Effect of ion-irradiation on the magnetic field direction dependence of critical current of YBCO and GdBCO tapes prepared by PLD-method", ISS2008 (Oct. 27 - 29, 2008 Tsukuba, Japan).

2. Kazuo Nakashima, Noriko Chikumoto, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, "Effect of Ion-irradiation and Annealing on Superconductive Property of PLD prepared YBCO Tapes", ISS2006 (Oct. 30 - Nov. 1, 2006 Nagoya, Japan).

学会発表(国内学会)

1. 中島一雄,筑本知子,衣斐顕,宮田成紀,山田 穣,鈴木晶大,寺井隆幸, "PLD 法により作成した YBCO 線材の超伝導特性に与えるイオン照射の効 果",日本原子力学会 2006 年 9 月 27-29 日 札幌 北海道

報告会等

 久保俊晴,中島一雄, 筑本知子,鈴木晶大,寺井 隆幸,"量子ビーム照射による超伝導体の特性改良", 弥生研究会:原子力専攻施設共同利用成果報告会,
 2008 年 8 月 18 日-19 日 東海,茨城.

2. 中島一雄, 筑本知子, 衣斐顕, 宮田成紀, 山田穣, 久保俊晴, 鈴木晶大, 寺井隆幸, "Y 系超伝導線材へ の重イオン照射と照射後アニールによる特性改良", 第2回高崎量子応用研究シンポジウム, 2007年6月 21日-22日 高崎, 群馬. 中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究 Basic & Clinical Research for Application of Neutron Capture Therapy to Highly Advanced Cancer

• Measurement of Boron in Tumours by Neutron Capture Autoradiography following intra-arterial Administration of Boron Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion

<u>Yanagie Hironobu^{1,2},</u> Mikado Shoji³, Yasuda Nakahiro⁴, Higashi Syushi⁵, Ikushima Ichiro⁵, Mizumachi Ryuji⁶, Murata Yuji⁶, Morishita Yasuyuki⁷, Shinohara Atsuko⁸, Ogura Koichi³, Sugiyama Hirotaka², Ryohei Nishimura⁹, Takamoto Sinichi^{2,10}, Eriguchi Masazumi^{2,11}, and Takahashi Hiroyuki^{1,2}

¹Department of Nuclear Engineering & Management, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo, JAPAN, ²Cooperative Unit of Medicine & Engineering, The University of Tokyo Hospital, Tokyo, JAPAN, ³Department of Physics, College of Industrial Technology, Nihon University, Chiba, JAPAN, ⁴Department of Physics, National Institute of Radiological Sciences, Chiba, JAPAN,
⁵Miyakonojyo Metropolitan Hospital, Miyazaki, JAPAN, ⁶Department of Pharmacology, Kumamoto Institute Branch, Mitsubishi Chemical Safety Institute Ltd, Kumamoto, JAPAN, ⁷Department of Human & Molecular Pathology, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, Tokyo, JAPAN, ⁸Department of Humanities, The Graduate School of Seisen University, Tokyo, JAPAN, ⁹Department of Veternary Surgery, The University of Tokyo Veternary Hospital, Tokyo, JAPAN, ¹⁰Department of Cardiac

Surgery, The University of Tokyo Hospital, Tokyo, JAPAN, ¹¹Department of Microbiology, Syowa University School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo, JAPAN

Corresponding Author: Hironobu Yanagie, MD, PhD; TEL: +81-3-5800-9194; FAX: +81-3-5800-9195; E-mail: <u>yanagie@n.t.u-tokyo.ac.jp</u>

1. Introduction

The cytotoxic effect of BNCT is due to a nuclear reaction between ¹⁰B and thermal neutrons (¹⁰B + ¹n \rightarrow ⁷Li + ⁴He + 2.31 MeV (93.7 %) / 2.79 MeV (6.3 %)). The resultant lithium ions and a particles on neutron capture reaction are high LET(linear energy transfer) particles with

relatively high biological efficiency. These particles (α and ⁷Li) destroy cells within about 10µm path length from the site of the capture reaction. It is theoretically possible to kill tumour cells without affecting adjacent healthy cells, if the former can selectively accumulate ¹⁰B atoms. So It is very important to develop selective boron delivery systems for effective BNCT therapy (Yanagie, 1991, 1997, 2004, 2006a). BNCT has been used clinically in patients with malignant brain tumours and melanoma.

Liposomes have been investigated extensively as carriers for anticancer drugs in attempts to direct active agents to tumours or to protect sensitive tissues from toxicity. We have reported that ¹⁰B atoms delivered by immunoliposomes are cytotoxic to human pancreatic carcinoma cells (AsPC-1) after thermal neutron irradiation in vitro(Yanagie, 1991). The intra-tumoural injection of boronated immunoliposomes can increase the retention of ¹⁰B atoms in tumour cells, causing suppression of tumour growth in vivo following thermal neutron irradiation (Yanagie, 1997). We prepared polyethylene- glycol binding liposomes (PEG-liposomes) as an effective ¹⁰B carrier to obviate phagocytosis by RES.

Hepatocellular carcinoma (HCC) is difficult to cure with operation, chemotherapy, or radiation therapy. Iodized poppy-seed oil (IPSO) has a property of depositing itself selectively in the cells of HCC, and the usefulness of iodized poppy-seed oil (IPSO) for detecting or treating liver cancer was first reported. The oil has the property of depositing itself selectively in the cells of HCC. Kanematsu et al. reported a method that mixed a water-soluble antitumour agent with IPSO. In their reports, an aqueous solution of an anticancer drug, doxorubicin, was mixed with 60% urografin, a water-soluble contrast medium, before the solution was mixed with the oil (IPSO) (Kanematsu, 1989).

Higashi et al prepared a long term inseparable, water-in-oil-in-water emulsion (WOW) containing 8-60 mg of epirubicin for use in arterial injection therapy for patients with HCC (Figure 1) (Higashi, 1993, 1995). Higashi et al had reported that tumour size of HCC was reduced in six of seven patients, and ิล 50% or greater decrease of initial alpha-fetoprotein (AFP) levels within 14 days was observed in all four patients who showed abnomal levels of serum AFP before treatment (Higashi, 1995).

According to the Higashi's clinical results, we would like to apply BNCT to treatment of Hepatocellular Carcinoma (HCC) for increasing the selection of therapies of HCC's patients (Yanagie, 2006b). In this study, we develop BSH entrapped WOW emulsion and evaluate the emulsion as selective boron delivery carrier to cancer tissues.

The accurate measurement of ¹⁰B distributions in biological samples with a sensitivity in the ppm range is essential for evaluating the potential usefulness of various boron-containing compounds for BNCT.

We applied **CR-39** (polyallyldiglycol carbonate) plastic track detectors to alpha-autoradiographic measurements of the ¹⁰B biodistribution in sliced whole body hepatic samples of VX-2 tumour bearing rabbit. The subsequent use of an alpha-track radiographic analysis system enabled image a discrimination between alpha-tracks and recoiled proton tracks was made by track size selection method. This enabled to estimate quantitatively the distributions of $10\mathbf{B}$ concentrations within the tissue sections comparing using suitable standards (Yanagie, 1999).



Figure 1. Microphotograph of WOW emulsion

In our study, we performed the neutron capture autoradiography (NCAR) using CR-39 track etch detectors to qualitatively and quantitatively determine the ¹⁰B biodistribution in hepatic samples of VX-2 tumours after intra-arterial injection of ¹⁰B entrapped WOW emulsion.

2. Materials & Methods

Chemicals : Sodium salt of undecahydromercaptocloso-dodecaborate (Na2¹⁰B₁₂ H₁₁ SH) was obtained by Wako Chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japan). Iodized poppy-seed oil (IPSO, Lipiodol Ultrafluid, Kodama, Co., Ltd., Tokyo, Japan) is composed of iodized ethyl esters of the fatty acids obtained from poppy-seed oil and contains 37% iodine.

Preparation of Boron entrapped WOW emulsion: Three hundred milligrams of BSH was dissolved in 5 ml of a 5% glucose solution and filtrated of controlled pore glass membrane emulsifying into 5 ml of IPSO containing surfactant, to form the water-in-oil emulsion (WO). The WO emulsion was then emulsifyied again with aqueous phase containing 5 ml of saline and surfactant. With this double emulsifying technique, the BSH entrapped WOW emulsion was prepared (Higashi, 1995, Yanagie, 2006b). The particle size distributions of the vesicles of WOW and IPSO microdroplets were determined with a laser-diffraction particle-size analyzer SALD-2000 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). The boron concentration entrapped in WOW vesicles was determinated by ICP- Mass Spectroscopy at Jyuntendo University.

In vivo Experiments : VX-2 rabbit squamous cell carcinoma cell line was cultured in vitro supplemented with of 10% fetal bovine serum and 500mg streptomycin/penicillin in 5% CO2 condition. The VX-2 cells were inocculated onto the foot pad of the rabbits, and then, the tumours of VX-2 were formed after one week The nodules of VX-2 tumour were feeding. inocculated to left hepatic lobe of liver, then, the hepatic tumour models were constructed after two weeks feedings. After 2 weeks tumour inocculation, BSH entrapped WOW emulsions administered were with intra-arterial injections via the hepatic artery propria compared with ¹⁰BSH-Lipiodol mixed conventional emulsion (¹⁰BSH : 75 mg/kg rabbit) on VX-2 rabbit hepatic tumour models. One and three days after arterial injections, the boron concentrations of the tumour nodules and normal liver tissues were determinated by ICP-Mass Spectroscopy at Jyuntendo University. (Yanagie, 1999).

Preparation of standard samples and sliced mice samples : In order to examine the biodistribution of the ¹⁰B entrapped WOW emulsion after intra-arterial injections to the hepatic artery propria, we carried out Neutron-Capture Auto Radiography(NCAR). Rabbits were sacrificed 1 and 3 days after the

injection of ¹⁰B-WOW emulsion, and the

hepatic samples were frozen at -60 $^{\circ}$ C. Subsequently, the frozen samples were cut sagittally into 40 µm thick sections mounted on a thin 3M Scotch tape, freeze-dried at -20 $^{\circ}$ C for two weeks and air-dried for one more week. Thus, the dried samples were prepared. Boron-containing standard samples were also prepared using drying filter paper sheets wetted by BSH solutions of four different ¹⁰B concentrations(10, 50, 100, 500 ppm of ¹⁰BSH), respectively. The ¹⁰B concentrations of ¹⁰BSH solutions were determined by ICP-Mass Spectroscopy at Jyuntendo University.

Neutron irradiation: The sliced sections were put in close contact with the CR-39 plates (HARZLAS TD-1; Fukuvi Chemical Industry, Japan) using thin adhesive tape. The set of hepatic samples of VX-2 tumour bearing rabbit were simultaneously exposed in the JRR3 reactor of Japan Atomic Energy Research Institute. The thermal neutron fluence irradiation was varied according to the experimental objectives.

For alpha track counting (i.e. ${}^{10}B$ distribution measurements) : 2.0 x 10^{10} n/cm².

For the visible observation of NCAR image: $2.0 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2$.

Etching procedure : For NCAR imaging utilizeda- and Li tracks as well as protons of recoiled and/or produced by ¹⁴N (n, p) reaction,

where ¹⁴N is the biogenically abundant nuclide, the CR-39 detector plates were etched in a 7 N NaOH solution at 70 $^{\circ}$ C for 2 hours to reveal tracks.

3. Results & Discussion

We prepared BSH entrapped WOW emulsion. The mean ¹⁰B concentration was 13000 ppm by ICP-MAS. The size of WOW was controlled to 50µm.

The ¹⁰B concentration in VX-2 tumour was 141 ppm, 61 ppm by WOW emulsion after 1 day, or 3 day intra-arterial injection, respectively. The ¹⁰B concentration of tumour was 58, 24ppm by Lipiodol mix emulsion after 1 day, or 3 day same injection, respectively (Table 1).

The histological staining showed the superior accumulation of the fat droplets of WOW emulsion in tumour site compared with Lipiodol mix emulsion. Electromicroscopic figure of hepatocellular carcinoma after arterial- injection chemotherapy using WOW emulsion : The microdroplets of Iodized poppy-seed oil was retained in the cytoplasm of the cancer cell in the same conformation as preparation time, but there was no accumulation of fat droplets in Lipiodol emulsion. The ¹⁰B concentrations of samples were determined by ICP-Mass Spectroscopy at Juntendo University

From NCAR image of sliced samples, we can estimate the ¹⁰B accumulations in the organs. ¹⁰B accumulations were estimated for the strongly concentrated part of the tumour at day 3 after injection by WOW emulsion. In order to show the imaging of ¹⁰B accumulation in tumour, we obtained NCAR image of sliced samples of VX-2 hepatic tissues using CR-39 track etch detector. NCAR image consists of a large number of etch pits, such as proton, aand Li tracks. The track area of the opening mouth of each etch pit as well as its position was analyzed by the automated digital imaging optical microscope (HSP-1000), whose image acquisition speed is 50-100 times faster than conventional microscope system¹⁵⁾. NCAR

Table 1. ¹⁰B concentration of VX-2 hepatic tumour bearing rabbit model after intra-arterial injection of ¹⁰B-WOW emulsion or ¹⁰B-Lipiodol mix

WOW	Tumour	Normal Liver	Blood
Day-1	141.8	6.1	1.2
Day-3	61.7	4.3	0.1
Lipiodol	Tumour	Normal Liver	Blood
Day-1	58.0	14.6	0.4
Day-3	24.5	3.9	0.2

images of tumour in hepatic tissues are shown in Fig. 2. These images were reconstructed by means of scatter plots for the x-y coordinate of the observed whole tracks. Each dot appearing in Fig. 2 corresponds to tracks one by one. Figure 2 shows NCAR of tumour or normal liver site of VX-2 hepatic tissues from a set of VX-2 hepatic cancer bearing rabbit that have received intra-arterial injections of 150 mg of ¹⁰B by WOW emulsion or Lipiodol mix solution. The slices of sacrificed and frozen sections were prepared 3 days after injection.

It is difficalt to assess ¹⁰B accumulation and distribution in the sample, because the images of Fig. 2 were contaminated by proton tracks. In order to know the efficiency of intra-arterial boron delivery carrier for BNCT, it is necessary to discriminatea- tracks from proton tracks. Generally, etch pit size of the track in the plastic track detector depends on the LET value of the incident particle. In this case, LET values for protons are less than 100 keV/ μ m. The tracks with LET greater than 100keV/ μ m are actually due to α - and Li particles from the¹⁰B(n, α) ⁷Li reaction and the maximum values are 2.4 $\times 10^2$ keV/ μ m and 3.9 x 10^2 keV/ μ m, respectively¹⁶). Therefore, two peaks of track size appear in the track area distribution, the lower peak corresponds to proton tracks, and the higher one is due to aand Li tracks. It is considered that the

contribution of Li tracks is not so large because of the short range of Li particles. The track size discrimination betweena- and proton tracks has been done using observed track area distribution and subtracted proton tracks from Fig. 2. The results are shown in Fig. 3. The distribution of a tracks was obtained, then we are able to recognize accurate ¹⁰B accumulation and distribution in the VX-2 tumours. It is readily apparent that the oretch pit reveals the existence of ¹⁰B atoms delivered by WOW emulsion into the VX-2 tumour. Accurate ¹⁰B in the VX-2 tumours was accumulation achieved by WOW emulsion. When the ¹⁰B Lipiodol mix solution was injected to the tumour bearing rabbit, the accumulation of ¹⁰B atoms in the tumour was small. Thea-track densities of normal liver is not detected at 3 days after intra-aterial injection, so the clearance of WOW emulsion and Lipiodol mix solution in the healthy tissue is very rapid.

The measurement of ¹⁰B distributions in biological samples with a sensitivity in the ppm range is essential for evaluating the potential usefulness of various boron-containing compounds for BNCT. ¹⁰B accumulations in the tumour varies by boron delivery systems, so we find the strong and weak, concentrated parts of the tumour after injection (Yanagie, It is necessary to supply the boron 1999. atoms homogeneously in the tumours for effective BNCT. study The of the microdosimetry of ¹⁰B atoms is ongoing, and CR-39 radiography using track counting will be possible to determine the micro- or fine structure, i.e. micro-autoradiography, of ¹⁰B distribution in the tumour (Ogura, 2001).

Clinically, administration of WOW drug emulsion encapsulated anti-cancer reagent in inner droplets, is surprisingly effective for both terminal and multi-originated in HCC when the drug is injected to suffered liver through a catheter inserted in liver artery. ¹⁰B entrapped WOW emulsion is possible to deliver and transport the boron atoms to the cancer cell in tumour tissues. These results have shown that ¹⁰B entrapped WOW emulsion is most useful for intra-arterial boron delivery

carrier on BNCT to cancer. We now plan in vivo evaluation of ¹⁰B entrapped WOW emulsion, and the clinical trial of BNCT for HCC patients, and hope to perform first BNCT trial with WOW emulsion in near future.



Figure 2 . Alpha and proton track etch pits distributions of the tumour after 3 days injection of ^{10}B entrapped WOW emulsion (Left) / 10B Lipiodol mix solution (Right) on VX-2 hepatic tumour bearing rabbit. This image shows tumour or normal liver site of a neutron-capture radiograph from a set of VX-2 hepatic cancers bearing rabbit that have received intra-arterial injection of 150 mg of ^{10}B . The slices of sacrificed and frozen tissues were prepared 3 days after injection.

4. Conclusion

We will be able to apply boron entrapped WOW emulsion to BNCT for hepatocellular carcinoma, and NCAR technique for detection

of effective 10B carrier in BNCT for cancer.



Figure 3. ¹⁰B distributions of the tumour after 3 days injection of ¹⁰B entrapped WOW emulsion (Left) / 10B Lipiodol mix solution (Right) on VX-2 hepatic tumour bearing rabbit. Images were obtained by the subtraction of proton track data from Fig. 2.

Acknowledgements

This work was supported in part by a Grant-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan (No. 11691202 and No. 11557092 to Hironobu Yanagie). The thermal neutron irradiation was carried out using the JAEA (Tokai) JRR3 facility supported by the Inter-University Program for the Joint Use of JAEA Facilities.

5. Publications

Yanagie. H, et al. 2008. Measurement of Boron in Tumours by Neutron Capture Autoradiography following intra-arterial Administration of Boron Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion. Proc. of 13th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp713-718.

Mikado S., Yanagie.H, et al. 2008. Application of Neutron Capture Autoradiography to Boron Delivery Seeking Techniques for Selective Accumulation of Boron Compounds to Tumor with Intrarterial Administration of Boron Entrapped Water-in-oil-in-water Emulsion. NIMA inpress.

Yanagie H, et al. 2006. Selective Enhancement of Boron Accumulation with Boron-Entrapped Water-in-oil-in-water Emulsion in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for BNCT. Proc. of 12th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp211-214.

Amemiya H., yanagie H., et al. 2005. High-resolution nuclear track mapping in detailed cellular histology using CR-39 with the contact microscopy technique. RadiationMeasurements, 40, Issues 2-6, 283-288. 中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究 Basic & Clinical Research for Application of Neutron Capture Therapy to Highly Advanced Cancer

- Inhibition of Tumor Growth of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Immunotherapy
- Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Local Recurrenced Breast Cancer
- H. Yanagie^{1,2}, K. Kakimi^{2,3}, A. Hosoi^{2,3}, A. Ogata², K. Mouri², K. Eguchi², Y. Morishita⁴,
 A. Shinohara⁵, H. Kumada⁶, T. Nakamura⁶, Y. Furuya⁷, S. Takamoto^{2,8},
 M. Eriguchi^{2,9}, and H. Takahashi^{1,2}

¹Department of Nuclear Engineering & Management, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ² Cooperative Unit of Medicine & Engineering, The University of Tokyo Hospital, ³Department of Immunotherapeutics (Medinet), The University of Tokyo Hospital, ⁴Department of Human & Molecular Pathology, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, ⁵Department of Hygenes, School of Medicine, Jyuntendo University, Tokyo, ⁶Japan Atomic Research Institute, Ibaraki, ⁷Department of Surgery, Satukidai Hospital, Chiba, ⁸Department of Cardiac Surgery, The University of Tokyo Hospital, Tokyo, ⁹Department of Microbiology, Syowa University School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo, JAPAN

Corresponding Author: Hironobu Yanagie, MD, PhD; TEL: +81-3-5800-9194; FAX: +81-3-5800-9195; E-mail: yanagie@n.t.u-tokyo.ac.jp

1. Introdeuction

The cytotoxic effect of BNCT is due to a nuclear reaction between ¹⁰B and thermal neutrons (¹⁰B + ¹n \rightarrow ⁷Li + ⁴He + 2.31 MeV (93.7 %) / 2.79 MeV (6.3 %)). The resultant lithium ions and α particles are high linear energy transfer (LET) particles which give important biological effect. Their short range in tissue (5 - 9 µm) restricts radiation damage to those cells in which boron atoms are located at the time of neutron irradiation.

Liposomes can contain a large amount of ¹⁰B

compound, which can be delivered to tumor cells. We have reported that ¹⁰B atoms delivered by immunoliposomes are cytotoxic to human pancreatic carcinoma cells (AsPC-1) with thermal neutron irradiation *in vitro* (Yanagie, 1991), and intratumoural injection of boronated immunoliposomes can increase the retention of ¹⁰B atoms in tumour cells, and suppress tumour growth *in vivo* under thermal neutron irradiation (Yanagie, 1997).

Dendritic Cells (DCs) are potent antigenpresenting cells that can both activate innate and acquired immune responses, so it is now being focused on the role of DCs in eliciting antitumor

JRR4, Thermal Neutron Irradiation Facility of Reactor, JCDS, BNCT

immunity and in potential therapeutic applications. For example, administration of DCs loaded ex vivo with tumor-associated antigens can elicit antitumor immunity resulting in tumor regression in various murine tumor models, and DCs pulsed with tumor derived peptides, proteins, genes or tumor lysates, as well as DCs fused with tumor cells, have all been studied as therapeutic cancer vaccines (Chang, 2002). Candido et al had reported that they evaluated the effect of IT injections of bone marrow derived DCs on the subcutaneous growth of the murine MT-901 breast tumor (Candido, 2001). They demonstrate that DCs can efficiently uptake apoptotic MT-901 tumor cells and that local injections of DCs alone can result in regression of this breast tumor in vivo, which is dependent on host CD8 T-cell immunity.

Recently, it has been reported that combined immuno and radiation therapy results in effective tumor growth suppression. Radiation therapy is currently applied in the treatment of a wide array of human cancers. Recent evidence indicates that besides exerting direct toxic effects on tumor cells, ionizing radiation exhibits also various immunomodulatory effects. Inflammatory responses are triggered within irradiated tissues recruiting DCs to sites of inflammation. At the site, DCs acquire antigens, undergo maturation, and then migrate to the draining lymph node, where they present processed antigens to T cells. Irradiated tumor cells have been shown to serve effectively as a source of **Tumor** Associated Antigens (TAAs) to elicit specific T-cell responses in vitro when processed and presented by DCs (Strome, 2002).

We would like to apply BNCT, to radioresistant conditions as recurring & advanced breast cancer, hepatocellular carcinoma, liver metastases, or lung cancer.

Incidence of breast cancers is increasing, so it is also more important to plan treatment protocols for recurring cases (Ballo, 1999, Liao, 2000). Breast cancer may recur after primary resection both locally (thoracic wall :23%, local lymph nodes :19%) and in distant sites (bone :23%, lung : 18%, and liver : 4%). The treatment of local recurrences may be curative or palliative to avoid the occurrence of bleeding, ulcer formations, bad smelling. Radiation therapy is commonly used to this purpose (Nielsen, 2006, Touboul, 1999, Willner, 1997). Skin ulcer, and bone necrosis may apper after irradiation due to the lower tolerance of the thoracic wall after mastectomy. So a dose of about 40~50 Gy is recommended for recurrences.

In our study, we prepared the cationic liposome (COATSOME-EL) as the effective ¹⁰B carrier to deliver the boron atomes into the cancer cells as the manner of gene delivery systems, and we evaluated the synergic anti-cancer effects of immune-responces with dendritic cells intratumoral injection after BNCT.

We also evaluate neutron flux dosimetry in horizontal irradiation position using a phantom model of a mammary gland at Kyoto University Research Reactor, and also evaluate the BNCT simulation for a breast cancer patient with MRI images using JCDS at Japan Atomic Energy Research Institute.

2. Materials & Methods

Chemicals : Sodium salt of undecahydromercaptocloso-dodecaborate $(Na_2^{10}B_{12} H_{11} SH)$ was obtained by Wako Chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japan).

Preparation of Liposomes containing 10_{B} -

Compound : A cationic empty liposome (COATSOME EL-C-01 : Nichiyu liposome Co. Ltd.) is composed with L-a-dipalmitoyl phosphatidylcholine (26 µmoles), cholesterol (20 µmoles), and stealylamine (4 µmoles). BSH (10mg/ml) solution was added to the COATSOME EL-C-01, and made the ¹⁰B-liposome solution (Yanagie, 1999). The boron concentration entrapped in COATSOME-EL vesicles was determinated by ICP- Masspectroscopy of Jyuntendo University.

Generation of Bone Marrow-Derived DCs : Bone marrow cells obtained from femurs and tibias of BALB/c mice were cultured in RPMI 1640 medium supplemented with 10% FCS, 12.5 mM HEPES, 5

x 10^{-5} M 2-mercaptoethanol, 1 x 10^{-5} M sodium pyruvate, 1% NEAA, 10 mg/ml Penicillin/Streptomycin and 20 ng/ml GM-CSF (PeproTech, Rocky Hill, NJ) for 7 days. On day 7, DCs were harvested by gentle pippetting, washed twice with PBS and resuspended at 1 x 10^7 cells/0.1 ml PBS for intratumoral injection (Saji, 2006).

Splenocytes : Spleen cells, harvested from BALB/c mice, were treated with ammonium chloride-potassium lysis buffer (0.83% ammonium chloride, 0.1% KHCO3, and 0.004% EDTA) for 5 min to deplete erythrocytes and washed twice with HBSS. They were then enumerated and resuspended in HBSS for injection (Saji, 2006).

BNCT procedure : The Colon26 (1 x 10⁶) cells were

injected subcutaneously into the back of the male BALB/C mice (Nihon SLC). Ten days after injection, when an average diameter of 10 mm was reached , 150 μ l of ¹⁰B-liposome solution were injected(IT). The mice injected with ¹⁰B-liposome solutions were irradiated with thermal neutrons (2 x 10¹² n/cm²) at JRR4 reactor of Japan Atomic Energy Research Institute.

DC treatment : On day 10, when the tumors reached an average diameter of 10 mm, BNCT on mice IT injected with ¹⁰B entrapped liposome was performed and, at that time,

syngeneic DCs $(1 \times 10^7 \text{ cells/mouse})$ were injected IT with the schedule 1 (day 0, day 3, day 6), or schedule 2 (day 0, day 3, day 6, day9, day 12, day 15, day 18). After BNCT+DCs injections, the effect of treatment was calculated on the basis of tumor volume and morphological findings of the tumors at 4-day intervals.

ELISPOT Assay. : Tumor-specific T cell responses were evaluated by ELISPOT assays. Erythrocyte-depleted splenocytes harvested from treated or control mice 40 days after tumor inoculation or from age matched naive mice (5 x 10^4 splenocytes in 100 µl of CM) were placed into each well and incubated for 24 h at 37°C, 5% CO₂ in the absence or presence of irradiated (60 Gy) Colon26 tumor cells (5 x 10^3 cells in 100 µl of CM). The assays were performed and developed using anti-mouse IFN- γ mAb according to the kit manufacturer's instructions (BD Pharmingen). All experiments were performed in duplicate and the data correspond to the mean value.

Adoptive Transfer Model. : Splenocytes harvested from treated mice on day 40 after tumor inoculation were transferred intraveneously to syngeneic mice. Two days after spleen cells transfer, Colon26 cells (5×10^5 cells) were injected subcutaneously. The effect of anti-tumor immunity was evaluated on the basis of tumor volume (Saji, 2006).

Animal Etics : The procedures for the tumor implantation and the sacrifice of the animals were in accordance with approved guidelines of the Institution's Animal Ethics Committee.

Neutron dosimetry with JAERI Computational Dosimetry System (JCDS) for a breast cancer patient: : BNCT was simulated in a 64 years patient with a 3 cm tumour in the lower half of the R breast. LiF collimation was used to selectively irradiate the tumor while sparing the adjacent normal organs (lung, heart). The Neutron Beam Facility at JRR4 enables to carry out boron neutron capture therapy with epithermal neutron beam. The JAERI Computational Dosimetry System (JCDS), which can estimate distributions of radiation doses in a patient's head by simulating in order to support the treatment planning for epithermal neutron beam BNCT. was developed. We applied this JCDS for evaluation the neutron dosimetry for this case.

3. Results & Discussion

In order to evaluate that local BNCT followed by IT-DC can inhibit primary tumor growth, BALB/c mice were injected s.c. with Colon26 tumor cells. On day 10, the tumors reached an average diameter of 10 mm, BNCT on IT with ¹⁰B entrapped liposome was done at that time and

syngeneic DCs were injected intratumorally with the schedule 1 (day 0, day 3, day 6), or schedule 2 (day 0, day 3, day 6, day9, day 12, day 15, day 18). On schedule 1, although the tumors grew rapidly following treatment with saline alone, and IT-DC, the group treated BNCT + IT-saline and the combination of BNCT + IT-DC resulted in significant suppression of tumor growth (Figure 1). Almost all animals treated with BNCT + It-saline, and BNCT + IT-DC became tumor-free. On schedule 2, 30% tumor growth suppression was achieved on IT-DC group, and also the group treated BNCT + IT-saline, and the combination of **BNCT + IT-DC** resulted in significant suppression of tumor growth compared to non-treated group (Figure 2).

Because both components of the combined treatment, BNCT+DC, are delivered directly to the tumor, we investigated whether this protocol could induce a systemic antitumor response. It has been reported that in vitro tumor-specific IFN-yproduction by host-derived T cells correlated with systemic antitumor immunity in vivo. We evaluated whether treatment of Colon26 tumor-bearing mice with **BNCT+DCs** could elicit tumor-specific IFN-ysecreting T cells using ELISPOT assays. Splenocytes retrieved on day 40 after tumor inoculation from mice subjected to the BNCT+ 3 times DCs combined therapy showed slightlyactivated tumor-specific IFN-y-secreting cells, while schedule 2 with BNCT+ 7 times DCs resulted in significantly more tumor-specific IFN-y-secreting cells compared with splenocytes from control groups (data not shown).

To examine whether tumor-specific immune response was induced in BNCT-DC treated mice, splenocytes harvested from treated mice on day 40 after tumor inoculation were transferred i.v. to syngeneic mice, and, Colon26 cells (5 x 10^5 cells) were injected subcutaneously. In tumor challenged mice, that received spleen cells from DC-treated mice and BNCT-treated mice, tumor growth was suppressed by 25%. Fifty % reduction in tumor growth was observed in mice that received spleen cells from BNCT+DCs treated mice (Figure 3).



Figure 1. Effect of combination treatment with BNCT and IT-DC on Colon26 tumors.



Figure 2. Enhancement of tumor growth suppression with increased intratumoral injections of DCs on BNCT and IT-DC treatments.

Celluzzi et al. had reported that it is possible that radiation augments the antitumor efficacy of DC administration by modifying tumor cells to become more immunogenic (Celluzzi, 1998). This would allow ex vivo generated functional DCs to acquire TAAs from irradiated tumor cells more efficiently than they would acquire them from nonirradiated tumor cells. One of the hallmarks of inflammation is an increase in the permeability of the local vasculature that leads to recruitment of circulating leukocytes into surrounding tissues. Recently, it has been shown that necrotic tumor cells can serve as a source of multiple TAAs to pulse DCs as effectively as apoptotic tumor cells (Kotera, 2001). Radiation has been reported to induce

cytokines, chemokines, and inflammatory mediator release and to upregulate the of adhesion expression molecules. co-stimulatory molecules, and heat shock proteins in tumor, stromal, and endothelial cells (Friedman. 2002). Thus. the proinflammatory microenvironment within irradiated tumors could provide DCs with maturation-inducing stimuli critical for antigen eliciting effective presentation. Radiation facilitates the extravasation of both antigen-presenting cells (Nikitina, 2001) and effector T cells (Quarmby, 1999) into solid tumors.



Figure 3. Tumor growth suppression with adoptive immunity by BNCT+DCs on new challenging Colon26 tumor

In these experiments, our data indicate that DC administration combined with BNCT induces tumor antigen-specific cellularmediated immune responses in tumor bearing mice. DCs combined with BNCT of a solitary tumor confers protection against tumor rechallenge. It is thought that tumor antigens necrosis, derived from apoptosis, and inflammation induced by BNCT had been presented to DCs in BNCT+DCs combined therapy. The growth of Colon26 tumors was highly suppressed in mice that received splenocytes from BNCT+DCs treated mice. Regulatory T cells and suppressor macrophage will be necessary to delete in the adoptive splenocytes for more stimulation the anti-tumor immunity (not clear). We hope to apply this direct DC immunotherapy for

enhancing the BNCT effects in clinical trials.

Kumada et al had reported that JCDS is a software that creates a 3-dimensional head model of a patient by using CT scan and MRI images, and that generates a input data file automatically calculation of neutron flux and gamma-ray dose distributions in the brain with the Monte Carlo code MCNP, and that displays these dose distributions on the head model for dosimetry by using the MCNP calculation results (Kumada, 2001). JCDS has the following advantages; (1) a detailed 3D model of the patient's head can be easily obtained from the CT and MRI data, (2) the three-dimensional head image is editable to simulate the state of a head after surgery, (3) JCDS can provide information for the Patient Setting System which can support to set the patient to an actual irradiation position swiftly and accurately.

We performed the dosimetry with JCDS in the condition of BNCT using epithermal neutron beams(Figure 4). To decrease the skin side effects, the skinRBE dose limited to 10Gy-Eq. The minimum tumor RBE dose is 11.3 Gy-Eq, the mean tumor RBE dose is 28.9 Gy-Eq, and the maximum tumor RBE dose is The two 42.2 Gy-Eq. dimensional distributions of neutron beam revealed that the peak of the beam was a little shifted from the tumor site(Figure 5). For calibration of the beam peaks to tumor, t is necessary to perform a few change the beam direction, and addition of some void to the neighbor site of tumors.

4. Conclusion

Colon26 tumor growth was suppressed in the groups of BNCT and BNCT with DC injections relative to controls. The growth of colon26 tumors was highly suppressed in mice that received spleen cells from DC-treated mice, suggesting that anti-tumor immunity was induced by DC treatment. Direct DC immunotherapy can enhance the anti-cancer effect of BNCT and have promising clinical application in near future.



Figure 4. JCDS simulation for rt breast cancer patient. Upper : lateral view, Lower : frontal view



Figure 5. Two dimensional distributions of epithermal neutron beam at JRR4 using JCDS evaluation.

We applied the JCDS to dosimetry of epithermal neutron, direction of neutron beam, and patient's positioning on BNCT. We also evaluate the epithermal neutron dose to decreas the skin side effect. High resolution whole body dosimetry system, as JCDS will be very useful to evaluate the thermal neutron dosimetry and the application of BNCT to recurring or advanced breast cancer.

Acknowledgements

This work was supported in part by a Grant-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan (No. 11691202 and No. 11557092 to Hironobu Yanagie). The thermal neutron irradiation was carried out using the JAEA (Tokai) JRR4 facility supported by the Inter-University Program for the Joint Use of JAEA Facilities.

5. Publications

Yanagie H, et al., 2008. Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Local Recurrenced Breast Cancer. Proc. of 13th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp34-37.

Yanagie H, et al., 2008. Inhibition of Tumor Growth of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Immunotherapy. Proc. of 13th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp358-361.

Yanagie H, et al., 2007. Evaluation of neutron dosimetry on pancreatic cancer phantom model for application of intraoperative boron neutron-capture therapy, Biomedicine & Pharmacotherapy, 61(9), 505-514.

Yanagie H, et al. 2006. Application of boron-entrapped stealth lipsomes to inhibition of growth of Tumour cells in the in vivo boron neutron-capture therapy model; Biomedicine & Pharmacotherapy, 60:43-50. Yanagie H, et al. 2006. Selective Enhancement of Boron Accumulation with Boron-Entrapped Water-in-oil-in-water Emulsion in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for BNCT. Proc. of 12th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp211-214.

Yanagie H, et al. 2006. Production of Polyoxoboronate as Novel Boron Compound. Proc. of 12th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp251-252.

Yanagie H, et al. 2006. Application of Boron-Entrapped WOW Emulsion as boron delivery carrier for boron neutron capture therapy on VX-2 rabbit hepatic cancer model. European Journal of Surgical Oncology, Volume 32, Supplement 11(1) pp S19.

柳衛宏宣, 2008. 中性子捕捉療法の一般外科領域 癌への応用と展望, 第 1 回東大放射線アライアン スワークショップ、2008 年 3 月 11 日、東京大学 武田先端知ホール

研究施設名と装置 JRR-3M, JRR-4

宇宙化学的試料の微量元素存在度に関する研究

Study on trace element abundances in cosmochemical samples

海老原充、大浦泰嗣、本橋健晴,唐牛譲,白井直樹,桑山仁,竹田光世,小岩嘉隆,高田共宏,山崎 俊,田中奈津子,流田和弥,宝積俊和,伊佐純子,橋詰二三雄,長谷川雅人,日原健,箕輪はるか, 三浦弥生

M. Ebihara, Y. Oura, T. Motohashi, Y. Karouji, N. Shirai, J. Kuwayama, M. Takeda, Y. Koiwa, T. Takad, S.

Yamazki, N. Tanaka, K. Nagareda, T. Hozumi, J. Is, F. Hashizume M. Hasegawa, K. Hihara, H. Minowa and Y.

Miura

東京都立大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University 首都大学東京大学院理工学研究科 Graduate School of Science and

1. はじめに

平成17年度から19年度にかけて、標記課題 で原研施設(平成17年度10月より原子力研究 開発機構施設)を利用した共同研究を行った. これまで同施設を利用して中性子放射化分析に 関する様々な研究を実施してきたが、その研究 は放射化分析法の方法論的からは2つに分類で きる. 1つは宇宙物質の非破壊中性子放射化分 析(機器中性子放射化分析) (INAA) であり、 もう一つは目的元素を絞って高感度な分析を行 う放射化学的中性子放射化分析(RNAA)である. 当該年度における共同研究もこの両方の手法を 用いて実施した. どちらの手法を用いる研究に おいても、いくつかの異なる種類の隕石につい て、その元素含有量を正確に求め、その元素存 在度に基づいて、それらの隕石が形成された太 陽系初期の物質の進化について考察することを 目的とした. 中性子放射化分析法は宇宙物質の 元素分析法としてはもっとも有効な分析法であ り、今後の宇宙探査計画で地球に持ち帰られる 地球外試料の分析に最も威力を発揮する分析法 であると考えられる. そのような観点から、中 性子放射化分析法の有効性を確認するための実 験も行った.

本報告では2つの研究成果について述べる. 一つは中性子放射化分析を隕石試料に適用した 例として、ユークライト隕石の INAA についてそ の成果を紹介する. もう一つは、INAA における 分析感度を高める目的で、中性子照射する前に 目的元素を分離精製し、その後に放射化する「予 備濃縮機器中性子放射化分析」法を検討したの で,その結果についても述べる.

2. ユークライト隕石の非破壊中性子放射化分 析

南極大陸からは多くの隕石試料が回収されて いるが、その中にはこれまで余り発見されてい なかったような稀少な隕石が少なくない. 例え ば月から飛来した月隕石は南極大陸で初めて発 見されたし、火星からきたと考えられている SNC 隕石(以下,火星隕石とする)も,少なからぬ 数が南極大陸で発見され,回収されてきた.一 方、これまでもかなりの数の隕石の落下があっ たが、南極隕石によってその多様性がさらに明

研究分野 宇宙化学

らかになった隕石グループもある. その代表が HED 隕石グループである. HED 隕石とはホワルダ イト, ユークライト, ダイオジェナイトの各隕 石グループを総称した隕石グループで、小惑星 4-ベスタをその母天体とするものと考えられて いる.HED 隕石はいわゆる分化隕石の代表である が、その分化活動(火成活動)は太陽系の歴史 でかなり初期に起こったことが最近明らかにさ れた. 初期に起こったとはいえ, その分化の程 度はかなり激しく,小惑星に地球と同じような 殻構造を残すに至り、その外側の殻が HED 隕石 に相当する物質からなるものと考えられている. 本研究では南極大陸のアスカ高原から回収され た5つのユークライト隕石, Asuka (A-) 87272, A-881467, A-880702, A-881388, A-880761 につ いて、その元素組成をを中性子放射化分析法で 求めた.

これらの 5 つのユークライト隕石はいずれも 熱変成を経験しており、A-87272 がガブロ質であ る以外はグラニュライト的な岩石学的特徴を持 っている. グラニュライト的な隕石の元素組成 はいずれもユークライトの主グループのそれと 似ており、希土類元素 (REE) 存在も CI コンド ライトの値に比べて約 10 倍の濃度で, La/Sm 比 で 0.92 から1とほとんど変動もなく, Euの異常 も認められない、ほぼフラットな存在度パター ンを示す.これらの特徴からは南極大陸での風 化の影響は認められない.一方,ガブロ質隕石 A-87272 については, 玄武岩質ユークライトとい うよりもむしろ集積岩質ユークライトに近い REE 存在度 (軽希土類元素の相対的な欠乏) を示 し、Ce, Eu に正の異常を示すなど、グラニュラ イト質隕石とはかなり異なる存在度が認められ た、恐らく、南極大陸における風化の影響をか なり受けた結果であると解釈できる.

これらの5つのユークライトの分析値とサハ ラ砂漠で見つかった熱変成を受けたユークライ ト隕石の分析値を組み合わせることによって, ユークライト母天体上での外殻の形成過程に関 して考察した.その結果を現在論文としてまと めており,国際論文誌に投稿を予定している.

3. 予備濃縮中性子放射化分析による岩石試料

中のイリジウムと金の定量

白金族元素や金, レニウムは強親鉄性元素 (highly siderophile elements; HSEs) と呼ば れ,その挙動は地球化学的にも,宇宙化学的に も非常に興味が持たれている. これらの元素は 地球のような分化した惑星では中心の核に濃集 されていて、地殻物質中の HSEs の濃度は極端に 低い. そのためにこれらの元素の定量のために は通常の INAA では感度充分でなく,何らかの化 学的濃縮操作を行わなければならない. 中性子 放射化分析では中性子照射後に目的元素を放射 化学的に分離精製する放射化学的中性子放射化 分析 (radiochemical neutron activiton analysis; RNAA) が一般的であるが, (1) 一度 に多くの試料の分析が難しいこと、(2)多量の 試料の量を用いられないこと、という点で大き な制約を受ける. そこで本研究では、中性子照 射前に目的元素を予備濃縮し、その後に INAA に よって分析する方法を用い,どの程度の濃度の 元素を定量できるかを検討した. 定量目的元素 はHSEs の中からイリジウムと金を選んだ. これ らの元素は中性子放射化分析で比較的高感度に 分析できる元素であるが、本法を用いることに より、どれだけ感度の上昇が期待できるかを明 らかにした.

分析試料として日本地質調査所の JP-1, K-T 境界標準試料のFC-1を選び,比較標準試料とし て Allende 隕石試料を用いた.これらの試料を JP-1, FC-1 については 0.5⁻¹g, Allende 隕石で は 10 mg 精秤し,硫化ニッケル・ファイアアッ セイ法により Ir, Au を NiS ビーズに濃縮した. 生成した NiS ビーズの質量は約 35 mg で,これ は用いた Ni の量に比べて,約 40%に相当する. このビーズを次の 2 つの条件で中性子照射し た;(i)清浄なポリエチレン袋に封入し,JRR-3 の PN-3 照射孔にて 20 分照射,(ii)石英管に封 入し,JRR-4,S 孔にて 12 時間照射.照射後,試 料を都立大(首都大) RI 研究施設に搬送し,冷 却時間を変えて Ge 半導体検出器を用いてγ線測 定をおこなった.

得られた結果はIrに関してはどの試料につい ても文献値とほぼ一致したが、Au については JP-1では上限値を与えるに過ぎなかった.また、 FC-1の値は文献値よりも高い値が得られた.本 分析法の場合,収率は100%を仮定して定量値を 計算するが,文献値より大きな値は収率の問題 では説明できない.岩石試料と共に照射したブ ランク試料に対してAuの値は1ng以下であり, ブランクからの寄与では説明できない.FC-1試 料中のAuの不均一分布に拠るものと考えられる.

放射化した NiS ビーズ試料からは ⁵⁸Co, ¹⁹²Ir, ¹⁹⁸Au の他,放射化学的不純物として以下の放射 性核種が検出された;⁶⁰Co,⁶⁴Cu,⁷⁶As,⁷⁵Se,¹²²Sb, ¹²⁴Sb. このうち,⁵⁸CoはNiからの (n,p)反応で 生成するもので,本法でこの核種の生成は避け て通れず,できるだけその生成を抑える照射条 件で中性子照射を行う必要がある.今回の照射 条件ではJRR-3のPN-3の方がJRR-4のSパイプ よりも約2桁ほどカドミウム比が高く,⁵⁸Coの 生成が抑えられ,相対的にIr,Auの分析感度が 向上した.不純物放射性核種のうち,⁷⁶As,と ¹²²Sbの放射能は⁵⁸Coよりも強く,今後IrとAu の分析感度を高めるためにはこれらの核種の生 成を抑えるために純度の高い試薬を用いること が必須である.

本法を用いた場合の検出限界を JP-1 を JRR-3, PN-3 で照射した時のスペクトルをもとに計算し た. その結果, Ir で 0.79 ng/g, Au で 3.7 ng/g と いう値が得られた. ここでは収率 100%を仮定し た.

研究成果 (発表論文)

- (共同研究の期間に JRR-3、JRR-4 を用いて得 られた成果報告)
- P. C. Buchanan, T. Noguchi, D. D. Bogardd, M. Ebihara, I Katayama (2005). Glass veins in unequilibrated eucrites Yamato 82202. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 1883-1898.
- M. Nomura, M. Sato, H. Amakawa, Y. Oura and M. Ebihara (2005). Precise determination of Sc in natural water by neutron activation analysis coupled with preconcentration of Sc. Anal. Chim. Acta.
- H. Takeda, A. Yamaguchi, D. D. Bogard, Y. Karouji, M. Ebihara, M. Ohtake, K. Saiki and T. Arai (2006). A deep crustal rock in a magnesian

anorthositic breccia: Implication for the far-side crust on the moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 171-184.

- A. Yamaguchi, T. Setoyanagi and M. Ebihara (2006). An anomalous eucrite, Dhofar 007, and a possible genetic relationship with mesosiderites. Meteor. Planet. Sci. 41, 863-874.
- M. Ebihara, Y.-S. Chung, W. Chueinta, B.-F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna and A. K. B. H. Wood (2006). Collaborative monitoring study of airborne particulate matters among seven Asian countries. J. Radioanal. Nucl. Chem. 267, 259-266.
- M. Tamaki, A. Yamaguchi, K. Misawa and M. Ebihara (2006). Thermal history of a silicate clast from the Mount Padbury mesosiderite. Meteor. Planet. Sci. 41, 1919-1928.
- L.Nyquist, D. Bogard, A. yamaguchi, C.-Y. Shih, Y. Karouji, M. Ebihara, Y. Reese, D. Garrison, and H. Takeda (2006). Feldspathic clasts in Yamato 86032: Remnants of the lunar crust with implications for its formation and impact history. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 5990-6015.
- H. Ozaki and M. Ebihara (2007) Determination of trace halogens in rock samples by radiochemical neutron activation analysis coupled with ko-standardization method. Anal. Chim. Acta 583, 384-391 (2007).
- Y. Oura, T. Motohashi and M. Ebihara (2007). Radiochemical neutron activation analysis of Mo and W in geochemical and cosmochemical samples with an emphasis on correction of fission products. J. Radioanal. Nucl. Chem. 271, 305-309.
- M. Takeda, H. Minowa and M. Ebihara (2007). Determination of trace siderophile elements in rock and meteorite samples by radiochemical neutron activation analysis. J. Radioanal. Nuc. Chem. 272, 363-369.
- H. Minowa, M. Takeda and M. Ebihara (2007). Sequential determination of ultra-trace highly siderophile elements and rare earth elements by radiochemical neutron activtin analysis: Application to pallasite meteorites. J. Radioanal. Nucl. Chem. 272, 321-325 (2007).

九州四万十帯堆積岩類に関する放射化分析とFT年代測定 -- とくに下部四万十層群砂岩の放射化分析による元素組成とその分布について

鈴木達郎·中村和人·宮田哲生·新原洋也·田中智博·大石 誠·大野尚行·七夕弘和

鹿児島大学教育学部地学教室

1. 緒言

南九州は地質学上,西南日本外帯に属し,大別し て秩父帯と四万十帯とにわけられる。四万十帯は白 亜系下部四万十層群からなる北帯と古第三系から新 第三系の上部四万十層群とからなる南帯に分けられ ている。秩父帯と四万十帯に属する基盤岩類は関東 地方から沖縄にいたる日本列島の基本的地質構造を 構成し,主として島弧・海溝系における付加体とされ ている。四万十累層群の砕屑岩の構成物質の大半は 陸側から供給されたと考えられ,砕屑性堆積岩を構 成する主要コンポーネントや主成分元素組成などに は地層群による特徴が認められている(寺岡・奥 村,1992; 寺岡ほか,1999;など)。しかしまだこれ ら四万十累層群の砕屑性堆積物の地域性について議 論するためのデータは充分ではない。

本研究の目的は、元素分析を系統的に実施して、 九州における四万十帯の砕屑性堆積物の多くの元素 の時空分布を明らかすることである。そのためには 正確な分析値が多数の試料について容易に得られる 元素分析法が望まれるが、放射化分析法はその目的 にかなう現在でも数少ない方法のひとつである。同 時に実施する蛍光X線分析とあわせると多元素定量 を多数の試料で可能になる。その結果、堆積環境の 変遷や、後背地の影響などによる元素組成の地域性、 などの検討が可能になると考えられる。いわば地質 時代の地球化学図"古地球化学図"作成を企図する ものであり、現在まだ進行中の部分も多いが、南九 州の白亜系下部四万十層群について今までに得られ た結果をここに報告する。

2. 地質概観

九州の四万十帯の下部四万十層群、上部四万十層 群などの関係でも、またそれらのなかでも、地層群 はおおよそ西方上位に分布するが、放散虫化石など の古生物学的研究による地質年代ではおおよそ東方 上位に分布している。九州の四万十帯の地質につい て、橋本(1962)をはじめとして従来多くの調査研 究があり、地質調査所(現 産業総合研究所)の5 万分の1地質図類,20万分の1地質図類(寺岡ほか, 1980; 宇都ほか, 1997; 斎藤・阪口, 1997; 川 辺ほか,2004)や,鹿児島県(1990),村田(1998), などの多くの地質図が公刊されている。九州におけ る白亜系下部四万十層群は諸塚層群と呼ばれ、佐伯 亜層群(白亜紀前期~後期)と蒲江亜層群(白亜紀 後期)とに分けられている。しかしその詳細な地質 区分や地質構造についての解釈は必ずしも一致して いない。ここでは寺岡(2004)にまとめられている産 業総合研究所の近年の図幅調査などにおける基本的 立場に従うことにする。

3. 分析試料

南九州に広く分布する四万十帯から,大分県佐伯 市~宮崎県延岡市地域,宮崎県椎葉村~諸塚村地域, 熊本県人吉市~五木村地域,鹿児島県北薩地域(鹿

JRR-3M, JRR4, 地質学・放射化分析

児島県出水市~阿久根市),同 南薩地域(鹿児島県 旧日置郡東市来町,旧日置郡吹上町,旧日置郡金峰 町,旧川辺郡川辺町,鹿児島市,旧川辺郡知覧町, 旧揖宿郡喜入町,旧川辺郡笠沙町,枕崎市),同 大 隅北部地域(霧島市,曽於市,垂水市)において四 万十累層群の厚層の砂岩層を選んで主として中粒か ら細粒の砂岩を試料とした。今回放射化分析法によ る分析値を報告するのは,砂岩116 試料である。詳 細な岩相記載や蛍光X線分析による主成分元素組成 などについては別の機会に譲る。

4. 実験方法

放射化分析のための試料作成は鈴木(2003)と同様 におこなった。作成した試料 10 個から 20 個に標準 岩石試料をその上下に加えて照射用キャプセルに詰 めて,日本原子力研究機構東海研究所の研究用原子 炉 JRR-3M あるいは JRR-4 の照射設備で中性子照 射をおこなった。本研究では JRR-4 の T パイプ 350 kW出力時では 90 分,100 kW出力時で 5 時間, また JRR-3M PN1 あるいは PN2 では 10~15 分間 の照射である。照射後 1 週間ないし 10 日程度の冷 却後に中寿命核種定量のため,また 2 週間から 1 ヶ 月後に長寿命核種の定量のための測定をおこなった。

ガンマ線スペクトロメトリーによる元素定量は, ネットカウント計算(GSPAN: 鈴木, 2001), 放射 能計算(ACTCLQ80: 鈴木, 未公表), 元素定量計 算(CNTDET20: 鈴木, 未公表)の計算プログラム を順次使用しておこなった。USGS(アメリカ合衆 国地質調査所)の標準岩石試料のG2, AGV1 ある いはGSJ(通産省工業技術院地質調査所, 現 産業 技術総合研究所)の標準岩石試料JR1・JB1a(推奨 値: Imai et al., 1995a・1995b)を標準試料として 使用した。

主成分として Na₂O(%), 全 Fe [Fe₂O₃](%), 微量 成分として, Sc, Cr, Co, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, Uの22元素を定量しているが,使用する照射 場の特性などによっては検出しにくい元素もあるの で,ここでは Na₂O(wt%),全 Fe [as Fe₂O₃](wt%), Sc, Rb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf, Th の 全 12元素(あるいは成分)について検討対象とし た。

5. 測定結果と討論

個別の測定結果の記述は多数になるので紙数の関係で別の機会に譲り、ここでは測定結果を主要元素の分布図(Fig. 1)として示す。元素分布図の背景に使用した白亜系諸塚層群の佐伯亜層群と蒲江亜層群の分布は、産業技術総合研究所地質調査総合センター(2003)の CD-ROM 版 100 万分の1 日本地質図をトーレスして一部改変したものである。分布図中では元素含有量を強調してサイズで示した。分布として図示した成分・元素あるいはパラメーターはNa₂O(%),全 Fe [Fe₂O₃](%),Sc,Rb,La,Ce,Sm,Yb,Hf,Th,La/Sc,Th/Sc である。

元素あるいはLa/Sc, Th/Sc などのパラメーター の分布や地域ごと地層群ごとのそれらの平均値から は次のようなことがいえる。平均値としてみると Na・Fe・Rb・Cs・Th などにやや違いはあるものの 元素含有量の傾向は似ているようにみえるが、それ らの地域的分布をあわせてみると、Na・Fe では佐 伯亜層群がより富み, Rb・Yb は比較的蒲江亜層群 で富むようにみえる。それらの特徴は日向層群・日 南層群の砂岩の分析値(未公表)とも明瞭に区別で きる。寺岡・奥村(1992)・寺岡ほか(1999)ほかによ る砂岩組成や寺岡ほか(1995)による化学組成の結果 と対応するものである。本研究におけるいくつかの 元素の分布では地域差があるようにみえる。La/Sc, Th/Scなどのパラメーターの分布では明らかに佐伯 亜帯が秩父帯(三宝山帯)に接する地域で高い値を 示している。しかしその詳細な検討にはなおデータ の集積が必要である。

6. まとめと今後の課題

南九州の四万十帯北帯の白亜紀砂岩の放射化分析 による元素組成分析をおこなって、116 点の分析値 を検討した。主成分元素からは、佐伯亜層群と蒲江 亜層群との従来知られる相違を確認できた。微量成 分元素の分布からは、この地域のそれらの地層群の 地域的特徴がうかがえる。これらの特徴からも南九 州の四万十累層群の砕屑性堆積物の供給源に関わる 問題検討が可能となると考えられる。

今後これらの調査・研究を継続して南九州四万十 帯の地質学的特徴,中生代白亜紀以降の堆積史を明 らかにしていきたい。

[謝辞] 本研究における試料の中性子照射とガンマ 線測定は,東京大学大学院工学系研究科原子力専 攻・共同利用管理本部(大学開放研究室)によると ころが大きい。ガンマ線測定についてはさらに鹿児 島大学共同利用 RI 実験室・同 フロンティアサイ エンス研究推進センター・アイソトープ部門にお世 話になった。関係各位に深甚の謝意を表する。

7. 引用文献

- 橋本 勇 (1962):九州南部における時代未詳層研究の総括.九大教養地学研究報告, No.9,p.13-69.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, 29, 91-95.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A.
 (1995): 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
 鹿児島県地質図編集委員会(1990): 鹿児島県の地

質(10万分の1地質図). 鹿児島県.

川辺禎久・阪口圭一・斎藤 真(2004):20万分の

1 地質図「開聞岳及び黒島の一部」.産業技術総 合研究所地質調査総合センター.

- 村田明広(1998):宮崎県の四万十帯の地質--宮崎県 地質図第5版説明書(20万分の1地質図).宮崎 県.
- 斎藤 真・阪口圭一 (1997): 20 万分の1 地質図「宮 崎」. 通産省地質調査所.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (2003):100万分の1日本地質図第3版, CD-ROM 第2版.
- 鈴木達郎 (2001): GSPAN:ガンマ線スペクトル解 析プログラム. 鹿児島大学教育学部研究紀要(自 然科学編), Vol.52, p.33-44.
- 鈴木達郎 (2003): 鹿児島県薩摩半島地域の四万十 帯堆積物に関する中性子放射化分析.鹿児島大学 教育学部研究紀要(自然科学編), Vol.54, p.29-36.
- 寺岡易司 (2004):九州の四万十累層群. 地質ニュ ース, No.599, p.40-48.
- 寺岡易司・今井 功・奥村公男(1980):20万分の1地質図「延岡」. 通産省地質調査所.
- 寺岡易司·奥村公男 (1992):四万十帯北帯の構造 区と白亜系砂岩組成.地質学論集, No.38, p.261-270.
- 寺岡易司・奥村公男・鈴木盛久・川上久美 (1999):四
 万十累層群の砕屑性堆積物.地調月報, Vol.50,
 No.9, p.559-590.
- 寺岡易司・鈴木盛久・林 武広・奥村公男 (1995): 九州東部槇峰・神門地域の四万十累層群における 堆積岩化学組成の層序的変化.広島大学校教育学 部紀要, PtⅡ, 17, 83-94.
- 宇都浩三・阪口圭一・寺岡易司・奥村公男(1997): 20万分の1地質図「鹿児島」. 通産省地質調査所.

8. 成果の発表

- Suzuki, T. (2005): Detection efficiency of fission tracks in apatite related to mica external detectors by the spike irradiation technique. *Radiation Measurements*, Vol.40, No.1-4, p.528-531.
- 鈴木達郎 (2005): フィッション・トラック年代測定 値の絶対評価. 地質学会西日本支部 2004 年度総 会ならびに第 150 回例会講演要旨集, p.3. 鈴木達郎 (2006): 絶対評価法によるフィッション・
- トラック年代測定. 第 21 回固体飛跡検出器研究 会(放射線医学研究所) 講演要旨集, p.3.
- Suzuki, T. (2006): An absolute approach to p.141.

fission-track dating. Schrift. Deutsch. Gesellschaft. Geowissen-schaften, Heft 49,

- Suzuki, T. (2008): FT-alpha dating: a convenient radiometric dating method for geological glasses using natural fission track measurements and alpha-ray spectrometry with CR-39 nuclear track detectors. Absts. 24th Internat. Conf. Nucl. Tracks in Solids, Bologna, Italy, p.37.
- Suzuki, T. (2008): U and Th content determination of IAEA Reference Material by alpha-ray spectrometry for thick sources using CR-39 nuclear track detectors. Ibid., p.147.









Fig. 1a Na2O (%), 全 Fe [Fe2O3] (%), Sc, Rb の分布

59



















Th/Sc



中子性子放射化分析による九州地方の火山活動を含む物質循環の キャラクタライゼーション

Instrumental Neutron Activation Analyses of volcanic rocks from Kyushu island:

Characterization of Material Circulation through Volcanism

熊本大学 大学院自然科学研究科 長谷中 利昭, 三好 雅也, 奈須 隆志,

下野 まどか, 枝村 拓也, 谷田 康介, 関口 悠子, 森永 麻衣子, 高江 友佳, 上村 伸樹

1. はじめに

火山岩の微量元素組成は、マグマの起源物質について重要な情報を与えてくれる.特に海洋プレートの沈み込みが関与した島弧、大陸縁の火山岩と、沈み込みが関与しない海洋島や大陸内部に産する火山岩は、さまざまな微量元素のプロットにおいて明瞭に異なる組成を示し、マグマの成因の違いを反映していることが知られている.

本研究地域である西南日本弧には,若い海洋プレ ートが島弧の下にあるマントルに沈み込んでおり, 古い海洋プレートが沈み込む東北日本弧などの成熟 した島弧とは異なる物質循環が起こっていることが 考えられている.これまでの研究で,島弧的な火山 岩,島弧的な特徴が非常に少ない火山岩,大陸内部 に見られるようなアルカリ玄武岩,海洋プレートが 直接成因に関わったと考えられるアダカイトや高マ グネシウム安山岩など多様なマグマが活動している ことが分かってきた.微量元素を使ってマグマの成 因の違いを考える上で非常に興味あるフィールドで ある.



Fig.1 九州の主な第四紀火山の分布

これまで,九州地方に分布する火山岩の化学組成, 特に微量元素について我々のグループは精力的に調 査,分析してきたが,今回は九州の火山フロント最 北端に位置する姫島火山噴出物の分析結果を報告す る (Fig. 1).

姫島火山は,約30~10万年前に活動した第四紀火 山であり、複数の溶岩ドームからなる.火山直下に は若いフィリピン海プレート(四国海盆:約150万 年前)が沈み込んでいると考えられている(伊藤, 1989).本論では姫島火山から採集した火山岩数試料 に対して,偏光顕微鏡観察,主成分,微量元素組成 分析を行った結果を報告する.

姫島火山の地質や岩石については伊藤(1989、 1990) が詳しい報告をしているが、柴田ら(2005) は、マグマの特異な組成に注目し、同位体組成を報 告した姫島およびその近くの由布岳, 鶴見岳火山の マグマが、一般的な島弧マグマの成因とは異なるア ダカイトである可能性を指摘した. 典型的な島弧に おいては、沈み込む海洋プレートに含まれる含水鉱 物が高圧で分解して生じた流体が、島弧下マントル に付加し, 島弧的な組成のマグマが生じるという説 が広く受け入れられている.これに対して姫島,由 布岳, 鶴見岳に見られるマグマの組成は、 一般的な 島弧マグマ成因の仮説では説明できず、沈み込む海 洋プレート自体が溶融して生じたマグマが関与した アダカイトであるというものである. 我々は放射化 分析を含めた微量元素の化学分析結果から、この仮 説を検証した.

2. 分析試料,分析手法

放射化分析用試料は次の手順によって準備した. (1)火山岩試料を粉末化し,それぞれ約 60 mg を

JRR-3M PN-1, JRR-4 T パイプ

地球科学試料・放射化分析

秤量.

(2) 粉末試料をポリエチレン・バイアル (10mm φ, 20mm L) に挿入.

(3) ハンダゴテでバイアルの蓋を融封.

(4)バイアルをポリエチレン袋に入れてシーラーで 封入.

放射化分析の実験条件および手順は次の通りであ る.JRR-4 原子炉 T パイプで 100kW 出力の下,6時 間照射した.JRR-4 号炉が使えない時は,JRR-3 号 炉の PN-1 気送管で 20 分間照射した.照射一週間後 に試料カプセルを開封,ポリエチレン袋を交換し, 大学開放研究室の実験利用棟 113,115 実験室のガン マ線検出器 (ASC-20)を用いて短寿命核種のガンマ 線測定を行った.また,一ヵ月後には長寿命核種の ガンマ線測定を行った.

主成分元素といくつかの微量元素含有量は、同じ 岩石粉末試料に四ホウ酸リチウムの融剤を加えて、 ビード・サンプラーでガラスビードを作成し、北九 州自然史・歴史博物館の蛍光 X 線分析装置(フィリ ップス社製 PANalytical MagiX PRO)を用いて分析し た.

3. 分析結果・考察

姫島火山岩類は,斑晶鉱物組合せによって以下の 2つのグループに大別されることが分かった.

1) 普通角閃石 (Hb)+斜長石 (Pl) を含むデイサイトおよび流紋岩.

2) ザクロ石 (Grt) 微斑晶を含む流紋岩.

グループ1はグループ2に比べて Sr, Zr に著しく 富むことが特徴である (Fig. 2a).

グループ1はSr/Y比が大きく,アダカイトの領域 に入るが,ざくろ石を微斑晶に含むグループ2火山 岩アダカイトの領域には入らない (Fig. 2b).



Fig. 2 (a) 姫島火山岩類の液相濃集元素パターン (平 均値を n-MORB の値で規格化). ※ n-MORB の値 は Sun and McDonough (1989) を引用した.



Fig. 2 (b) 姫島火山岩類の Y-Sr/Y 図 (Defant and Drummond, 1990).

姫島は黒曜石が産することで考古学的にも注目されているが、図2(b)においては、九州各他の火山から採集した黒曜石(流紋岩類)の分析値も合わせてプロットした.姫島の流紋岩のみが特異な組成を示すことが明瞭である.



Fig. 3 姫島火山岩類の希土類元素組成 (n-MORB の 値 で 規 格 化). ※ n-MORB の 値 は Sun and McDonough (1989) を引用. アダカイトの化学組成は Wen et al. (2008) を引用した.

希土類元素組成については, グループ1の流紋岩, デイサイトがグループ2の流紋岩に比べて軽希土, 重希土の両方に富むことがわかる (Fig. 3). 特にヨー ロッピウムの含有量は両グループ間で大きく異なる (グループ1>>2).

世界各地から報告されたアダカイトの組成と比較 すると、グループ1の流紋岩、デイサイトはアダカ イト報告値とほぼ同等の軽希土類元素の含有量を示 すが、重希土類元素に関してはアダカイト報告値と 比べてやや富む傾向がある.一方、グループ2の流 紋岩はアダカイトの報告値に比べて軽希土類元素が 乏しいことがわかる (Fig. 3).

4. まとめ

 (1) 姫島火山岩類のうち、グループ1の流紋岩、 デイサイトは記載岩石学的特徴(普通角閃石+斜長石), 微量元素含有量ともに Defant and Drummond
 (1990) が定義したアダカイトの特徴を示している.
 一方、グループ2の流紋岩は記載岩石学的特徴(ザクロ石を含むこと), 微量元素含有量ともにアダカイトの特徴を示さないことがわかった.

(2) 両グループの微量元素パターンが大きく異なることから、両者のマグマの起源物質化学組成は異なる可能性がある.グループ1がアダカイト組成を示すことは、姫島直下に沈み込んだフィリピン海プレート自体が部分溶融した可能性を示唆している.

(3) 両グループのマグマが同じ海洋地殻の部分溶 融によって生成されたと仮定すると、グループ2が グループ1に比べてSr, Zr や軽希土類元素(特にEu) に乏しいことは、グループ1マグマ生成後のSr, Zr, LREE に枯渇した海洋地殻の部分溶融によってマグ マ2が生成した可能性を示唆している.両者の成因 関係については今後の課題である.

(4) 以上に示したとおり,本研究で得られた結果 は,九州における火成活動による物質循環にはいく つかの異なったパターンがあることを示した.

謝辞

中性子放射化分析を行う上で共同利用実験計画, 試料準備,測定器利用などにおいて澤幡浩之氏,川 手稔氏,石本光憲氏をはじめとする大学開放研究室 の皆様には実験遂行にあたって多大のアドバイス, ご援助を受けました.皆様のサポートなくしては本 研究の遂行は難しかったと思います.深く感謝いた します.また分析方法に関して立正大学の福岡孝昭 教授にご教示いただきました.合わせて感謝いたし ます.

5. 引用文献

伊藤順一, 姫島火山群の地質と火山活動, 火山 第2集, 34, 1-17, 1989.

伊藤順一, 姫島火山群の岩石学, 岩鉱, 85, 541-558, 1990.

- 柴田 知之,伊藤 順一,竹村 恵二,姫島火山群第四紀火 山岩類の Sr・Nd・Pb 同位体組成,地球惑星科学関連学 会,2005 年合同大会予稿集,J030-003,2005.
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.D. (Eds.), Magmatism in the Ocean Basins. Geol. Soc.

London. Spec. Publ. 42, 315-345, 1989.

- Defant, M.J., Drummond, M.S., Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. Nature 347, 662-665, 1990.
- Wen, D.-R., Chung, S.L., Song, B., Iizuka, Y., Yang, H.-J., Liu, J. Ji, D. and Gallet, S., Late Cretaceous Gangdese intrusions of adakitic geochemical characteristic, SE Tibet: petrogenesis and tectonic implications, Lithos, 105, 1-11, 2008.

6.研究成果の公表

学会誌

- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, 343-347, 2008.
- Miyoshi, M., Nasu, T., Tajima, T., Kido, M., Mori, Y., Hasenaka, T., Shibuya, H., Nagao, K., K-Ar ages of high-magnesian andesite lavas from northern Kyushu, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, 183-191, 2008.
- Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath northern Kyushu, SW Japan: an examination of Boron contents in basaltic rocks. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 171, 73-87, 2008.
- Sano T, T. Hasenaka, H. Sawahata, T. Fukuoka, Determination of Ti, K, Sm, and Gd Values in Geological Survey of Japan Reference Materials by Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, Geostandards and Geoanalytical Research, 30, 31-36, 2006.
- 三好雅也,長谷中利昭,森康,山下茂,阿蘇カルデラ西部 に分布する栃ノ木溶岩中にみられる組成不均質とそ の成因. 岩石鉱物科学,日本岩石鉱物鉱床学会,36, 15-29,2007.
- 三好雅也,長谷中利昭,佐野貴司,阿蘇カルデラ形成後に 活動した多様なマグマとそれらの成因関係について. 火山,日本火山学会,50,269-283,2005.

学会発表

- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. IAVCEI General Assembly, Reykjavik, Iceland, 2008.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and

Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. 18th Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada, 2008.

- 新正裕尚,折橋裕二,角井朝昭,福岡孝昭,長谷中利昭, 佐野貴司,瀬戸内火山岩類のホウ素含有量,地球惑 星科学関連学会,2008年合同大会,千葉県幕張メッ セ,2008.
- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,姶良カルデラ形成に至 る前駆的なマグマ活動:マグマ混合の可能性,日本火 山学会秋季大会,岩手大学,2008.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Furukawa, K., and Shinmura, T., The evolving fluid flux from the subducting plate beneath Aso area: evidence from Boron in volcanic products. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Shimono, M., Miyoshi, T., Fukuoka, T., M., Sano, T. and Hasenaka, T., Along-arc variation of Boron data: the influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Hasenaka, T., Morinaga, M. and Miyoshi, M., Kusasenrigahama pumice cone from Aso volcano, Kyushu, Japan: Petrological characteristics of pumice and coeval volcanic products representing one of the largest eruption after caldera-formation, Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,森康,姶良カルデラに おける 100-29ka のマグマ供給システムの変遷,火山 都市国際会議 5,島原,2007.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12), Tokyo, Japan, 2007.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T. and Shinmura, T., Temporal changes of the subduction components in volcanic products from Aso area, SW Japan. 17th Goldschmidt Conference, Koln, Germany, 2007.
- Shimono, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., The influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc: Along-arc variation of B data. 17th Goldschmidt Conference (Koln, Germany, 2007.
- Sekiguchi, Y., Hasenaka, T., Nagaoka, S. and Mori, Y., Precursory magma activities leading to Aira caldera-forming eruptions in southern kyushu, Japan, American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2007.
- 三好雅也,下野まどか,長谷中利昭,佐野貴司,福岡孝昭, 北部九州玄武岩類中のホウ素含有量の時間的・空間

的変化. 日本鉱物科学会, 2007 年度年会, 東京大学, 2007.

- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,森康,姶良カルデラに おける 100-29ka の噴出物の岩石学的特徴,地球惑星 科学関連学会,2007 年合同大会,千葉県幕張メッセ, 2007.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T., Hasenaka, T., Slab influence of hot Philippine Sea plate on the subarc mantle: An examination of Boron contents in basaltic rocks from northern Kyushu, SW Japan, 16th Goldschmidt conference, Melbourne, Australia, 2006.
- Shimono, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Temporal and spatial influence of Philippine Sea plate on the composition of basaltic rocks from southern Kyushu, SW Japan arc -- a study from boron analysis, 16th Goldschmidt conference, Melbourne, Australia, 2006.
- 三好雅也, 下野まどか, 福岡孝昭, 佐野貴司, 長谷中利昭, フィリピン海プレートの沈み込みが北部九州のソー スマントルに与えた影響-火山岩のホウ素含有量を 用いた検討-. 日本火山学会, 2006 年度秋季大会, 熊本県阿蘇, 2006.
- 下野まどか,三好雅也,福岡孝昭,佐野貴司,長谷中利昭, 2006. 九州南部に産する火山岩起源物質中のホウ素 含有量の空間的・時間的変化.日本火山学会,2006 年度秋季大会,熊本県阿蘇,2006.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Subduction metasomatism beneath northern Kyushu: an examination from spatial and temporal variations of boron contents in basalts. 地球惑星科学関 連学会, 2006 年合同大会, 千葉県幕張メッセ, 2006.
- 下野まどか, 三好雅也, 福岡孝昭, 佐野貴司, 長谷中利昭, 九州南部に産する火山岩起源物質へのフィリピン海 プレートの寄与について〜ホウ素を用いた研究, 地 球惑星科学関連学会, 2006 年合同大会, 千葉県幕張 メッセ, 2006.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Spatial and temporal variations of Boron contents of basaltic rocks from northern Kyushu, SW Japan arc. American Geophysical Union, fall meeting, San Francisco, USA, 2005.
- 高江友佳,奈須隆志,長谷中利昭,開聞岳火山溶岩組成の 年代変化から推定したマグマ溜まりでの過程,地球 惑星科学関連学会,2005年合同大会,千葉県幕張, 2005.

「堆積岩の微量元素組成から読み取る海洋における環境変動」

Environmental perturbation in ocean understood from trace element compositions of

sedimentary rocks

筑波大学大学院·生命環境科学研究科

丸岡 照幸

(1) 研究目的と意義

堆積岩にはその物質が堆積した当時の情報が含ま れており、元素をうまく選ぶことで微量元素濃度や 同位体比からその堆積環境に関する情報を引き出す ことが可能である。本研究では特に生物大量絶滅イ ベントに対応する堆積岩を研究対象とし、微量元素 濃度をもとに生物大量絶滅を引き起こした海洋にお ける環境変動を読み取ることを目的として研究を進 めた。

ある短期間に多数の生物が絶滅したことが化石の 不連続性から示されている。このような事象は大量 絶滅イベントと呼ばれ、生物史において顕著なもの は5回知られている。例えば、中生代末(白亜紀一 第三紀(K-T)境界)もそのような大量絶滅イベント のひとつであり、恐竜など大型爬虫類をはじめとす る多数の生物が絶滅したと考えられている。このよ うな大量絶滅イベントは環境激変により引き起こさ れたと考えられている。本研究では大量絶滅イベン トを引き起こした要因を議論する。

先に例として挙げた K-T 境界における大量絶滅 では、隕石衝突にともなって起きた環境激変がその 要因と考えられている。現在では一般的に認められ ている仮説であるが、提案された当時は「異端」と 扱われていた。この仮説はK-T境界粘土層にイリ ジウムの濃縮が見出されたことをもとに提案された。 イリジウムは地殻での存在度の低い元素であるが、 隕石や彗星のような地球外天体では存在度が高い。 この研究に触発されて、多くの研究者がこの問題に 取り組むようになり、隕石の衝突を示す衝撃石英や ダイヤモンドの存在など様々な証拠が集められるよ うになった。こうして、「異端」として扱われていた 学説も現在では一般的に認められるようになってい る。一方、K-T境界における大量絶滅と隕石衝突 との関連が認められるようになると、他の大量絶滅 イベントも隕石衝突との関連に関して議論されるようになってきた。

大量絶滅に関わる研究の多くは地球外天体起源の イリジウムの有無だけを議論してきたが、本研究で はイリジウムとともに他の元素の濃度分析をもとに、 隕石衝突などのイベントのあとにどのような環境変 動が起き、大量絶滅につながったのかを議論する。 隕石衝突や大規模火山活動は大量絶滅イベントを引 き起こす「引きがね」になることは間違いないが、 それが直接大量絶滅を引き起こすわけではない。直 接の要因は何らかの「環境変動」のはずであるがそ れに関する情報はこれまであまり得られてこなかっ た。

例えば、隕石衝突後に起きると予想される環境変動に関し、K-T境界を例にすると次のようなものが 挙げられるている。

(a) 塵による太陽光の遮蔽による温度低下

(a)-1 岩石破片による遮断

K-T境界における隕石衝突仮説が提案された最 初の論文において衝撃破砕で生成された岩石破片に よる太陽光の遮断が提唱された。ただし、大気を浮 遊するような十分細かい粒子(<1µm)が衝撃破砕 では充分量生成されないことが最近になって示され ている。

(a)-2 煤による遮断

隕石衝突時には隕石-大気の摩擦熱による急激な 温度上昇が起きたと考えられている。これにより山 火事がおき、その煤による太陽光の遮断も提唱され ている。ただし、山火事は地域的なもので全地球的 には起きていないという報告もある。

(a)-3 硫酸エアロゾルによる遮断(+酸性雨)

隕石やターゲットになった堆積岩を起源とする硫酸エアロゾルの生成とそれにともなう太陽光の遮断も提案されている。硫酸エアロゾルは最終的に酸性雨として地表に戻るので、酸性雨も環境変動のひと

JRR-3・水力照射、タンデム加速器施設・多重γ線分析装置 GEMINI、地球科学試料放射化分析

つとして挙げることができる。

(b) CO2放出による温室効果による温度上昇

K-T境界における衝突では、そのターゲットに なった地層には石灰岩が含まれており、隕石衝突に より CO₂が大気に放出されたと考えられている。こ れは温室効果により気温の上昇を引き起こす。

(c) 酸性雨

先に(a)-3 でも述べたが、隕石中の硫黄やターゲットとなる地表に含まれる硫黄を起源とする硫酸酸性雨が提案されている。また、隕石と大気の摩擦により生じる、NOを起源とする硝酸酸性雨が起きた可能性も示唆されている。

これらを含めた大量絶滅を引き起こす可能性のあ る環境変動を微量元素濃度から得た議論により明ら かにすることが本研究の目標である。

(2) 研究方法

大量絶滅イベントを引き起こす可能性のある事象 として、隕石・彗星などの地球外天体の衝突に加え て、大規模火山活動をあげることができる。大規模 火山活動においてはイリジウムなど地殻に乏しい親 鉄性元素は付加されないので、堆積岩中のイリジウ ムの有無は地球外天体衝突、大規模火山活動という イベントの「引きがね」の区別を行うのに有効であ る。本研究では第一段階として、大量絶滅イベント に対応する堆積岩のイリジウム濃度の分析を行った。 「引きがね」だけでなく、環境変動も捕らえること が本研究の究極の目標ではあるが、まず「どこが境 界なのか?」を理解する必要があり、そのためにイ リジウムをまずターゲットにした。そのうえで「ど のような元素が他に見出せるのか」を議論すること にした。

対象とした堆積岩は、ペルム紀-トリアス紀(P-T)境界(約2億5,000万年前)、トリアス紀-ジュ ラ紀(T-J)境界(約2億年前)および白亜紀-第 三紀(K-T)境界(約6500万年前)に対応するも のである。K-T境界試料は海洋研究機構・西尾 嘉 朗博士に提供していただいた。

岩石試料は粉砕後、石英ガラスに 100-200mg 程度 封入した。数本ごとに JRR-3・水力照射にて 48 時間 照射し、1 ヶ月程度後に多重ガンマ線検出装置 "GEMINI"において放射能測定を行った。(分析に 関しては量子ビーム応用研究部門・中性子産業利用 技術研究ユニット・中性子イメージング・分析研究 グループ所属の初川雄一博士指導のもとに行った。) 照射は3回行った。照射条件は以下の表に示す。

	照射開始		照射終了	設備位置		サイクル	熱中性子東 n/cm ² /sec	
第一回	2006/10/3	15:30	0 2006/10/5 15:30 HR-2	下段	R3-18-6	9.8×10 ¹³		
第二回	2007/11/19	9:30	2007/12/21	9:30	HR-1	下段	R3-19-07	8.7×10 ¹³
第三回	2007/12/19	10:30	2007/12/21	10:30	HR-2	中段	R3-19-08	8.7×10 ¹³

標準試料として、地質調査所(GSJ)において作製された岩石標準試料 JP-1 を用いた。照射ごとに各1本の標準試料を岩石試料とともに照射した。各試料は JP-1のイリジウム濃度を2ppbとして規格化した。

(3) 結果およびその評価

(a) 白亜紀-第三紀(K-T)境界試料

本試料はデンマーク王国 Steven Klint において採 取したものである。2 地点で採取し、一方に関して は、境界前後においても採取した。この堆積岩試料 におけるイリジウム濃度を下に示す。

Sample Name	Position from KTB (cm)	Weight (mg)	Ir concentration
SK-4A	-70	134.9	14 ± 2 ppt
SK-4B	-30	130.0	79 ± 6 ppt
SK-4C	-1	93.8	178 ± 10 ppt
SK-4D1a	1	151.6	21.0 ± 0.1 ppb
SK-4D3a	1	144.2	7.87 ± 0.07 ppb
SK-4E	3	116.6	665 ± 15 ppt
SK-4F	20	119.3	47 ± 4 ppt
SK-4G	70	131.9	43 ± 3 ppt

測定結果を図示すると下のようになる。K-T境 界付近でイリジウム濃度が上昇していることが分かった。これはこれまでの報告と同様である。



異なる露頭から採取した境界粘土層のイリジウム 濃度を下に示す。

Sample Name	Description	Weight (mg)	Ir concentration
SK-2C2a	Lower Boundary Clay	93.9	6.20 ± 0.06 ppb
SK-2C3a	Lower Boundary Clay	99.9	9.70 ± 0.08 ppb
SK-2D1a	Upper Boundary Clay	85.4	4.57 ± 0.05 ppb
SK-2D2a	Upper Boundary Clay	113.6	3.04 ± 0.03 ppb

境界粘土層下部、上部で大きな違いが見出せない。 また、サイト SK-4 の粘土層に比べて低いことも分 かった。堆積後の地層の保存状態によりこの程度の 違いは起こりえると考えられるが、今後他の元素の 組成を研究するなどにより情報を読み取る場合には、 サイト SK-4 の試料を用いることが適切である。

(b) トリアス紀-ジュラ紀(T-J)境界試料

本試料はハンガリー共和国 Csövär において採取 されたものである。イリジウム濃度を下に示す。

Sample Name	Description	Weight (mg)	Ir concentration (ppt)		
CS-1B	Boundary layer	111.4	13.8 ± 4.6		
CS-1W	Boundary layer	163.8	10.4 ± 4.8		
CS-2	40 cm below TJB	117.7	48.6 ± 8.9		
CS-3	80 cm below TJB	124.3	0.0		

CS-1 は境界に対応すると考えられる層である。岩 石の色から二種類に分類したが特に差異は見出せな かった。イリジウム濃度が境界層で高くなるとの報 告があったが(Olsen, et al., 2002, Science 296, 1305)、 これとは一致していない。ただし、Olsen らの報告 値でも、140ppt 程度であり、上述の K-T 境界試料の 濃度が数 ppb であったことに比べると濃縮の程度は あったとしても大きくはないはずである。さらに細 かいサンプリング等が必要であるが、この濃度差は 堆積環境の違いを反映している可能性がある。他地 域の境界試料も含め場所による違いに関する議論を 積み重ねれば、絶滅期の環境変動を理解するのに有 用になると考えている。

(c) ペルム紀-トリアス紀(P-T)境界試料

本試料はハンガリー共和国 Bálvány で採取された ものである。イリジウム濃度を下に示す。

Sample Name		Description	Weight (mg)	Ir concentration (ppt)		
BB-1		black limestone	117.9	0.0		
BB-2B		spherule-rich layer	151.5	0.0		
BB-2R		spherule-rich layer	125	24.9 ± 10.0		
BB-3		siltstone-claystone	152.9	19.6 ± 7.4		
BB-4		light-gray limestone	142.5	4.9 ± 3.8		

隕石衝突の可能性を議論している研究者たちは、 球粒ガラスの存在がその証拠のひとつと考えている が、そのような球粒を含む層においてもイリジウム の含有量は低い。隕石衝突とは直接関係のない成因 を考える必要がある。

(4) 今後の方針

イリジウムの分析と並行して、筑波大学において 軽元素(CHONS)安定同位体比分析システムの立ち 上げを行ってきた。この装置は連続フロー型の質量 分析計と呼ばれるものであり、一定流の He フロー の途中に設置した反応管でガスを発生させて、質量 分析計にオンラインで導入する。旧来のオフライン でガスを生成・精製する方法に比べて、高感度の分 析が可能となっている。一方で、連続フロー型の質 量分析計は、旧来の分析法に比べて測定精度が劣る と考えられてきた。システム導入後に精度低下の要 因を特定し、旧来のシステムと同程度の測定精度を 実現している(丸岡、地球化学、印刷中)。今後は微 量元素分析に加えて、同位体比の分析も同じ試料に 対して行っていく。堆積岩の軽元素には生物由来の 物質があり、この成分の分析を通じて、生物に何が 起きて生物大量絶滅に到ったのかを明確にしたい。

今回の研究では全岩の分析を中心に行ったが、生 物に直接関連する物質である有機物や硫化物などを 分離して分析することを考えている。これら生物由 来の物質は生物の絶滅に関連した指標を保持してい る可能性があり、生物との関連の低い他の成分で薄 められた全岩を扱うより適切なのではないかと今回 の研究成果を基に結論するに至った。

特に淡水環境においては硫酸酸性雨による硫化物 濃縮が知られており、このような成因の硫化物に含 まれる微量元素にも取り組みたい。先に述べたよう に硫酸酸性雨は隕石衝突にともなわれるが、大規模 火山活動にも起こるとされている。これは火山ガス として放出される SO₂を起源とするものである。硫 化物中の微量元素比が pH などの指標として扱える 可能性があり、多くの試料を取り扱うことで、大量 絶滅が起きた時代における pH 分布(酸性雨の強度 分布)を得ることができるかもしれない。また、読 める指標は pH だけに限らないので、他の指標に関 しても見出していきたい。これらの議論に関しては、 現世堆積物の分析にも取り組む必要がある。

(5) 成果の公表

現在のところ公表したものはない。

編状炭酸塩堆積物(トゥファ)の層別元素分析

Analysis of element in annually layered terrestrial carbonates (Tufa)

九州大学 アイソトープ総合センター 杉原真司 九州大学 大学院理学府 森長一朗、広瀬篤志

(1) はじめに

縞状炭酸塩堆積物(トゥファ)は、陸域で生成す る炭酸塩堆積物であり、石灰岩地域の湧泉や河川、 湖の溢流部に堤や滝を形成する。多孔質で、藻類・ 植物根などの痕跡をもち、細粒質の炭酸カルシウム がゆるく固結した堆積物である。水の蒸発、脱二酸 化炭素により炭酸カルシウムで過飽和になった水か ら、シアノバクテリア(藍藻類)、緑藻類、蘚苔類に よる光合成によりさらに溶存二酸化炭素が消費され て過飽和が進行し、炭酸カルシウムが沈殿すると考 えられている。そのためトゥファは、年輪のように 縞状に発達する。縞には堆積当時の環境を保持して いる。このため、縞の数を計測することにより、絶 対年代が推定可能であり、その縞に含有する元素分 布を測定すれば、その当時の環境汚染物質等の降下 の影響を知ることができる。今回、福岡県の石灰岩 地区である平尾台で採取したトゥファについて、中 性子放射化分析を適応し、元素分布を測定し、北九 州地区における環境汚染の歴史を解明する。

栗崎らは、同試料を用いて、表流水とのイオン交換反応によって保持している大気汚染の指標となる S04²濃度の測定から、北九州地区における過去の大気汚染の変遷の復元を行うことができた。今回は、 大気汚染物質等の環境情報を抽出するために、各元 素濃度を測定した。

(2) 実験と方法

試料は、福岡県の平尾台で採取した。乾燥後、層 別に分別し分析用試料とした。



図1 トゥファ試料

照射は、JRR-4 気送管(10 秒照射、直後に測定)、 Sパイプ(3時間照射、1週間、1ヶ月冷却後測定) で行った。試料約 30mgをポリエチレン袋、約 20 mgを石英管に封入しそれぞれ照射した。比較標準 は JB-1 を利用し、3時間照射については、K0 法も適 応した。

試料は、新しい部分 (No. 1) から No. 82 まであり、 年縞の計測が確かであれば約 80 年に相当する。

(3) 結果と考察

栗崎らによる、年縞から年代づけされたトゥファの S04⁻濃度の測定結果を図2に示す。



平尾台は、北九州市の南方約 20km にある。北 九州市は、1946年の八幡製鉄稼動により急速に工 業化され環境汚染が発生している。図2からトゥ ファ中の硫酸イオン濃度も同時期から急激に上 昇しているが、60年代からはほぼ均一の濃度をし めし、90年代では低下している。トゥファ表面の 部分(約10年分)は、外観上も異なっている。 しかし、硫酸イオン濃度から大気汚染の影響はこ のようにトゥファ中に観測することができた。

今回、放射化分析で測定した元素は、Al, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, La, Mn, Sc, Sm, Th, Ti, V, Lu, Mg, Na, Se, Yb, Ba, Cs, Ta, U である。全ての元素が、各 試料に検出されたわけではないので、50%以上の試 料で検出された、15 元素について、変動をみた。

まず、Caの分布であるが、トゥファの主成分である炭酸 Caの濃度は、平均して 96% であり、Ca 濃度は約 3.8×10^5 ppm となる。



Ca 濃度は、硫酸イオン濃度の変化と比べて、大き な変化はなく、トゥファ自体の生成条件に大きな変 動はなかったことがわかる。

その他の元素では、表面から 10~12 番目にかけて 大きな変動が見られる元素と、見られない元素に大 きく大別できた。変動が見られる元素の例として、 Al と Fe の濃度分布を図4に示す。



表層 10 番目まで濃度が増加し、その後急激に 減少してその後 70 番目まではほぼ均一、更にそ の後上昇する。同様の変動を示す元素は、Ce, Co, Cr, La, Mn, Sc, Sm, Th, Ti, V, Lu であった。表層の 変化は硫酸イオン濃度でも同様の変化を示し、外 観上も表面は若干色が異なるため、比較的新しい

(10年程度)部分はトゥファに取り込まれる粘土 鉱物等の組成が異なり何らかの環境変動が起こ ったことが考えられる。しかし、この年代に相当 する平尾台におけるイベントについてははっき りしない。更なる検索が必要である。古い部分の 濃度上昇についても、原因はまだわからない。 採取地点は、通常人が出入りする所ではないの で、大気からの降下量の変動か、周辺の開発(植 林等)による小河川への流入の変動影響かが考え られる。

次に濃度の変動があまりない元素は、Mg, Na, Eu, Hf であり、前2元素の濃度変化を図5に示 す。



図4に見られたような変動はない。

定量した元素 (Ca を除く)の平均濃度を計算す ると、多い方から Al(1.2%), Mg(0.4%),Na(0.06%), Fe(0.05%)となり残りは、数十 ppm である。これ らの4元素で変動が異なることから、2種類の粘 土鉱物の組成が異なったのではないかと考えれ る。

さらに、大気汚染物質等の環境情報抽出について は、周辺の環境変動との選別を行う必要があるた め現状では断定できない。

周辺土壌の影響を評価するために、トゥファ生 成場所の上流地点で、土壌コアを2本採取し、2cm ごとに切断し乾燥後、Ge 半導体検出器でガンマ線 を測定した。表面土壌コアにおける¹³⁷Cs と²¹⁰Pb の深度分布を図6、7に示す。



コア1では、表層が少し浸食・撹乱されている
が、コア2では、60年代前半と思われる¹³⁷Csの ピークが残っている。このように明らかに上層約 20cm に大気降下物由来放射性核種の蓄積が見ら れるので、トゥファ生成時にこれらの大気降下物 が取り込まれ保存されていることが確認できた。



²¹⁰Pb 深度分布においても、約 20cm まで徐々に 減少し浸食・撹乱の大きな変化は観測されない。

今回採取した、トゥファ試料について、放射化 分析によって元素分析を行った。硫酸イオン濃度 に観測されたような変動を観測することができ たが、その原因については、大気汚染の影響なの か周辺環境の変動なのかを、明らかにすることは 出来なかった。しかし、元素濃度の分布パターン が異なる元素が存在し、トゥファの生成環境の変 化が見られることがわかり、その原因について更 なる調査が必要である。

大気汚染だけでなく、周辺環境の変動を推察す る手段としては、多元素を分析し総合的に判断す る手法は有意義であり、平尾台の開発の歴史等と 照合して、変動の原因を探ることが可能である。

(4) 参考文献

栗 崎 弘 輔 : Extraction of environmental information from annually layered terrestrial carbonates. 平成 15 年度九州大学大学院理学府修 士論文

畑地における有機性廃棄物に由来する土壌改良資材の施用が各種元素の土壌蓄 積と作物吸収に及ぼす影響

Accumulation of elements in an arable field with soil amendments (organic un-used

resources) and its uptake by cultivated crop

千葉大学:鈴木弘行・熊谷 宏

東京大学:野川憲夫

(1)研究の目的、意義、計画について

平成 14 年~16 年度に実施した原研施設利用 共同研究¹⁾において有機性廃棄物を再利用した土壌 改良資材である下水汚泥コンポストを放射化分析し た結果, Zn, Ag, La 等多数の重金属が含まれている ことが明らかとなった。また,そのような下水汚泥 コンポストを施用した圃場の土壌において Ag が蓄 積していることも明らかになった。しかし,下水汚 泥コンポストの投入量から推定した圃場の土壌の Ag 含有率(分散する土層を 15cm と仮定)は実測値 より低くなるため,その原因を調査する必要がある と考えられた。

このため,平成17年~19年度の原研施設利用共 同研究においては,別年度に採取した土壌試料を用 いて各元素の土壌含有率について再評価を行った。 また,土壌改良資材である下水汚泥コンポストの施 用下で栽培した作物について重金属やその他の様々 な元素の含有率を調べ,化学肥料のみを施用した場 合と比較した。その結果について報告する。

(2) 試料および方法

試験区の概要

千葉大学園芸学部内の圃場にトレンチ(長さ2m, 幅1m,深さ40cm)を掘り,1998年8月に褐色森林 土を充填した。褐色森林土は千葉県暖地園芸研究所 内の畑より採取した。試験区は化学肥料区とオガク ズ汚泥コンポスト区,モミガラ汚泥コンポスト区の 3区を設置した。

化学肥料区は A 社製の化学肥料(N: P₂0₅: K₂0=8:8:5)を1作あたり1.25 t ha⁻¹または1.88t ha⁻¹ 施用した。オガクズ汚泥コンポスト区には B 市にお いてオガクズと下水汚泥を混合し堆肥化したオガク ズ汚泥コンポストと化学肥料区と同量の化学肥料を 施用した。モミガラ汚泥コンポスト区には, C 市に おいてモミガラと下水汚泥を混合し堆肥化したモミ ガラ汚泥コンポストと化学肥料区と同量の化学肥料 を施用した。オガクズ汚泥コンポストとモミガラ汚 泥コンポストはそれぞれ乾物として初回のみ 12t ha⁻¹,以降は各作ごとに 10t ha⁻¹施用した。試験は 1998年10月に開始し 2001年10月までの3年間に コンポストは合計6回施用した。その施用状況と栽 培作物については表1に示した。

2) 土壌試料および作物試料の調整

土壌試料は 2001 年および 2002 年の 5 月に化学 肥料,オガクズ汚泥コンポスト,モミガラ汚泥コン ポストの施用前に,各試験区からランダムに 3 箇所 を選び,それぞれの表層土(0~15cm)を採取した。 採取した土壌は乾燥後粉砕し 0.5mmの篩を通過させ て分析に供試した。栽培作物の分析は 2001 年 5 月に 採取したエンバクと 2001 年 10 月に採取したニンジ ンについて行った。エンバクとニンジンは採取後, 蒸留水を用いて洗浄し土壌粒子等を除去した。水洗 後,エンバクからは穂,ニンジンからは主根の皮や 葉柄基部などの非可食部(以下皮と表記),皮を除い た主根(以下可食部と表記)を分離し,80℃で 48 時間乾燥した。乾燥後,各部分を粉砕し放射化分析 用の試料とした。

3) 中性子放射化分析

各試料と標準試料 (National Institute of Standards and Technology の Peach Leaves SRM1547, China National Analysis Center for Iron and Steel の Stream Sediment NCS DC 73317) の 10~50mg を 秤量し,ポリエチレン製の小袋に封入した。この小 袋はさらに別の小袋に封入し二重にした。二重化し た小袋は照射用のキャプセルに充填した後,日本原 子力研究所東海研究所の原子炉 (JRR-4 または JRR-3M)において放射化した。放射化分析では標準試 料から検出された,Na,Mg,Cl,K,Ca,Sc,Cr,Mn, Fe,Co,Zn,As,Br,Rb,Sr,Zr,Ag,Sb,Cs,Ba, La,Ce,Sm,Eu,Yb,Lu,Ta,Th,Uの29元素を定 量の対象とした。試料の照射条件と測定核種を表 2 に示した。測定はゲルマニウム半導体検出器を用い

JRR-3M (PN-1); JRR-4 (気送管, TパイプA),中性子利用分析・放射化分析

て行い, γ線エネルギーと半減期を基に放射化され た核種の同定を行った。そして,各試料中の放射化 された核種の放射能を標準試料中の放射化された核 種の放射能と比較して定量を行った。

4) 統計処理

統計解析ソフト Statcel²を用いて、土壌と栽
 培作物のデータの分散分析と多重検定
 (Bonferroni/Dunn法)を行った。

(3) 結果および考察

1)下水汚泥コンポストと化学肥料中の元素

オガクズ汚泥コンポスト,モミガラ汚泥コンポ ストおよび化学肥料の分析結果を表3に示した。オ ガクズ汚泥コンポストとモミガラ汚泥コンポストか らは測定の対象とした29元素,化学肥料からはAg を除いた28元素が検出された。

これらの元素の中では Zn について, 土壌に蓄積 しやすい重金属として規制値が示されており, 2001 年に改正された肥料取締法においては 900mg kg⁻¹以 上含む場合に表示の義務付けがなされている。オガ クズ汚泥コンポストとモミガラ汚泥コンポストの Zn 含有率は約 500mg kg⁻¹であり, 化学肥料よりも約 7倍高い値を示した。Zn のように化学肥料と比べて 7倍以上高い含有率を示した元素には, オガクズ汚 泥コンポストにおいて Mn, Fe, Ag, Ba, La, Ce が, モミガラ汚泥コンポストにおいて Mn, Ag, Ba があっ た。これらの元素については、長期にわたる施用で は Zn 同様に土壌への蓄積について慎重に検討する 必要があると思われる。

2) 土壌中の元素

平成 14 年~16 年度の原研施設利用共同研究に おいて 2001 年に採取された土壌においては Ag が検 出されたが、測定に用いた^{110m}Ag について冷却期間 と測定時間を十分に取り 658keV のガンマ線につい て半減期を検証すると共に 885keV, 937keV, 1384keV, 1505 keV のガンマ線の存在についても検証した結果, 土壌試料からは Ag は検出されていないと結論した。 このため、2001 年および 2002 年に採取したオガク ズ汚泥コンポスト区、モミガラ汚泥コンポスト区, 化学肥料区の土壌からは Ag を除いた 28 元素が検出 された(表 4)。

2001 年に採取した土壌ではオガクズ汚泥コンポ スト区の Rb の含有率がモミガラ汚泥コンポスト区 よりも有意に高くなったが、両汚泥コンポスト区と も化学肥料区とは Rb の含有率に有意な違いは認め られなかった。また他の元素の含有率には3つの試 験区の土壌間で有意差は認められなかった。

一方2002年に採取した土壌ではオガクズ汚泥コ

ンポスト区において Zn, Sb, Ba, La, Ce, の含有率 が化学肥料区よりも有意に高くなり, La と Ce の含 有率についてはモミガラ汚泥コンポスト区とも有意 差が認められた。モミガラ汚泥コンポスト区におい ては Zn と As の含有率が化学肥料区やオガクズ汚泥 コンポスト区よりも有意に高くなった。

化学肥料区と有意差が認められた汚泥コンポス ト区の元素について,汚泥コンポスト区と化学肥料 区との差を元素の増加分(実測値)として理論値(3) 年間の下水汚泥コンポストの施用に伴って投入され た元素が土層 15cm までに分散した場合の化学肥料 区との差)と比較した場合(表3)と比較した場合, 実測値の Zn, As, Sb, Ba, La, Ce の含有率の増加分 は理論値の 88%, 63%, 55%, 107%, 65%, 52% に相当した。このため、これらの元素については投 入された元素量の 50%以上が土層 15cm までに存在 すると考えられた。しかし、これらの元素を 2001 年と 2002 年の含有率で比較すると、Zn のように投 入量としては 2002 年の方が多いにもかかわらず 2001年の方が高い傾向を示している場合もある。こ のような元素含有率の年次変動は作付け条件等の影 響があるのかもしれない。このため、土壌における 元素の蓄積を正確に把握するためには多年度にわた る年次変動についてデータを集める必要がある。

本研究の結果から、オガクズ汚泥コンポストや モミガラ汚泥コンポストを褐色森林土に3年間投入 した限りにおいては、Zn,As,Sb,Ba,La,Ceは土 壌に蓄積しやすい性質があると考えられた。また下 水汚泥コンポストと化学肥料中の元素の測定からは Mn,Fe,Ag,についても土壌への蓄積を慎重に検討 する必要があると思われたが2001年と2002年の土 壌中の元素含有率には3つの試験区間で有意差が認 められなかったことについても、年次変動の影響が あるのかも知れない。

3) 栽培作物中の元素

栽培作物であるエンバクの穂とニンジンの可食 部および皮の分析結果を表5に示した。

エンバクの穂からは Na, Mg, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Rb の 13 元素が検出された。 オガクズ汚泥コンポスト区では Cl と Zn について, モミガラ汚泥コンポスト区では Zn と Br について化 学肥料区よりも元素含有率が有意に高くなった。コ ンポストの投入によって含有率が化学肥料を投入し た場合よりも高くなった。Cl については環境中に広 く分布すること, Br については米, 麦, 雑穀の残留 基準値(50~180mg kg⁻¹)³⁾を下回っていることから, 人体に対する安全性には問題がないと考えられる。 Zn については, 食品の微量元素含量表⁴⁾によれば,

標準的なエンバクの玄穀の Zn 含有量は新鮮重 100g あたり 1.9mg であり, 乾物当たりに換算すれば 21mg kg⁻¹に相当する。本実験におけるエンバクの穂の Zn 含有率は, 化学肥料区 (Zn 23.5 mg kg⁻¹) において 標準レベルを若干上回っていた。また、オガクズ汚 泥コンポスト区とモミガラ汚泥コンポスト区の Zn 含有率は標準レベルのほぼ2倍に相当した。国民栄 養調査による成人男女のその他の穀類の1日摂取量 (0.294g)⁵⁾と食品の微量元素含量表⁴⁾にある水分量 を基にオガクズ汚泥コンポスト区のエンバクの穂を 0.294g 喫食した場合の Zn 量を算出した場合, その 値は 9.32µg となり、日本人の Zn の 1 日摂取量 (8.67mg)に占める割合は約0.1%と少なかった(表 6)⁶⁾。また, ラットに対する塩化亜鉛の LD₅₀ は 350 mg kg⁻¹であることからも、3年間のオガクズ汚泥コンポ ストやモミガラ汚泥コンポストの施用によってエン バクの穂の Zn 含有率が化学肥料施用時よりも高く なったとしても食品として安全性には問題のない水 準にあると考えられた。

一方, ニンジンの場合, 皮からは Na, Mg, C1, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Sm, Eu, Yb, Lu が検出された。オガクズ汚泥コ ンポスト区>化学肥料区の関係が認められた元素は Mg, Sc, Mn, Zn, Br, Ba, La の7元素であり,モミ ガラ汚泥コンポスト区>化学肥料区の関係は Mg, Mn, Br の3元素に認められた。可食部についてはNa, Mg, C1, K, Ca, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Rb, Sr, Cs, Ba の14元素が検出された。Zn と Mn についてはオガク ズ汚泥コンポスト区≒モミガラ汚泥コンポスト区> 化学肥料区の関係が, Fe と Co にはオガクズ汚泥コ ンポスト区>化学肥料区の関係が, C1 と Br にはモ ミガラ汚泥コンポスト区>化学肥料区の関係が認め られた。

多くの元素の含有率が可食部よりも皮において 高い値を示したことから、コンポストを投入した土 壌で栽培したニンジンからの不要な元素の人体への 流入を軽減するためには皮やへた等の非可食部の除 去が有効であると考えられた。食品の微量元素含量 表⁴⁾によれば、ニンジンのZnとMnの含有量は新鮮 重 100g あたり 170 μ g であり、乾物当たりでは 20mg kg⁻¹に相当する。この値を標準的なニンジンの値と した場合、本実験におけるニンジンの可食部のZn とMnの含有率は、化学肥料区(Zn 28.8 mg kg⁻¹, Mn 12.7 mg kg⁻¹)においてZn は標準レベルを既に 上回っているが、Mn は標準レベルを下回っていた。 オガクズ汚泥コンポスト区とモミガラ汚泥コンポス ト区のニンジンの可食部のZn とMnの含有率は標準 レベルの2倍以内であった。Fe の場合、食品標準成

分表⁷⁾から求めた乾物あたりの含有率は約83 mg kg⁻¹ であったので、本実験におけるニンジンの可食部の 含有率は、いずれの区も標準レベルを下回っていた。 Coについては微量元素含量表⁴⁾から求めた乾物当た りの含有率が Omg kg⁻¹であるため、本実験における Co含有率(化学肥料区 0.03 mg kg⁻¹)は標準的なニ ンジンよりも高いと考えられた。国民栄養調査によ る成人男女のニンジンの1日摂取量(24.2g)⁵⁾と食 品の微量元素含量表 4)にある水分量を基にオガクズ 汚泥コンポスト区のニンジンの可食部を 24.2g 喫食 した場合の Zn, Mn, Fe, Co 量を算出した場合, その 値はそれぞれ 69.6 μ g, 81.6 μ g, 65.7 μ g, 0.2 μ g となった(表 6)。これらの値の日本人の Zn と Mn の 1日摂取量⁶⁾,旧厚生省の定めたFeの1日所要量⁸⁾, 香川県における人のCoの1日摂取量⁶に占める割合 ではZnで約0.8%, Mnで約2.2%, Feで約0.5~0.7%, Co で約4.2%となり Mn や Co については Zn や Fe よ りも1日摂取量⁶⁾に占める割合がやや高い傾向が認 められた。しかし、ラットに対する塩化亜鉛、塩化 マンガン,塩化第一鉄,塩化コバルトのLD50は350 mg kg⁻¹, 250mg kg⁻¹, 984 mg kg⁻¹, 766 mg kg⁻¹ である ことから、本研究においてはオガクズ汚泥コンポス トやモミガラ汚泥コンポストを3年程度施用すれば ニンジンの可食部の Zn, Mn, Fe, Coの含有率が化学 肥料区よりも高くなることがあっても、安全性の点 では問題のない水準であると考えられた。また、モ ミガラコンポスト区のニンジン可食部の C1 と Br の 含有率についても, エンバクの穂の場合と同様な理 由で、人体に対する安全性では問題がないレベルと 考えられた。

以上をまとめると、オガクズ汚泥コンポス トやモミガラ汚泥コンポストを3年間施用する ことによって、栽培作物のMnやZn等の元素の 含有率が化学肥料を施用した場合よりも高く なることが明らかになった。しかし、食品とな るエンバクの穂やニンジンの可食部では、汚泥 コンポストの施用によって元素の含有率が増 加しても、安全性の点では問題がない水準であ ると考えられた。

要約

褐色森林土の畑圃場に2種類の下水汚泥コンポ スト(オガクズ汚泥コンポストとモミガラ汚泥コン ポスト)を3年間施用し,土壌と栽培作物(エンバク とニンジン)に含まれる様々な元素の量を化学肥料 のみを施用した場合と比較した。

オガクズ汚泥コンポストには Mn, Fe, Zn, Ag, Ba, La, Ce が, モミガラ汚泥コンポストには Mn, Zn,

Ag, Ba が化学肥料と比べて7倍以上高い含有率で含 まれていた。オガクズ汚泥コンポスト区,モミガラ 汚泥コンポスト区,化学肥料区の土壌の各元素の含 有率を比較した結果,オガクズ汚泥コンポストやモ ミガラ汚泥コンポストを褐色森林土に3年間投入し た限りにおいては,Zn,As,Sb,Ba,La,Ceが土壌 に蓄積しやすい可能性があると考えられた。

エンバクの穂についてはオガクズ汚泥コンポス トの施用によって Mg, Cl, Ca, Zn の含有率が, モミ ガラ汚泥コンポストの施用によって Mg, Ca, Zn, Br の含有率が化学肥料のみを施用した場合よりも有意 に高くなった。また, ニンジンの可食部については オガクズ汚泥コンポストの施用によって Mn, Fe, Zn, Co, Br の含有率が, モミガラ汚泥コンポストの施用 によって Cl, Mn, Zn, Br の含有率が化学肥料のみを 施用した場合よりも有意に高くなった。

下水汚泥コンポスト施用した場合のエンバクの 穂やニンジン可食部の Mn, Fe, Zn, Co の含有率につ いて安全性を検討した結果,1 日摂取量に対する量 やラットによる LD₅₀の点から食品としての安全性に 問題はない水準であると考えられた。

(4) 今後の方針

2001年と2002年の土壌の元素含有率を比較する と、Znのように投入量としては2002年の方が多い にもかかわらず2001年の方が高い傾向を示してい る場合もある。このため、土壌における元素の蓄積 を正確に把握するためには多年度にわたる年次変動 についてデータを集める必要がある。

(5) 引用文献

- 鈴木弘行・村松雅子・鈴木悠一・荻山慎一・熊谷 宏・野川憲夫:アーバスキュラー菌根を形成 した植物の微量元素分析と植物保護技術とし てのアーバスキュラー菌根菌の利用可能性の 検討.,原研施設利用共同研究成果報告書,44, 49-58 (2006)
- 2) 柳井久江: 4Step エクセル統計, p. 110~162, オーエムエス出版,所沢(1998)
- 3) 農薬残留分析法研究班:最新農薬の残留分析法,
 p. 423~424,中央法規出版,東京(1995)
- 4)鈴木泰夫編:食品の微量元素含量表,第一出版, 東京(1993)
- 5) 吉池信男:残留農薬の暴露量試算のための食品摂 取量基準データの検討-1995~1997 年国民栄 養調査,食品衛生研究,50,7~27(2000)
- 6)西岡千鶴・吉田明美・藤田久雄・毛利孝明・塚本 武・黒田弘之:香川県における日常食品中の

無機元素の摂取量について(第2報),香川県環境保健研究センター所報,1,91~100(2002)7)科学技術庁資源調査会編:四訂日本食品標準成分

表, p. 216~217, 大蔵省印刷局, 東京(1982)

8) 毛利孝明・西岡千鶴・石川英樹・黒田弘之:香川 県における日常食品中の金属の一日摂取量に ついて,香川県衛生研究所報,14,71~78(1985)

(6) 成果の公表

(論文)

- Suzuki, H., Suzuki, Y., Kumagai, H., Nogawa, N., Kawate, M., Sawahata, H., Sakamoto, K. and Inubushi, K.: Influence of sewage sludge compost applications on uptake of element by cultivated crops in a brown forest soil measurement by the neutron activation analysis-., Radioisotopes, 55, 135-145 (2006)
- Ogiyama, S., Sakamoto, K., Suzuki, H., Ushio, S., Anzai, T. and Inubushi, K.: Measurement of concentrations of trace metals in arable soils with animal manure application using instrumental neutron activation analysis and the concentrated acid digestion method., Soil Science and Plant Nutrition, **52**, 114-121 (2006)

		ţ	施用量(t ha ⁻¹)		
栽培回数	施用および播種年月	オガクズ汚泥コンポスト	区およびモミ	化学肥料区	- 栽培作物
		ガラ汚泥コンポスト区			_
		オガクズ汚泥コンポスト			-
		または			
		モミガラ汚泥コンポスト	化学肥料	化学肥料	
1	1998.11	12	1.25	1.25	エンバク
2	1999.6	10	1.25	1.25	大豆
3	1999.11	10	1.25	1.25	エンバク
4	2000.6	10	1.88	1.88	ニンジン
5	2000.10	10	1.25	1.25	エンバク
6	2001.6	10	1.88	1.88	ニンジン
7	2002.5	0	0	0	アルファルファ
8	2003.5	0	0	0	サツマイモ
9	$(2004 \sim 2005)$	0	0	0	無作付

表1 各試験区への下水汚泥コンポストおよび化学肥料の施用量と栽培作物

表2 照射条件および測定核種

		877 A L a L 897	M Last DD	What when 25 he shall	Vind the sector (Vind the U.L. Sec.)
照射原子炉 (設備)	最大熱甲性子束	熊射時間	冷却時間	測定試料	測定元素(測定核種)
	(m ⁻² • s ⁻¹)				
JRR-4 (気送管)	3. 2×10 ¹⁷	10秒	3~5分	土壌,各汚泥コンポスト.化学肥料	C1(³⁸ C1), Ca(^e Ca), Mg(²⁷ Mg), Mn(⁵⁶ Mn)
		20秒	1~3分	エンバク、ニンジン	
JRR-4 (TパイプA)	5. 3×10 ¹⁷	10分	1週間	全試料	Na(²⁴ Na), K(⁴² K), Sc(⁶ Sc), Cr ⁵ (Cr),
またはJRR-3M (PN-1)	5. 2×10 ¹⁷	10分	1週間		$ \begin{array}{l} {\rm Fe}\left({}^{39}{\rm Fe}\right), \; {\rm Co} {}^{60}{\rm Co}\right), \; {\rm Zn} {}^{65}{\rm Zn}\right), \; {\rm As} {}^{76}{\rm As}\right), \\ {\rm Br} {}^{67}{\rm Br}\right), \; {\rm Rb} {}^{76}{\rm Rb}\right), \; {\rm Sr} {}^{67}{\rm Sr}\right), \; {\rm Zp}^{37}{\rm (Zr}), \\ {\rm Ag} ({}^{1108}{\rm ~Ag}), \; {\rm Sb} {}^{127}{\rm Sb}\right), \; {\rm Cs} {}^{34}{\rm (Ss)}, \; {\rm Ba} ({}^{311}{\rm Ba}), \\ {\rm La} {}^{(440}{\rm La}), \; {\rm Ce} {}^{441}{\rm Ce}\right), \; {\rm Sm} {}^{133}{\rm Sm}\right), \; {\rm Eu} {}^{132}{\rm Eu}, \\ {\rm Yb} ({}^{135}{\rm Yb}), \; {\rm Lu} {}^{(77}{\rm Lu}), \; {\rm Ta} {}^{82}{\rm Ta}, \; {\rm Th} {}^{53}{\rm Pa}, \\ {\rm U} ({}^{230}{\rm Np}\right) \end{array}$
JRR-4 (TパイプA) またはJRR-3M (PN-1)	5. 3×10 ¹⁷ 5. 2×10 ¹⁷	10分 10分	2~6ヶ月 2~6ヶ月	全試料	Ag (¹¹⁰ⁿ Ag)

表3 下水汚泥コンポストおよび化学肥料中の元素含有量と下水汚泥コンポストに由来する元素の理論増加量

	下水汚泥コンポストおよび化学肥料		≥肥料	下水汚泥コンポストに由来する		
元素		(mg kg $^{-1}$ D.W.)		元素の理論増加量	¹⁾ (mg kg ⁻¹ D.W.)	
	オガクズ汚泥	モミガラ汚泥	化学肥料	オガクズ汚泥	モミガラ汚泥	
	コンポスト	コンポスト		コンポスト区	コンポスト区	
Na	143	188	132	5.91	7.77	
Mg	6.93 \times 10 ³	9.07 \times 10 ³	3. 54×10^{-3}	286	375	
C1	841	947	23.0 \times 10 ³	34.8	39.1	
К	2.54 \times 10 ³	946	74.6 \times 10 ³	105	39.1	
Ca	20.6 \times 10 ³	6.04 \times 10 ³	78.7 \times 10 ³	851	250	
Sc	1.18	1.86	0.85	0.05	0.08	
Cr	28.0	16.1	9.1	1.16	0.67	
Mn	1.63×10^{-3}	1.46 \times 10 3	232	67.4	60.4	
Fe	11.7 \times 10 ³	31.6 \times 10 ³	3. 06×10^{-3}	484	1306	
Со	4.98	3.14	1.20	0.21	0.13	
Zn	516	527	74	21.3	21.8	
As	6.21	15.1	7.04	0.26	0.62	
Br	32.7	22.4	86.6	1.35	0.93	
Rb	4.50	6.67	10.6	0.19	0.28	
Sr	183	92.7	148	7.56	3.83	
Zr	29.2	47.5	53.6	1.21	1.96	
Ag	6.4	36.1	< 0.1	0.26	1.49	
Sb	1.29	1.50	1.06	0.05	0.06	
Cs	0.48	0.49	0.55	0.02	0.02	
Ba	1.25 \times 10 ³	754	107	51.7	31.2	
La	183	3.3	18.4	7.56	0.14	
Ce	228	4.0	18.2	9.42	0.17	
Sm	4.25	0.51	3.13	0.18	0.02	
Eu	0.62	0.10	0.60	0.03	0.004	
Yb	0.38	0.29	0.91	0.02	0.12	
Lu	0.05	0.06	0.16	0.002	0.002	
Та	0.23	0.10	0.07	0.01	0.004	
Th	1.39	0.64	0.98	0.06	0.03	
U	0.46	0.50	3.69	0.02	0.02	

1) 施用した下水汚泥コンポスト中の元素が全て作土層 (0~15cm) に留まった場合に、土壌密度を 1kg m ⁻³と仮定して算出した.

表4	2001年と2002年に採取した各試験区における土壌中の各種元素含有率	*)

兀糸	武职区	2001		2002			試験区	2001		2002
Na	オガクズ汚泥コンポスト区	$10.6 \times 10^3 \pm 1.2 \times 10^3$	а	$7.84{\times}10^3\pm0.13{\times}10^3$	а	Zr	オガクズ汚泥コンポスト区	99.3 ± 32.3	а	76.3 ± 24.9
	モミガラ汚泥コンポスト区	$11.1\!\times\!10^{3}\pm0.5\!\times\!10^{3}$	а	$7.82{\times}10^3\pm0.20{\times}10^3$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	104 ± 25	а	89.0 ± 3.7
	化学肥料区	$11.5\!\times\!10^{3}\pm0.7\!\times\!10^{3}$	а	$8.02{\times}10^3\pm0.46{\times}10^3$	а		化学肥料区	$112\ \pm 4$	а	$88.8\ \pm\ 4.1$
Mg	オガクズ汚泥コンポスト区	$29.3{\times}10^{3}\pm6.3{\times}10^{3}$	а	$27.0 \times 10^3 \pm 4.3 \times 10^3$	а	Ag	オガクズ汚泥コンポスト区	ND		ND
	モミガラ汚泥コンポスト区	$32.4\!\times\!10^{3}\pm9.6\!\times\!10^{3}$	а	$31.8{\times}10^3\pm8.8{\times}10^3$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	ND		ND
	化学肥料区	$26.1{\times}10^{3}\pm6.0{\times}10^{3}$	а	$33.4{\times}10^3\pm8.8{\times}10^3$	а		化学肥料区	ND		ND
C1	オガクズ汚泥コンポスト区	320 ± 151	а	$459\ \pm\ 298$	а	Sb	オガクズ汚泥コンポスト区	0.34 ± 0.04	а	0.43 ± 0.02
	モミガラ汚泥コンポスト区	482 ± 167	а	329 ± 139	а		モミガラ汚泥コンポスト区	$0.37\ \pm\ 0.08$	а	$0.\;41\;\pm0.\;00$
	化学肥料区	519 ± 206	а	335 ± 122	а		化学肥料区	0.30 ± 0.08	а	0.34 ± 0.04
K	オガクズ汚泥コンポスト区	$8.94{\times}10^{3}\pm1.16{\times}10^{3}$	а	$8.87{\times}10^3\pm0.31{\times}10^3$	а	Cs	オガクズ汚泥コンポスト区	3.58 ± 0.43	а	3.36 ± 0.11
	モミガラ汚泥コンポスト区	$9.84\!\times\!10^{3}\pm0.87\!\times\!10^{3}$	а	$8.76{\times}10^{3}\pm0.67{\times}10^{3}$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	3.65 ± 0.22	а	3.25 ± 0.24
	化学肥料区	$10.3{\times}10^{3}\pm1.8{\times}10^{3}$	а	$9.23 \times 10^3 \pm 0.50 \times 10^3$	а		化学肥料区	3.72 ± 0.42	а	3.59 ± 0.15
Ca	オガクズ汚泥コンポスト区	$13.6 \times 10^3 \pm 2.8 \times 10^3$	а	$19.6{\times}10^{3}\pm3.0{\times}10^{3}$	а	Ba	オガクズ汚泥コンポスト区	386 ± 67	а	$373\ \pm\ 9$
	モミガラ汚泥コンポスト区	$16.1\!\times\!10^{3}\pm2.5\!\times\!10^{3}$	а	$10.5{\times}10^{3}\pm2.1{\times}10^{3}$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	377 ± 35	а	362 ± 18
	化学肥料区	$16.7\!\times\!10^{3}\pm2.8\!\times\!10^{3}$	а	$14.8{\times}10^{3}\pm5.4{\times}10^{3}$	а		化学肥料区	334 ± 22	а	$325\ \pm\ 9$
Sc	オガクズ汚泥コンポスト区	33.9 ± 0.1	а	29.1 ± 0.1	а	La	オガクズ汚泥コンポスト区	19.9 ± 2.9	а	24.7 ± 1.2
	モミガラ汚泥コンポスト区	33.5 ± 0.8	а	29.5 ± 0.4	а		モミガラ汚泥コンポスト区	16.2 ± 0.6	а	15.0 ± 0.3
	化学肥料区	34.1 ± 1.4	а	29.5 ± 0.6	а		化学肥料区	14.9 ± 2.0	а	$13.0\ \pm\ 0.4$
Cr	オガクズ汚泥コンポスト区	48.5 ± 4.4	а	50.0 ± 4.0	а	Ce	オガクズ汚泥コンポスト区	31.3 ± 5.0	а	39.5 ± 2.5
	モミガラ汚泥コンポスト区	55.6 ± 12.2	а	53.4 ± 0.8	а		モミガラ汚泥コンポスト区	24.1 \pm 1.2	а	25.2 ± 0.4
	化学肥料区	56.1 \pm 2.7	а	$90.5\ \pm\ 61.2$	а		化学肥料区	24.2 ± 1.1	а	$21.6\ \pm\ 0.4$
Mn	オガクズ汚泥コンポスト区	$1.12 \times 10^3 \pm 0.10 \times 10^3$	а	$1.25 \times 10^3 \pm 0.30 \times 10^3$	а	Sm	オガクズ汚泥コンポスト区	3.78 ± 0.20	а	3.69 ± 0.27
	モミガラ汚泥コンポスト区	$1.15\!\times\!10^{3}\pm0.17\!\times\!10^{3}$	а	$1.04{\times}10^{3}\pm0.14{\times}10^{3}$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	3.53 ± 0.09	а	3.34 ± 0.12
	化学肥料区	$1.\ 10\!\times\!10^{3}\ \pm\ 0.\ 10\!\times\!10^{3}$	а	$1.19{\times}10^{3}\pm0.18{\times}10^{3}$	а		化学肥料区	$3.66\ \pm\ 0.11$	а	$3.26\ \pm\ 0.07$
Fe	オガクズ汚泥コンポスト区	$65.7\!\times\!10^{3}\pm2.6\!\times\!10^{3}$	а	$60.8{\times}10^3\pm0.7{\times}10^3$	а	Eu	オガクズ汚泥コンポスト区	1.08 ± 0.01	а	1.11 ± 0.05
	モミガラ汚泥コンポスト区	$64.5\!\times\!10^3\pm0.8\!\times\!10^3$	а	$63.6{\times}10^{3}\pm1.5{\times}10^{3}$	а		モミガラ汚泥コンポスト区	1.07 ± 0.04	а	1.04 ± 0.03
	化学肥料区	$66.4{\times}10^{3}\pm1.9{\times}10^{3}$	а	$62.5{\times}10^{3}\pm0.6{\times}10^{3}$	а		化学肥料区	$1.08\ \pm\ 0.06$	а	$1.04\ \pm\ 0.03$
Со	オガクズ汚泥コンポスト区	22.1 ± 1.7	а	19.4 ± 0.2	а	Yb	オガクズ汚泥コンポスト区	2.31 ± 0.26	а	2.43 ± 0.08
	モミガラ汚泥コンポスト区	20.5 ± 0.5	а	20.4 ± 0.9	а		モミガラ汚泥コンポスト区	2.23 ± 0.27	а	2.44 ± 0.05
	化学肥料区	$24.0\ \pm\ 0.9$	а	19.4 ± 0.5	а		化学肥料区	$2.38~\pm~0.28$	а	$2.35~\pm~0.06$
Zn	オガクズ汚泥コンポスト区	177 ± 11	а	142 ± 4	b	Lu	オガクズ汚泥コンポスト区	0.44 ± 0.05	а	0.47 ± 0.02
	モミガラ汚泥コンポスト区	169 ± 4	а	142 ± 1	b		モミガラ汚泥コンポスト区	0.45 ± 0.02	а	0.51 ± 0.02
	化学肥料区	155 ± 11	а	118 ± 1	а		化学肥料区	$0.42\ \pm\ 0.02$	а	$0.\;47\;\pm0.\;02$
As	オガクズ汚泥コンポスト区	5.26 ± 0.48	а	5.19 ± 0.20	а	Та	オガクズ汚泥コンポスト区	0.29 ± 0.07	а	0.32 ± 0.01
	モミガラ汚泥コンポスト区	5.39 ± 0.53	а	6.18 ± 0.27	b		モミガラ汚泥コンポスト区	0.31 ± 0.02	а	0.30 ± 0.01
	化学肥料区	$5.13\ \pm\ 0.33$	а	5.21 ± 0.25	а		化学肥料区	$0.\ 30\ \pm\ 0.\ 05$	а	$0.\ 29\ \pm\ 0.\ 02$
Br	オガクズ汚泥コンポスト区	9.22 ± 0.28	а	9.88 ± 0.12	а	Th	オガクズ汚泥コンポスト区	4.68 ± 0.51	а	4.53 ± 0.94
	モミガラ汚泥コンポスト区	8.97 ± 0.78	a	9.81 ± 0.31	- a		モミガラ汚泥コンポスト区	4.24 ± 0.13	a	3.94 ± 0.14
	化学肥料区	9.25 ± 0.35	а	9.59 ± 0.45	a		化学肥料区	4.42 ± 0.18	а	3.65 ± 0.26
Rb	オガクズ汚泥コンポストマ	59.9 ± 15	h	40.2 ± 0.6	a	П	オガクズ汚泥コンポストマ	1.18 ± 0.34	а	1.35 ± 0.16
	イメノハロローイ小ハド区	30.0 ± 2.3	a	40 8 + 2 1	a	U	イメノンロローイ小へ下陸	1.10 ± 0.04 1.06 ± 0.14	a	1.00 ± 0.10 1.18 ± 0.12
	化学肥料区	34.5 ± 0.5	ab	38.5 ± 1.4	a		化学肥料区	1.03 ± 0.14 1.13 ± 0.18	а	1.25 ± 0.11 1.25 ± 0.11
	ふみをふぼるとなって	130 + 53	9	154 + 6	0					
Sr	A CLUCK A CHAINE I THE THE PROPERTY									
Sr	イルシへ内ルコンホスト区	139 ± 33 128 ± 47	a	134 ± 0 113 ± 34	a					

*) 表中の値は平均値と標準偏差 (n=3)., また表中の英文字はBonferroni/Dunn法による統計処理結果を示す(同一英文字はp<0.05で同一年度の試験区間で有意差がないことを示す),ND:検出限界以下.

表5 各試験区において栽培したエンバクの穂およびニンジンの可食部と皮の各種元素含有率**

			エンバクの穂						ニンジンの可食部	5					ニンジンの皮			_
元素			(ng kg ⁻¹ D. W.)						(mg kg ⁻¹ D. W.)						(ng kg ⁻¹ D.W.)			
	オガクズ汚泥コンポスト回	K	モミガラ汚泥コンポスト区		化学肥料区		オガクズ汚泥コンポス	下区	モミガラ汚泥コンポスト	区	化学肥料区		オガクズ汚泥コンポスト区		モミガラ汚泥コンポスト	X	化学肥料区	
Na	30.4 ± 1.3	а	76.2 ± 16.3 a		40.0 ± 11.5	а	401 ± 14	а	348 ± 22	а	420 ± 66	а	338 ± 27	ab	244 ± 28	а	402 ± 49	ь
Mg	$1.64 \times 10^{-3} \pm 0.10 \times 10^{-3}$	а	2.42×10 ³ ± 1.69×10 ³ a	6	$6.49 \times 10^{\circ} \pm 1.71 \times 10^{\circ}$	² a	$1.82 \times 10^{-1} \pm 0.69 \times 10^{-1}$	D° a	$1.19 \times 10^{-1} \pm 0.03 \times 10^{-1}$	за	$1.23 \times 10^{-1} \pm 0.22 \times 10^{-1}$	за	2.65×10 ³ ± 0.27×10 ³	ь	$2.67 \times 10^{-3} \pm 0.30 \times 10^{-3}$	ь	$1.87 \times 10^{-3} \pm 0.05 \times 10^{-3}$	а
C1	$2.33 \times 10^{-3} \pm 0.19 \times 10^{-3}$	ь	$1.74 \times 10^{-3} \pm 0.05 \times 10^{-3}$ a	1	$1.68 \times 10^{-1} \pm 0.10 \times 10^{-1}$	за	$3.13 \times 10^{-1} \pm 0.07 \times 10^{-1}$) a	$4.79 \times 10^{-1} \pm 0.20 \times 10^{-1}$	Ъ	$3.55 \times 10^{-3} \pm 0.53 \times 10^{-3}$	за	$4.89 \times 10^{3} \pm 0.25 \times 10^{3}$	а	5. $43 \times 10^{-1} \pm 0.26 \times 10^{-1}$	а	$4.55 \times 10^{-3} \pm 0.39 \times 10^{-3}$	а
K	$9.35 \times 10^{-3} \pm 1.21 \times 10^{-3}$	а	$6.97 \times 10^{-3} \pm 1.82 \times 10^{-3}$ a	1	$11.4 \times 10^{-1} \pm 1.6 \times 10^{-1}$	а	$27.9 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$	а	$31.6 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-3}$	а	$25.3 \times 10^{3} \pm 4.1 \times 10^{3}$	а	$38.1 \times 10^{3} \pm 1.5 \times 10^{3}$	а	$44.8 \times 10^{-3} \pm 2.1 \times 10^{-3}$	ab	$48.3 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-3}$	ь
Ca	$2.54 \times 10^{-3} \pm 0.26 \times 10^{-3}$	а	2.22×10 ³ ± 0.26×10 ³ a	1	$1.97 \times 10^{-1} \pm 0.36 \times 10^{-1}$	за	$2.80 \times 10^{-1} \pm 0.11 \times 10^{-1}$) a	$3.17 \times 10^{-1} \pm 0.22 \times 10^{-1}$	за	$2.74 \times 10^{-1} \pm 0.49 \times 10^{-1}$	за	$6.84 \times 10^{3} \pm 0.17 \times 10^{3}$	а	$5.72 \times 10^{-1} \pm 0.51 \times 10^{-1}$	a	6.53×10 ³ ± 0.84×10 ³	а
Sc	0.0041 ± 0.0002	а	0.0050 ± 0.0002 a		0.0287 ± 0.0006	ь	ND		ND		ND		0.181 ± 0.004	ь	0.164 ± 0.020	ab	0.134 ± 0.002	а
Cr	10.9 ± 3.3	а	5.48 ± 0.43 a		8.81 ± 0.21	а	ND		ND		ND		0.839 ± 0.214	а	0.721 ± 0.105	а	0.470 ± 0.033	а
Mn	132 ± 10	а	132 ± 8 a		118 ± 9	а	39.6 ± 0.6	ь	37.2 ± 2.8	ь	12.7 ± 1.8	а	80.2 ± 1.6	с	59.4 ± 3.8	ь	29.4 ± 2.8	а
Fe	88.3 ± 16.4	а	60.1 ± 10.7 a		125 ± 1	ь	31.9 ± 3.1	ь	24.2 ± 1.5	а	24.6 ± 1.2	а	310 ± 2	а	271 ± 24	а	236 ± 39	а
Co	0.16 ± 0.04	ь	0.08 ± 0.01 a		0.10 ± 0.01	ab	0.102 ± 0.033	ь	0.0620 ± 0.019	ab	0.0280 ± 0.0020	а	0.326 ± 0.108	а	0.265 ± 0.090	а	0.136 ± 0.008	а
Zn	35.4 ± 2.4	с	28.6 ± 0.8 b		23.5 ± 0.7	а	33.8 ± 0.8	ь	32.4 ± 1.4	ь	28.8 ± 0.6	а	43.3 ± 0.4	ь	37.2 ± 1.8	а	35.3 ± 1.3	а
As	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Br	1.73 ± 0.15	а	2.36 ± 0.12 b		1.57 ± 0.14	а	4.23 ± 0.19	а	6.21 ± 0.11	ь	4.71 ± 0.23	а	8,66 ± 0,19	ь	10.7 ± 0.1	с	7.10 ± 0.32	а
Rb	15.4 ± 0.3	ь	10.1 ± 0.8 a		14.8 ± 0.5	ь	19.4 ± 1.3	ь	16.3 ± 0.1	а	20.8 ± 0.3	ь	31.0 ± 0.4	ab	28.3 ± 1.4	а	32.2 ± 0.9	ь
Sr	ND		ND		ND		20.5 ± 2.6	а	19.7 ± 1.2	а	19.6 ± 1.5	а	77.3 ± 7.2	Ь	49.1 ± 3.7	а	64.2 ± 2.6	ab
Zr	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Ag	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Sb	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cs	ND		ND		ND		0.033 ± 0.003	а	0.031 ± 0.001	а	0.046 ± 0.004	а	0.080 ± 0.007	а	0.063 ± 0.007	а	0.080 ± 0.014	а
Ba	ND		ND		ND		17.2 ± 1.3	ь	10.1 ± 1.3	а	13.4 ± 0.9	ab	36.6 ± 0.9	Ь	17.2 ± 3.4	а	19.8 ± 0.9	а
La	ND		ND		ND		ND		ND		ND		0.200 ± 0.010	Ь	0.145 ± 0.013	а	0.146 ± 0.019	а
Ce	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Sm	ND		ND		ND		ND		ND		ND		0.046 ± 0.003	а	0.040 ± 0.005	а	0.053 ± 0.008	а
Eu	ND		ND		ND		ND		ND		ND		0.021 ± 0.010	а	0.009 ± 0.008	а	0.015 ± 0.002	а
Yb	ND		ND		ND		ND		ND		ND		0.033 ± 0.007	а	0.027 ± 0.006	а	0.030 ± 0.002	а
Lu	ND		ND		ND		ND		ND		ND		0.007 ± 0.000	а	0.004 ± 0.003	а	0.010 ± 0.003	а
Ta	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Th	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
U	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
a) 表中	の値は平均値と標準偏差(ni	=3).,	また表中の英文字はBonferr	oni/D	Dunn法による統計処理総	5果を示す	- (同一英文字はp<0.05で	<u>試験</u> 区	間で有意差がないことを示	-j), 1	ND: 検出限界以下.							

表6 Zn, Mn, Fe, Coの1日摂取量とオガクズ汚泥コンポスト区のエンバクの穂 およびニンジンの可食部からの推定摂取量

元素	1日摂取量)	本実験のエンバクを 0.236g喫食した場合の	本実験のニンジンを 24.2g喫食した場合の
		谷兀糸の1日孫取里	谷兀糸の口口換取里
Zn	8.67 mg	9.32 μg	69.6 μg
Mn	3.69 mg	d)	81.6 μg
Fe	男 10 mg	—	65.7 μg
	女 12 mg		
Со	4.8 μg		0.2 μg

a) ZnおよびMn:1985~2001年までの日本人による元素の一日摂取量の平均値
 Fe: 旧厚生省が定めた1日所要量 Co: 1985~2001年までの香川県における人の一日摂取量の平均

b)国民栄養調査による成人男女のその他の穀類の1日摂取量(0.29金)品の 微量元素含量表にある水分量(100gあたり10.3g),オガクズ汚泥コンポスト区 のエンバクの穂の各元素含有率を基に算出した.

c) 国民栄養調査による成人男女のニンジンの1日摂取量(85. 金品の微量 元素含量表にある水分量(100gあたり91.5g),オガクズ汚泥コンポスト区の ニンジンの可食部の各元素含有率を基に算出した.

d) オガクズ汚泥コンポスト区あるいはモミガラ汚泥コンポスト区の値が化学肥 とは統計的に有意差を示さなかったので算出しなかった.

酸性温泉周辺地域におけるヒ素動態調査

Origin and fate of arsenic in volcanic hot spring area

木川田喜一,大井隆夫,早津岳宏,佐野淳子,井上綾,小田幸平,藤宏之,大野有希子, 京免賢一,佐藤直子 (上智大学理工学部化学科)

Yoshikazu Kikawada, Takao Oi, Takehiro Hyatsu, Junko Sano, Aya Inoue, Kohei Oda, Hiroyuki Fuji, Yukiko Ohno, Ken-ichi Kyomen, Naoko Sato (Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University)

1. 研究の背景と目的

ヒ素は毒性を有する元素として社会的に広く 知られているが,実際には特別な元素ではなく, 工業的に古くから用いられ,現在においても半導 体材料として利用されるなど,現代社会には欠く ことのできない元素である.火山地域にはごく普 通にヒ素が存在しており,火山性温泉の中にも相 当量のヒ素を含むものが存在する.たとえば,秋 田県の玉川温泉では,その源泉水が流下する河川 において,ヒ素化合物を含む沈殿物が認められて いる[1].

我々はこれまでの研究で,群馬県草津温泉地域 の万代鉱源泉が,1990年代後半以降,10 ppm 前 後の高いヒ素濃度にあり,その年間ヒ素供給量が 50トン近くにも達することを明らかにした[2]. この大量の源泉起源のヒ素は,最終的には地域内 の河川へと流入し,域外へと運搬される.草津温 泉の源泉はそのすべてが強酸性であることから, それらが流入する河川は酸性河川であり,今日, 国土交通省による河川中和事業が行われている. したがって河川水の中和がこの地域のヒ素の挙 動に大きな影響を与えていることは間違いない. 本研究では,このような背景のもと,草津温泉地 域の源泉起源のヒ素が環境中をどのように移動, 運搬されているのかを可能な限り定量的に求め, 当該地域におけるヒ素の動態を明らかにするこ とを目的とした.

2. 草津温泉地域の概要

草津温泉は群馬県北西部,草津白根火山の東麓 に位置する,日本を代表する温泉のひとつである. 地域内には多くの源泉が湧出するが,そのいずれ もが強酸性である.地域内の代表的源泉とその pH を図1に示す.この中で,万代鉱源泉(BND) と草津湯畑源泉(KYB)の2源泉により,草津温泉 の温泉街で利用される源泉水のほとんどが占め られている.

地域内で最大の湧出量を有する万代鉱源泉は, 1970年に硫黄鉱山の掘削中に坑道内より湧出を 開始した比較的新しい源泉である.万代鉱源泉の 源泉水は引湯パイプにより温泉街に供給される が,未利用源泉水の一部は,源泉湧出口近くに設 けられた放出池,ならびに域内の河川へ直接放出 されている[3].

草津温泉が位置する草津白根山東麓には,湯川 水系に属する3つの河川,「大沢川」,「谷沢川」,

JRR-3 PN-1, PN-2; JRR-4 T-pipe, S-pipe, 地球化学的試料放射化分析

「湯川」が存在し(図 1),そのいずれもが強酸性 の温泉水ならびに湧水の流入により酸性の河川 となっている.この中で湯川は,万代鉱源泉,草 津湯畑源泉に加え,温泉街に湧出する小規模な源 泉からの未利用源泉水を集水し,さらには温泉街 での利用後の廃湯をも併せて草津温泉の温泉街 中心部を流れている.湯川水系では国土交通省に よる河川中和事業が行われており,3河川のすべ てにおいて石灰乳液の中和剤が投入されている. 中和剤を投入されたあとの3河川は,中和沈殿物 の捕集と中和の促進を目的として作られた品木 ダムにおいて合流する.品木ダムからは送水管を 通して湯川発電所に送られ,自砂川に合流する. 自砂川は吾妻川に合流し,最終的には利根川へと 繋がっている.



図1 草津温泉地域の源泉水と河川水の pH

●は地域内の主要源泉を示す.

3. 試料の採取と分析

3.1 温泉水ならびに河川水試料

上智大学理工学部化学科に保存されている, 1964年以降の湯川の中和前試料水を分析に供し た.前述の通り,湯川は万代鉱源泉水が流入する 河川である.さらに,草津温泉地域の源泉水なら びに湯川の河川水を新たに採取し,これも分析に 供した.河川水については中和剤の投入前と投入 後においてそれぞれ採取した(図 2).中和後の河 川水の場合,中和剤と中和生成物により激しく懸 濁しているため,アドバンテック東洋の No.2 濾 紙を用いて濾過した.また一部の試料については, 溶存するヒ素の化学形態を推察するため,ピロリ ジンジチオカルバミン酸(PDC)共沈法[4]を用い たAs(III)とAs(V)の分別定量を試みた.

試料水中の全溶存ヒ素濃度は,試料水を濾紙の 小片に含浸させ,これを照射試料として中性子放 射化分析法により定量した.また一部については, 水素化物発生法による原子吸光分光法も併用し た.PDC 共沈法では,採水直後に試料水にアンモ ニウムピロリジンジチオカルバミン酸(APDC)と 硝酸鉛を加え,生じた Pb(PDC)2の沈殿をメンブ ランフィルタによりろ別回収した.この Pb(PDC)2には As(III)が選択的に共沈する.回収 した Pb(PDC)2の沈殿は非破壊中性子放射化分析 法に供し,得られたヒ素濃度から試料水中の As(III)濃度を求め,全ヒ素濃度から As(III)濃度を 差し引くことで As(V)濃度を求めた.

試料水の水温, pH は採水時に測定し, 主要成 分濃度は炎光光度法, ICP 発光分析法, イオンク ロマトグラフィーにより定量した.



図2 河川水試料の採水地点

●は源泉水、〇は河川水の採水地点を示す.河川採水
 地点に付された "A"は中和後、"B"は中和前をそれ
 ぞれ示す. ☆は河川中和地点を示す.

3.2 河川中和生成物

河川水の中和後に生じる中和生成物に含まれ るヒ素量を求めるため,河川中和生成物を採取し た.中和後の懸濁物を含む河川水を,孔径 0.45 μ mのメンブランフィルタを用いて吸引濾過し,フ ィルタ上に捕集された懸濁物を回収した.また河 床に沈着した褐色の中和生成物を採取した.

フィルタにより回収した懸濁物,ならびに粉砕 した河床沈着物は,非破壊中性子放射化分析法に よりヒ素濃度を求めた.また,河床沈着物につい てはフッ化水素酸により分解,溶液化し,炎光光 度法,ICP 発光分析法により主要成分の定量を行 うとともに,断面の EPMA 分析ならびに,X線 粉末回折(XRD)による化学種の同定を試みた.

3.3 土壤試料

草津温泉地域の各所から,スパイラルディガー もしくはピートコアサンプラーを用いて土壌試 料を採取した.スパイラルディガーを用いた場合 には地表下 10 cm 以下の土壌を,また,コアサン プラーを用いた場合には,得られた地表下 30 cm までのコア試料を数 cm ごとに分割して以後の 分析に供した.

ヒ素濃度は非破壊中性子放射化分析法により 求め,主要成分濃度はフッ化水素酸により分解, 溶液化して,炎光光度法,ICP発光分析法,イオ ンクロマトグラフィーにより定量した.また XRD による鉱物種の同定を試みた.

3.4 中性子放射化分析の実際

中性子放射化分析は既報の手順に則って行っ た[5]. 液体試料については, 0.5 mLを濾紙に含 浸させたものを,また固体試料については数~数 10 mgを精秤したものをポリエチレンバッグに二 重に封入して照射試料とした. 比較標準試料とし ては,原子吸光用ヒ素標準溶液を濾紙に含浸させ たものを同時照射した. 中性子照射は JRR-3 の PN-1, PN-2, もしくは JRR-4(定格出力)の T パ イプ,S パイプを用いて 3 分から 5 分間照射し, 冷却時間 1 日,数 1000 秒の測定時間で,大学開 放研究室の測定器を利用してガンマ線スペクト ロメトリを実施した.

4. 結果と考察

4.1 湯川の溶存ヒ素濃度の経年変化

図3には、湯川の中和前の溶存ヒ素濃度の経年 変化を、万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度経年変化とと もに示す.これを見ると、湯川のヒ素濃度の経年 変化は万代鉱源泉のヒ素濃度の経年変化と相似 的であり、湯川のヒ素濃度は万代鉱源泉からの流 入水に完全に支配されている.



図3溶存ヒ素濃度の経年変化

(a) は万代鉱源泉水, (b) は湯川の中和前の河川水.

4.2 河川水中のヒ素濃度とヒ素運搬量

表 1,2に,湯川水系の3河川におけるヒ素濃 度の分析結果を河川流量[6]とともに示す.表1か ら,中和前の河川では湯川の溶存ヒ素濃度が最も 高く,最大3 mg/Lに達している.溶存ヒ素濃度 と河川流量から各河川のヒ素運搬量を見積もる と(表 1),湯川のヒ素運搬量が圧倒的に高く,年 間 28 トンと見積もられた.これはこの地域の河 川により運搬されるヒ素の99%を占めている.一 方,中和後の河川のヒ素濃度はいずれも検出限界 未満(< 0.01 mg/L)であった(表 2).したがって, 中和前の河川水に含まれていたヒ素のほとんど が河川中和によって生じる中和生成物に捕集さ れ,懸濁態となって河川を流下していることを意 味する.

表1 中和前の河川水の溶存ヒ素濃度とヒ素運搬量の見積もり結果

Sampling location		Arse cont	enic ent	Flow rate*	Amount of arsenic transported
		(mg /L)	[Ave.]	(L /min)	(ton /year)
YU-B1	30-Nov-2004	0.08		-	
YU-B2	30-Nov-2004	3.04		-	
YU-B3	30-Nov-2004	1.29		-	
YU-B4	29-Jul-2004	1.95			
	30-Nov-2004	1.37	(1.60)	33000	28
	4-Jun-2005	1.55			
	27-Jul-2005	1.51			
V7 P	29-Jul-2004	ND	(0.01)	0000	0.05
12-0	27-Jul-2005	0.01	(0.01)	8800	0.05
	2-Aug-2004	0.32	(0.26)		
03-ы	2-Aug-2005	0.19	(0.26)	-	
OS-B2	2-Aug-2005	0.03		10000	0.16
	YU-B1 YU-B2 YU-B3 YU-B4 YZ-B OS-B1 OS-B1	Sampling date YU-B1 30-Nov-2004 YU-B2 30-Nov-2004 YU-B3 30-Nov-2004 YU-B4 30-Nov-2004 YU-B4 30-Nov-2004 YU-B4 4-Jun-2005 YZ-B4 29-Jul-2004 YZ-B 29-Jul-2005 YZ-B1 2-Aug-2005 OS-B1 2-Aug-2005 OS-B2 2-Aug-2005	karse cont YU-B1 30-Nov-2004 0.08 YU-B2 30-Nov-2004 3.04 YU-B2 30-Nov-2004 3.04 YU-B3 30-Nov-2004 1.95 YU-B4 30-Nov-2004 1.37 YU-B4 30-Nov-2005 1.51 YU-B4 29-Jul-2005 1.51 YZ-B 29-Jul-2005 0.01 YZ-B 29-Jul-2005 0.01 OS-B1 2-Aug-2004 0.32 OS-B2 2-Aug-2005 0.03	Sampling date Arsenic content YU-B1 30-Nov-2004 0.08 YU-B2 30-Nov-2004 3.04 YU-B2 30-Nov-2004 3.04 YU-B2 30-Nov-2004 1.29 YU-B3 30-Nov-2004 1.29 YU-B4 29-Jul-2004 1.37 YU-B4 -4-Jun-2005 1.51 YU-B4 29-Jul-2004 ND YU-B4 29-Jul-2004 ND YU-B4 29-Jul-2005 0.01 YU-B4 20-Superstription 0.32 YU-B4 2-Aug-2004 0.32 YU-B4 2-Aug-2005 0.19	Sampling date Arsenic ontermination Flow rate* (mg /L) [Ave.] (L/min) YU-B1 30-Nov-2004 0.08 - YU-B2 30-Nov-2004 3.04 - YU-B3 30-Nov-2004 1.29 - YU-B4 30-Nov-2004 1.29 - YU-B5 30-Nov-2004 1.29 - YU-B4 30-Nov-2004 1.29 - YU-B4 30-Nov-2004 1.29 - YU-B4 30-Nov-2004 1.29 - YU-B4 30-Nov-2004 1.37 - YU-B4 -29-Jul-2005 1.51 - YZ-B 29-Jul-2005 1.51 - YZ-B 29-Jul-2005 0.01 - Q5-B1 2-Aug-2004 0.32 - Q5-B2 2-Aug-2005 0.03 -

* Data cited from Hirabayashi and Mizuhashi [6]

表2 中和後の河川水の溶存ヒ素濃度

Sampling loca	ation	Sampling date	Arsenic content			
			(mg /L)			
	YU-A1	29-Jul-2004	ND			
Yu River	VILAD	29-Jul-2004	Arsenic content (mg /L) ND ND ND ND ND ND ND ND ND ND			
	ru-Az	27-Jul-2005	ND			
Vazawa Divor	V7 A	29-Jul-2004	ND			
Tazawa River	12-A	27-Jul-2005	ND			
Ocowo Pivor	08 4	30-Jul-2004	ND			
Usawa River	03-A	27-Jul-2005	ND			
	SKD	3-Aug-2003	ND			
Shinaki Dam	SKD	31-Jul-2005	ND			
Shinaki Dalli	VDD	29-Jul-2004	ND			
	IPP	27-Jul-2005	(mg /L) ND ND ND ND ND ND ND ND ND ND ND			

ND: Not detected (< 0.01 mg /L)

ところで、ここ数年のヒ素濃度とその湧出量か らすれば、万代鉱源泉から供給されるヒ素は年間 45トンと見積もられるのに対し、湯川が運搬する ヒ素は年間 28トンに過ぎない.したがって、そ の差としての年間 10数トンのヒ素が行方不明と なっている.この行方不明のヒ素の多くは、余剰 の万代鉱源泉水を放出池に投入する際に周辺土 壌に浸透する源泉水や、湯川が流下する過程で河 床や河岸から土壌中に浸透する河川水に伴い失 われたものと思われる.すなわち、万代鉱源泉な らびに湯川の流域では、土壌中に年間 10トン以 上のヒ素が浸透、拡散している可能性がある.

一方,中和後の河川水に溶存態のヒ素がほとん ど認められないということは,河川により運搬さ れるヒ素のほとんどが懸濁物として品木ダムに 堆積していることを意味する. 品木ダムから白砂 川への放出口となる湯川発電所の放出水中のヒ 素濃度を求めると, 懸濁態をも含めた全ヒ素濃度 は 0.12 mg/L であった. 仮に品木ダムに流入する 3 つの河川の合計流量と、湯川発電所を介して白 砂川に流入する水量とが等しいとするならば、白 砂川には年間約3トンのヒ素が流入することにな る.これが草津温泉地域から域外へと運搬される ヒ素の総量である.なお、品木ダムでは中和生成 物や流入土砂の堆積によるオーバーフローを避 けるため、定常的にダム内の浚渫を行っており、 回収したダム堆積物はダム周辺の処分場におい て埋め立て処分される.したがって、高濃度にヒ 素を含む土砂がダム周辺に蓄積されているのが 現状である.この堆積処分場からのヒ素の二次的 な拡散については,環境負荷の観点から今後十分 に検討する必要があるものと考えられる.

4.3 中和生成物へのヒ素の取り込み

先に示したように,河川水に溶存するヒ素は中 和により生じる懸濁物に取り込まれている. そこ で、メンブランフィルタにより捕集した中和後の 湯川ならびに品木ダムの懸濁物のヒ素濃度を求 めたところ、1 wt%前後の高いヒ素濃度が得られ た(表 3). さらに中和直後の湯川の河床から採取 した赤褐色の沈着物を分析したところ,10 wt% 前後ときわめて高いヒ素濃度を示し(表 4),中和 直後からヒ素が選択的に中和生成物に吸着, 沈殿 していることが明らかになった.この河床沈殿物 の切断面を EPMA により局所分析したところ, ヒ素含有量と鉄含有量との間にきわめて良い相 間が認められ(図 4)、河川中和によって生成する 水酸化鉄にヒ素が共沈しているものと考えられ る. XRD 測定の結果, この河床沈着物は非晶質 であり、その化学形態を知ることはできなかった. しかしながら湯川の水質からすれば、ヒ素はゲー タイトやヘマタイトなどの鉄酸化水酸化物と,鉄 硫酸塩鉱物であるシュベルトマナイトに取り込 まれるような形で沈着物中に存在しているもの

と推察される.鉄酸化水酸化物やシュベルトマナイトは、ヒ素の捕集剤として広く知られているものである[7,8].

表3 中和後の河川懸濁物のヒ素濃度(乾燥重量基準)

Sampling lo	ocation	Sampling date	Arsenic content (wt.%)
	YU-A1	29-Jul-2004	1.2
	YU-A2	29-Jul-2004	1.2
Shinaki Dam	SKD	3-Aug-2003	1.6
	YPP	29-Jul-2004	0.8

表4	中和直征	後の湯川 た	いら採取し	した河床※	尤着物
の化	学組成				

_	Content (wt.%)						
_	dark brown	whitish brown	reddish brown				
Na	0.07	0.03	0.02				
Mg	0.15	0.11	0.03				
AI	1.07	4.93	1.70				
Si	15.0	20.3	20.5				
Р	1.45	1.27	2.02				
К	0.12	0.09	0.03				
Ca	1.85	0.78	0.20				
Ti	0.21	0.23	0.04				
Mn	0.04	0.04	0.04				
Fe	21.73	28.43	29.62				
As	8.8	7.6	9.1				



図4 湯川河床沈着物の EPMA の局所分析により得られた As と Fe の濃度相間

4.4 河川水の流下に伴う溶存ヒ素の酸化

図 5 には、源泉ならびに湯川の溶存 As(III)/As(V)濃度を示した. 湧出直後の源泉水中 のヒ素はそのほとんどが As(III)であるのに対し、 中和前の湯川ではAs(III)よりもAs(V)の方が卓越 することから, 源泉水が温泉街で利用され, 河川 を運搬される過程でヒ素がAs(III)からAs(V)へと 酸化されていることが示される.一方,中和直後 の湯川では全ヒ素濃度が約半分となるとともに, 溶存するヒ素のほとんどが As(III)であることか ら、As(V)が選択的に中和生成物に取り込まれて いるものと思われる. さらに中和後の湯川がその 下流の品木ダムに流入する段階においては、全ヒ 素濃度はさらに低下するが、As(V)濃度とほぼ同 程度であることから、流下する過程で As(III)が As(V)に酸化され, 生じた As(V)が順次, 中和生成 物に取り込まれているものと考えられる.



図5 源泉水および河川水のAs(III)とAs(V)濃度 ●は源泉,〇は河川水を示す. ☆は中和地点. 図中の 濃度表記は "As(III)濃度/As(V)濃度"でmg/L単位.

4.5 土壌中のヒ素濃度の分布

ヒ素濃度を求めた土壌の採取位置を図6に示す. また得られたヒ素濃度を表5に示す.ヒ素濃度の 地域的分布を見てみると、草津温泉地域の外縁部 では濃度が低く、報告されている国内の地殻や河 川堆積物におけるヒ素濃度(7~9 mg/kg)[9,10]と ほぼ同等であるのに対し、草津温泉の中心部にお いては高いヒ素濃度が認められ、特に万代鉱源泉 周辺の土壌中にきわめて高い濃度が散見される. したがって、草津温泉地域全体に、温泉水起源の ヒ素が広く浸透、拡散しているものと見られる.

万代鉱源泉周辺の土壌についてより詳細に見 てみると,万代鉱の湧出口周辺の土壌にはさほど 高いヒ素濃度は認められず,余剰の万代鉱源泉水 が湯川に放出される地点の近傍(Nos. 6 – 8)での ヒ素濃度がきわめて高い.湯川への源泉水の放出 は,急斜面の下部において,埋設された引湯パイ プを通じて直接的に源泉水を投入することでな されており,この地点が事実上の湯川の起点とな っている.この放出地点の湯川河岸の土壤(No. 8) で高いヒ素濃度が見いだされるのは,明らかに源 泉水の浸透に伴いヒ素が土壌中に取り込まれて いることを示している.一方,放出点のある斜面 の上部(No. 6)においても高いヒ素濃度が認めら れるが,こちらは引湯パイプからの漏水により, 土壌中に源泉水が浸透している可能性が高い.





図6 土壤試料の採取地点と試料番号

(a) 草津白根火山東麓全域図,(b) 万代鉱源泉周辺拡
 大図. 〇は土壌採取位置,●は源泉.(b) 図における
 点線矢印は万代鉱源泉水の引湯経路を示す.

表5 草津温泉地域の土壌中のヒ素濃度

Sampling	Sample	Depth	As c	onte	ent *
location	No.	(cm)	(m	ıg/k	g)
1	1	20	15	±	1
2	2	10	21	±	2
	ЗA	25	37	±	11
3	3B	15	31	±	7
	3C	45	36	±	5
4	4	31	17	±	4
5	5	15	28	±	2
6	6	15	170	±	2
0	0 -	52	87	±	21
	70	19	36	±	6
7		25	7	±	2
/	7B	17	19	±	11
	7C	17	33	±	4
8	8	28	130	±	30
9	9	12	41	±	9
10	10	10	46	±	13
11	11	10	21	±	3
12	12	20	24	±	2
13	13	25	19	±	2
14	14	20	35	±	15
15	15	22	10	±	5
16	16	20	38	±	1
17	17	20	9	±	1
18	18	55	8	±	1
19	19	45	13	±	1
20	20	53	11	±	2

* The error twice the standard deviation $(\pm 2\sigma)$ of the mean values (n = 3).

高いヒ素濃度を示した湯川における源泉水放 出地点周辺の2点(Nos. 6, 7)において,そのヒ素 濃度を深度別に見てみると,下層より上層でヒ素 濃度が高い結果となった.放出地点の湯川河岸の 土壌の化学組成や鉱物組成からは,明らかに深部 では酸性変質が進行していた.この酸性変質層よ りも上部に最大ヒ素濃度が見られるので,強度に 酸性変質が進行した土壌にはヒ素は保持されな いことがわかる.したがって,万代鉱源泉の放出 地点周辺では,地表下の比較的浅い部分を水平方 向に広がるようにヒ素が分布しているものと考 えられる.

4.6 土壌中でのヒ素の形態

今回の土壌試料中で最大のヒ素濃度を示した No.6 地点の試料に対し,土壌分析で用いられる逐 次溶解法[11]を適用した.逐次溶解法では, STEP1 において弱酸可溶性ならびにイオン交換 態の成分を,STEP2 において酸化物態(還元溶解 性)の成分を,STEP3において還元態(酸化溶解性) ならびに有機物態の成分を,それぞれ段階的に抽 出し,抽出液の化学組成から土壤中での各成分の 化学形態を類推することが可能である.表6には 逐次溶解の結果を示した.

表6逐次溶解による土壌試料(No.6)の元素抽出量

Denth	Element -		Extracted amount				
Deptil		ment -	STEP1	STEP2	STEP3		
	AI	mg/g	0.88	5.6	4.2		
	Fe	mg/g	0.024	0.90	3.4		
	Ca	mg/g	0.11	0.072	0.037		
0-5 cm	Mg	mg/g	0.011	0.017	0.012		
0.0.011	Ti	mg/g	0.0002	0.005	0.053		
	Na	mg/g	0.086	0.087	0.17		
	K	mg/g	0.15	0.0014	0.039		
	As	μg/g	0.24	2.9	21		
	AI	mg/g	1.09	7.5	6.4		
	Fe	mg/g	0.041	0.91	4.4		
	Ca	mg/g	0.10	0.051	0.020		
5 10 cm	Mg	mg/g	0.013	0.012	0.008		
5-10 cm	Ti	mg/g	0.0007	0.005	0.061		
	Na	mg/g	0.072	0.067	0.13		
	К	mg/g	0.44	0.047	0.090		
	As	μg/g	0.42	3.8	30		
	AI	ma/a	0.94	6.4	4.7		
	Fe	ma/a	0.029	0.93	4.0		
	Ca	mg/g	0.12	0.066	0.029		
10-15 cm	Ma	mg/g	0.015	0.015	0.011		
	Ti	mg/g	0.0004	0.005	0.067		
	Na	mg/g	0.099	0.10	0.22		
	К	mg/g	0.44	0.059	0.12		
_	As	μg/g	0.25	3.6	25		

表6を見ての通り、ヒ素はSTEP3において抽 出される割合が最も高く、土壌中ではその多くが 還元態として存在していることを示している.ヒ 素以外の成分では、鉄がヒ素と類似の抽出挙動を 示し、STEP3 での抽出が卓越している.このこ とは、土壌中でヒ素が鉄とともに還元態の化合物 を構成していることを示唆し、少なくともヒ素が 酸化態である鉄酸化物等に吸着しているのでは ないことを意味する.おそらくは、ヒ素はAs(III) として鉄とともに硫化物のような形態で土壌中 に保持されているものと見られる.しかしながら, このヒ素の還元化合物が源泉水による直接的作 用によって形成されたものなのか,それとも生物 学的作用によって二次的に形成されたものなの かは現段階ではわからない.

5.まとめ

草津温泉地域におけるヒ素の動態を明らかに するべく,同地域内の源泉水,河川水,土壌中の ヒ素濃度を種々の手法で求めた.この結果,以下 のことが明らかになった.

- (1) 草津温泉地域の源泉水ならびに河川水のヒ素 濃度に基づくマスバランス計算の結果,当該 地域において万代鉱源泉が最大のヒ素供給源 であり,年間約45トンのヒ素を放出している. また,万代鉱源泉水が流入する湯川では,年 間約28トンのヒ素が運搬されている.源泉か らのヒ素供給量と河川によるヒ素運搬量の差 からすれば,年間10トン以上のヒ素が,当該 地域の土壌中に浸透,拡散していると見られ る.
- (2) 河川水中のヒ素は、当該地域の酸性河川中和 事業により生じる中和生成物に捕集され、そ の大半が品木ダムに蓄積している.品木ダム には年間約 25 トンのヒ素が蓄積し、年間 3 トンのヒ素が地域外に懸濁物として運搬され ていると見積もられた.
- (3) 河川中和事業では, As(V)が選択的に中和生成 物に取り込まれ, As(III)は河川の流下に伴い 徐々に As(V)に酸化されることで, 順次, 中 和生成物へと吸着除去される.
- (4) 万代鉱源泉の周辺の土壌中には、源泉水の浸透の結果として高いヒ素濃度が見いだされる. 土壌中のヒ素は As(III)として鉄とともに固定されていると見られる.

参考文献

[1] 佐藤比奈子,石山大三,水田敏夫,世良耕一

郎,秋田県玉川温泉の大噴と湯川の温泉水と沈 殿物の特徴.NMCC 共同利用研究成果報文集, 12,205-211,2004.

- [2] 木川田喜一,大井隆夫,川井智,長谷川潤, 小坂美紀子,金田哲人,早津岳宏,佐野淳子, 久野吉郎,西野剛弘,草津白根山周辺温泉の微 量元素溶存濃度の経年変化とその地球化学的解 釈.平成 16 年度原研施設利用共同研究成果報 告書, 59-65, 2005.
- [3] 小坂丈予,小坂知子,平林順一,大井隆夫, 大場武,野上健治,木川田喜一,飛田典子,万 代鉱源泉の湧出に伴う草津温泉源泉群の水質変 化について. 温泉科学,47,166-178,1998.
- [4] Y. C. Sun, J. Y. Yang, Simultaneous determination of arsenic (III,V), selenium (IV,VI), and antimony (III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, **395**, 293-300, 1999.
- [5] Y. Kikawada, S. Kawai, T. Oi, Determination of arsenic and bromine in hot spring waters by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**, 381-386, 2004.
- [6] 平林順一,水橋正英,草津白根山から放出さ れる揮発性成分量,第4回草津白根火山の集中 総合観測報告書,167-174,2004.
- [7] K. Fukushi, M. Sasaki, T. Sato, N. Yanase, H. Amano, H. Ikeda, A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Appl. Geochem.*, 18, 1267-1278, 2003.
- [8] M. L. Pierce, C. B. Moore, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, 16, 1247-1253, 1982.
- [9] S. Togashi, N. Imai, Y. Okuyama-Kusunose, T. Tanaka, T. Okai, T. Koma, Y. Murata, Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochem. Geophys.*

Geosyst., **1**, doi:10.1029/2000GC000083, 2000.

- [10] 今井登,寺島滋,太田充恒,御子柴(氏家)
 真澄,岡井貴司,立花好子,富樫茂子,松久幸
 敬,金井豊,上岡晃,谷口政碩,日本の地球化
 学図.地質ニュース,604, 30-36, 2004.
- [11] G. Rauret, J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit., 1, 57-61, 1999.

成果の公表

学術論文

- 木川田喜一,川井智,大井隆夫(2006)草津
 温泉主要源泉における溶存ヒ素濃度経年変
 化とヒ素負荷量の見積.地球化学,40,
 125-136.
- Sano, J., Kikawada, Y., Oi, T. (2008) Determination of As(III) and As(V) in hot spring and river waters by neutron activation analysis with pyrrolidinedithiocarbamate coprecipitation technique. J. Radioanal. Nucl. Chem., 278, 111-116.
- Kikawada, Y., Kawai, S., Shimada, K., Oi, T. (2008) Arsenic originating in Kusatsu hot springs, Gunma, Japan, and arsenic pollution status of Kusatsu rivers. J. Disaster Res., 3, 261-269.
- Kikawada, Y., Fuji, H, Ohono, Y, Oi, T. (2008) Mobility of arsenic in hot spring water accompanying its penetration into the ground. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 278, 323-326.

紀要等

- 木川田喜一,本多照幸,大井隆夫(2006)草
 津温泉主要源泉および周辺河川によるヒ素
 負荷量の見積. 武蔵工業大学原子力研究所
 所報,32,6-13.
- 木川田喜一(2006)火山性温泉に見る溶存と
 素濃度の経年変化と環境問題.地下水技術,
 48 (12), 1-9.

学会発表

- Kikawada, Y., Kawai, S., Oi, T. (2007) Effect of Acidic River Water Neutralization on Mobility of Arsenic in Kusatsu-Shirane Volcano Area, Gunma, Japan. Cities on Volcano 5 (COV5) [Shimabara, Japan], 13-O-12.
- Kikawada, Y., Fuji, H., Ohno, Y., Oi, T. (2007) Mobility of arsenic in hot spring water accompanying penetration of water into ground. 12th International Conference on Modern Trends on Activation of Analysis (MTAA-12) [Hachioji, Japan], A087.
- Kikawada, Y., Kawai, S., Shimada, K., Oi, T. (2006) Origin and fate of dissolved arsenic in acidic rivers in the Kusatsu hot spring area, Gunma, Japan. 16th Annual V.M. Goldschmidt Conference [Melbourne, Australia], Geochim. Cosmochim. Acta, 70, Suppl. 1, p.15.
- 佐野淳子,川井智,木川田喜一,大井隆夫 (2005) 草津白根山西麓陸水のヒ素濃度, 2005 年度日本地球化学会年会講演要旨集, p.156.
- 木川田喜一,川井智,佐野淳子,大井隆夫 (2005) 群馬県草津白根山東麓源泉ならびに 河川におけるヒ素の物質収支,2005 年度日 本地球化学会年会講演要旨集,p.283.
- 佐野淳子,川井智,木川田喜一,大井隆夫
 (2006) Pb(PDC)2 共沈法を利用した中性子放

射化分析による As 価数別定量法,2006 年度 日本地球化学会講演要旨集,p.3.

 佐野淳子,木川田喜一,大井隆夫 (2007)草 津白根火山の火山活動に連動した万座温泉 主要源泉の溶存ヒ素濃度経年変化.日本地球 惑星科学連合 2007 年大会 (2007 年 5 月 23 日,幕張メッセ)

「工場跡地における土壌汚染植物浄化法の検討」

Studies on Phytoremediation of Soil Pollutions at the trace of a factory 川西幸子(武蔵野学院大学)、野川憲夫、巻出義紘(東京大学アイソトープ総合センター) 澤幡浩之、川手稔、石本光憲(東京大学大学院工学系研究科原子力専攻共同利用管理本部) 松江秀明(原子力機構原子力科学研究所量子ビーム応用研究部門中性子産業利用技術研究ユニット)

1. 研究の目的と意義

今、全国で土壤汚染の報告が相次ぎ、その6割が環 境基準を越えている。汚染対策には2法律、農地に 対しての農用地土壌汚染防止法、市街地を対象にし た土壌汚染対策法がある。しかし、放置化、除去し た汚染土の行方など重要な問題点が上がっている。 土壌に化学試薬などを加えずに、汚染元素をリサイ クルできる形で回収する方式として植物による抽出 法を検討してきた。

2. 実験概要

工場跡地に隣接する土壌を入手し、その均一化し た試料について、アンチモン、亜鉛、鉄、カドミウ ム汚染量を機器中性子放射化分析(INAA)および 即発 γ線分析(PGA)により定量した。これらの元素 を効率よく吸収する植物を検討した。先ず水耕栽培 で2種の植物,セイヨウキズタ Hedera helix Linn. (ウコギ科)およびジャノヒゲ Ophiopogon japonicus Ker-Gawl.(ユリ科)が種々の植物を検討した結果か ら選ばれた。次に両者の植物の土壌栽培による吸収 力を検討した。

2.1.工場跡地近傍土壌および予備実験土壌

工場跡地の敷地境界から8m道路を隔てた外部の 土地で、深さ0-1m前後掘り返した土壌を入手し、 石、瓦礫等を除き、乾燥粉末化し汚染標準土壌試料 とした。植物のスクリーニングには市販園芸土壌を 用い、汚染元素を添加して実験した。

2.2. 水耕栽培実験

キズタなど種々の植物の幼苗をポットで入手し、根 を出来るだけ傷つけないように水中で株ごとに分離 し洗浄した。各添加元素水溶液は NaOH,HCl で中 和後、植物を入れ、戸外で水耕栽培をおこなった。 2.3. 土壌栽培実験 市販園芸用土或は汚染土壌に試薬溶液,Sb,ZnCd

(予め NaOH,HCl で中和した溶液)を加えた後、 更に水を充分に加えて水層を保つ状態で生育させた。 2.4. 栽培後の分析試料調製

栽培後の植物は水洗後、更に精製水を入れたビー カーに入れ超音波洗浄機で洗浄し、ペーパータオル に土がつかなくなるまで、何回か洗浄を繰り返し、 ペーパータオルにくるみ、60℃の乾燥機で乾燥した。 乾燥植物を地上部と地下部に分け、一部地下部の塊 根(麦門冬)を分離し、セラミック製小型粉砕機にか け粉末化した。

2.5. 中性子放射化分析条件

各試料は厚さ 0.05mm ポリ袋に入れてシールし、東 洋ろ紙 51A を挟み、さらに同ポリ袋に入れてシール し、INAA 分析試料とした。

INAA は日本原子力研究所東海研究所 J R R − 3 原 子炉、照射孔: PN−1&2, 照射位置: 下段、5.2& 4.7×1017/cm²・sec, 20 分間照射、また、 J R R − 4 原子炉、簡易照射筒 Tパイプ、5.3&4.3×1017 /cm²・sec, 20 分間照射,10 日後より測定を開始し た。測定は東京大学アイソトープ総合センターで、 MODEL SC100L 放射能測定用遮蔽体付オートサン プルチェンジャー(東洋メディック)を用いて, 10,000sec で測定した。 PGA は粉末試料約 400mg を 13mm φ のペレットにし、FEP フィルムに封入し て、テフロンフレームに吊り下げて、PGA 照射装置 に設置する。JRR−3M 即発 γ 線分析装置(T 1−4 −1)で中性子ビーム:冷中性子、測定時間 2000 秒、 Cd は 558KeV のピーク面積を標準物質と比較定量 した。

3. 結果と考察

実験結果を表1にまとめる。

表1. 中性子放射化分析及び即発γ線分析(カドミウムのみ)による測定値[相乗平均値]

1.1.汚染土壌の分析値		アンチモン		亜鉛		カドミウム	
_		濃度 (ppm)	分配比(%)	濃度 (ppm)	分配比(%)	濃度 (ppm)	分配比(%)
	工場付近汚染土	49		999		15.5	
	同上HC1抽出部	21	16	3,099	83		
	同上抽出残部	39	84	201	17		

1.2. 水耕栽培及び土壌栽培による植物の元素抽出量

				アン	チモン	亜銀	八 口	カド	ミウム
	植物種	栽培条件	部位	濃度 (ppm)	分配比(%)	濃度 (ppm)	分配比(%)	濃度 (ppm)	分配比(%)
	セイヨウ		茎葉部	5	1	104	10		
水	キヅタ	各2.5mg/pot	根部	489	30	340	28		
耕			水残部	577	69	2,126	62		
			茎葉部	20	2	33	48		
栽	ジャノ	Sb, Zn	塊根部	201	8	11	7		
培	ヒゲ	各2.5mg/pot	根部	427	41	20	26		
			水残部	3,346	49	572	19		
		汚染土+	茎葉部	5	2	208	10		
土		Sb, Zn	根部	34	1	126	28		
	セイヨウ	各2.5mg/pot	土残部	67	97	208	62		
	キヅタ	汚染土	magnet吸着部	56	14	930	12		
壌		magnet処理	magnet洗液部	106	1	1,619	1		
		後栽培	根部	2	2	72	5		
			土残部	53	83	915	82		
栽		汚染土+	茎葉部	2	1	83	2		
<i>p</i> -	ジャノ	Sb, Zn, Cd	根部	36	13	166	1	81.3	
	ヒゲ	各2.5mg/pot	土残部 *	17	86	935	97		
培		*土残部	土残部HC1部	16	33	1817	91		
			土残部HC1残部	18	67	87	9		

工場付近土壌は INAA により、アンチモン

(50ppm)、亜鉛(1,000ppm)、PGAによりカドミ ウム(15.5ppm)の汚染を確認した。通常、土壌中 のアンチモン定量値は1N塩酸抽出による分析値で ある。従って、1N塩酸で抽出すると、アンチモン は21ppm 16%(残部を含めた含量を100として)、 亜鉛は3,000ppm、83%(同左)となった。

これらの植物で水耕栽培の結果はアンチモンで、 セイヨウキズタ根部 490ppm 収量 30%、ジャノヒ ゲ根部 430ppm 植物全体で5割回収、亜鉛の場合で は植物全体で、セイヨウキズタ4割、ジャノヒゲで 8割回収されるとの結果が得られた。因みにジャノ ヒゲの塊根部は生薬麦門冬として使用されるが、こ の部分のアンチモン、亜鉛の吸収量は8%で低いこ とがわかった。

これらの植物で土壌栽培し、吸収量を残部と比較 すると、セイヨウキズタでアンチモン3%、亜鉛40% 弱、ジャノヒゲでアンチモン14%、亜鉛3%となっ た。ジャノヒゲのアンチモン吸収は塩酸による抽出 16%に比較し、一応アンチモンの浄化法として使用 できると思われる。しかし、ジャノヒゲ栽培後の土 壌を1N塩酸抽出すると残部のアンチモン3割、亜 鉛9割が抽出された。

また、汚染土壌をマグネットで処理し、吸着部及 び洗液部を集め、INAA で定量すると、アンチモン 15%、亜鉛 13%回収できる。その土壌で植物を栽培 すると、予想通り植物の吸収量はアンチモン、亜鉛 共 2~5%と低くなった。

これらの結果は土壌中における鉄とアンチモン、 亜鉛の錯化合物の挙動と考えられる。土壌中に鉄粉 を撒き、マグネットで回収する方法が有機塩素化合 物の分解浄化¹⁾と共に汚染元素の除去に有効である ことが示唆された。

ー方、カドミウムについては PGA により、ジャノ ヒゲの根部に 81.3ppm の蓄積が見られた。ジャノヒ ゲの根部と汚染土壌の PGA のスペクトルを図 2 に 示す。珪素、アルミニウム、チタン、炭素、クロム、 サマリウムなどのシグナルがほぼ消え、カルシウム、 鉄、カリウム、塩素、ホウ素、ナトリウムがカドミ ウムと共存していることがわかる。

結果に対する評価はこれから本格的研究に入る 段階であるため低く継続出来ないのが残念である。 1) 戸田工業 KK: 朝日新聞 2008.4.18 朝刊



4. 成果の公表

川西幸子、野川憲夫、澤幡浩之、野村貴美 「環境に関わるヘデラ属植物について(その2) セイヨウキズタにおけるアンチモンおよび亜鉛 集積性」武蔵野学院大学研究紀要 第3輯 p.37-43 (2006)

有機態ハロゲン(EOX)の分析法の高度化に関する研究 Improvement of Analytical Methods for Extractable Organohalogens (EOX) in Environmental Samples

河野公栄、松田宗明 愛媛大学農学部 Masahide KAWANO, Muneaki MATSUDA Faculty of Agriculture, Ehime University

1. 研究の目的と意義

今日、多種類・大量の有機化合物が工業的に製 造され、我々現代人はそれらの恩恵に浴している。 しかしながら、特に塩素を中心とするハロゲン元 素を含む有機ハロゲン化合物が環境汚染を引き 起こしていることが明らかにされ、ヒトを含む生 物に対する毒性影響が懸念されている。これらの 有機ハロゲン化合物は、環境中で安定かつ生分解 し難く生物体内に蓄積し易く、しかも生態系の高 次生物の体内濃度が高い傾向を示し、さらに毒性 影響も大きいことが明かにされ、これら有機ハロ ゲン化合物を高精度で測定可能な分析法の開発 が求められている。特に、今日、環境残留性有機 化合物(Persistent Organic Pollutants: POPs) として 12 種の有機塩素化合物が国連・環境計画 (UNEP)を中心に国際条約に基づいて使用規制と 地球規模での環境汚染に関する監視体制が構築 されつつある。従来、これら有機塩素化合物はガ スクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)等の分析機 器により測定されているが、12種以外にも特に未 同定の有機ハロゲン化合物が環境中に存在する 可能性が考えられる。そのような観点から未検討 の有機ハロゲン化合物の環境中レベルを明らか にするために、まず分析対象の環境試料中の有機 態ハロゲンを中性子放射化分析(INAA)により総 体 EOX (EOX: EOC1, EOBr, EOI) として求め、得

られた EOX データと GC-MS 等の分析機器で得られ た PCBs 等の個別化合物を既知有機ハロゲン化合 物として比較検討し、個々の既知有機ハロゲン化 合物の EOX における位置づけを明らかにすると共 に未知の有機ハロゲン化合物の存在レベルを明 らかにすることができる。

ハロゲン元素分析機器として ICP-MS 等が考え られるが、ハロゲン元素計測時の妨害物質の影響 が懸念される。それに対し計測時の妨害が原理的 に少ないという点において NAA は優れている。さ らに有機ハロゲン化合物のハロゲンを脱ハロゲ ン化して無機ハロゲンとした後、分解生成した無 機ハロゲンをクーロメトリー等により測定する という方法も考えられるが、環境試料中に存在す る有機ハロゲン化合物の化学構造が明らかでな いことを考慮すると脱ハロゲン化効率という面 から考えた場合、脱ハロゲン化を伴う分析法は、 定量法として適切であると云いがたい。さらにク ーロメトリー等ではハロゲン元素の個別の分別 定量は困難である。それに対して NAA は、非破壊 での計測が可能であることから化学構造に関わ りなく正確な測定値を得ることができるのみな らず極微量のハロゲン元素を高感度でしかもハ ロゲン元素の分別分析が可能である。

NAAによるEOX分析に関する短所として次のよう

研究分野: 放射化分析

なことが考えられる。分析機器による測定では概 して試料溶液を直接注入するのに対し、NAA では 試料を容器に入れて測定する必要がある。即ち NAA では、試料を何らかの容器に収納し中性子源 で中性子を照射するというプロセスを必要とす る。したがって、試料を収納する容器のバックグ ラウンドが問題となる。NAA では、容器ブランク が測定データの信頼性に大きく関わっている。い かに容器ブランクを低減化させるかが低レベル の分析データの質を決定すると云える。

これまで野生生物を中心にNAAによるEOX分析 を行った結果、陸棲哺乳動物試料中のEOX濃度が 一般に低く、寧ろ空試験のEOXのバックグラウン ドが高い傾向を示した。この原因は照射用試料容 器として用いているポリエチレン製チューブの 塩素濃度が高いためであることが明らかとなっ た。そこで、本研究課題においてEOX濃度が低い 試料の分析を可能とする手法の開発を目的とし、 これまで測定データが得られていない低レベル の陸棲哺乳動物のみならず大気、水、ヒト血液な ど広く各種の環境試料に適用可能な微量EOXに関 するNAA手法について検討した。

2. 研究の方法

試料容器の洗浄条件の検討

最終調製試料として、固体状と溶液状の2者が 考えられる。EOX 分析用の試料として一般には有 機溶媒溶液の状態でNAA を行っているが、最終調 製試料溶液を濾紙などに吸収させ液部分を蒸発 させNAA を行う場合も考えうる。しかしこの場合、 溶液中の低沸点有機ハロゲン化合物の蒸発によ る損失が考えられる故、固体状とすることは好ま しくない。さらに、濾紙等の吸着材のハロゲン元 素のバックグラウンドも問題となり、それらの洗 浄除去が困難であることが懸念される。従って、 溶液として取り扱う方法について検討した。

試料溶液を入れるポリエチレン容器以外に、ポ リイミド樹脂、ポリプロピレン樹脂等検討したが NAA によるハロゲン元素のバックグウンドは比較 的高く、さらに試料溶液を入れた後に溶封による 密閉シールに難点があり試料容器として適当で はなかった。さらにポリエチレン容器として用い るバックグラウンドの低いポリエチレン管につ いて検討したが低バックグラウントのものは入 手できなかった。そこで、試料容器として用いる ポリエチレン管の洗浄方法について検討した。ま ず静電気などで付着したダストなど微細な粒子 や汚れを除去するために洗剤とともに超音波洗 浄を行った後、希硝酸による洗浄及びアセトン、 ヘキサン、トルエンで繰り返し洗浄し、最終的に 密閉系で有機溶媒を蒸発させ NAA による残留ハロ ゲン元素の定量を行った。その結果、平均 0.5μ g/容器の塩素等が検出された。希硝酸、有機溶 媒による繰り返し洗浄の回数及び洗浄時間を長 くしてもほぼ上記レベルの塩素等が検出された。

標準試料添加に関する検討

容器バックグラウンドの低減化は容易でない ことから、放射化後に試料溶液を新たな容器に移 し替えることを試みた。その場合、定量性を向上 させる目的で試料容器に付着した試料溶液を回 収するため洗浄洗い込みを行うと手間取り、試料 溶液量も増し、迅速な操作・測定を行うという観 点からも好ましくない。従って中性子照射前に試 料溶液にあらかじめ標準物質を含む溶液を添加 しておき移し替えた量を定量的に把握すること とした。例えば GC/MS 等の分析機器を用いる計 測では、一般的に内部標準物質が用いられる。こ の場合、例えば質量分析では化学形ができるだけ 等しく質量数のみが異なる同位体より構成され る化合物が用いられる。NAA における内部標準 物質として具備すべき条件として考えられるの は、標準物質を構成する元素の生成核種の放射化 断面積および半減期が分析対象ハロゲン元素と できるだけ類似し、両者のエスケープピーク及び サムピークの重なりがない核種で、しかも試料溶 液に存在しない安定な化合物であることが NAA における内部標準物質としての必要条件である

と考えられる。化合物の安定性に関しては、測定 対象の誘導放射性核種がホットアトム効果等に よって化学結合が切断され試料容器に付着・吸着 するなど測定対象の核種と異なる振る舞いを試 料溶液中で行わない化合物が内部標準物質とし て望ましいものと考えられる。

そこで、以上の条件を満たす化合物に関する検 討を行った。³⁵C1 までの質量数の元素で放射化断 面積が比較的大きい Li は化学的に反応性が強く しかも生成核種の半減期が短い、さらに Na はハ ロゲン元素に比べ放射化断面積は低めであるが、 生成核種の半減期は適当に長く測定上問題がな い。しかしながら Na を構成原子とする有機化合 物は水溶性のものが多く有機溶媒に可溶な NAA に 適切な有機化合物で適当なものは見られなかっ た。その他のアルカリ金属、アルカリ土類金属の 中にも放射化断面積、半減期的にも適切な元素が いくつか見られたが有機溶媒に溶解させ NAA を試 みた結果、微量のハロゲン元素を試薬中に含み内 部標準物質として用いるには難点があった。さら に As は ⁷⁵As を天然存在率 100%とし放射化断面積 もハロゲン元素に匹敵し、しかも生成核種の半減 期も 26.5 時間で有機ヒ素化合物として市販の試 薬もあり内部標準物質として適切と考えられた が、試料添加による検討結果、抽出試料中に有機 ヒ素化合物が含まれ、内部標準物質として適切で ないことが判明した。以上種々検討した結果、最 終的に Si を用いることとした。

³⁰Si (熱中性子放射化断面積 0.105)は天然存在 率が 3.09%で、熱中性子によって放射性核種 ³¹Si (放出 γ 線エネルギー 1266.2 keV、半減期 2.62 時間)を生成する。有機シリコン化合物は、

一般試薬として入手可能で安価でもある。一部の 有機シリコン化合物が極低レベルで環境中に存 在することが知られているが本実験で内部標準 物質として環境試料の最終調製試料溶液に添加 する有機シリコン化合物の量は環境試料溶液に 含まれる量の3桁大きく、測定上の誤差は0.1% 以下で分析上問題とならないことが明らかとな った。以上、有機シリコン化合物は本研究の目的 に合致する適切な内部標準物質であると考えら れる。

3. 研究成果

Kawano, M., Falandysz, J. and Wakimoto, T.: Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens (EOX) in the Antarctic Weddell seal (Leptonychotes weddelli). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 272, 501-504 (2007).

Kawano, M. and Falandysz, J.: Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens (EOX) in the biosphere -Occurrence and bioaccumulation in marine mammals. 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, Abstract, p34, Tokyo, Japan, September (2007).

Kawano, M., Falandysz, J. and Wakimoto, T.: Extractable organohalogens (EOX) in the biosphere -Occurrence and and behavior in Weddell seal from the Antarctic, 2nd Symposium on Nuclear Research, University of Tokyo, Tokyo, Japan, April (2007).

河野公栄、北村清司、Jerzy Falandysz: 土壌、 底質中の有機態ハロゲン(EOX)、アイソトープ・ 放射線研究発表会要旨集、p177、日本アイソトー プ協会、東京、7月(2006).

河野公栄、北村清司、Jerzy Falandysz: 土壌、 底質中の有機態ハロゲン(EOX)の機器中性子放射 化分析(INAA)と個別有機ハロゲン化合物の GC-MS 分析、2006年日本放射化学会・第50回放射化学 討論会記念大会研究発表要旨集、p98、日本放射 化学会、茨城(2006). イオンビームによる医学用放射性核種の製造と腫瘍特異的な癌診断と治療への応用
Production of radioisotopes for nuclear medicine using ion-beam technology and its utilization for both therapeutic and diagnostic application in cancer
群馬大学大学院医学系研究科放射線診断核医学、バイオイメージング情報解析学
遠藤啓吾、織内 昇、樋口徹也、飯田靖彦、花岡宏史、高野晃枝、宮久保満之、
Paudyal Bishnuhari

【目的・意義】

PET (ポジトロン断層画像撮像法)は SPECT (シン グルフォトン断層画像撮像法)、シンチカメラに比べ 定量性、解像度の点で優れており、有用な画像診断 法として注目されてきた。しかしながら現在 PET で 使用可能な放射性核種(RI)はいずれも半減期が短 く (¹⁸F:110 分、¹⁵0:2 分、¹³N:10 分、¹¹C:20 分)、 その使用にはサイクロトロンの設置が必要になるな ど費用がかかるため普及が制限されていた。近年、 がん診断における¹⁸F 標識グルコース(¹⁸F-FDG)の 有用性が明らかになるとともに製薬企業による ¹⁸F-FDG の供給が開始され、PET の普及は大きく進展 したが、一方でやはり¹⁸F標識薬剤では安定した PET 用製剤の供給に限界がある。これに対し、臨床に適 した半減期(数時間から数日)を持つ新規ポジトロ ン放出核種の利用は、サイクロトロンを必要としな い汎用性の高い PET 用放射性薬剤の開発へとつなが り、臨床診断に大きく貢献できる可能性を持つ。そ こで本研究では製薬企業からの供給が可能な程度の 半減期(現在臨床で広く用いられている¹²³Iの半減 期は約13時間)を有する新規ポジトロン放出核種を 製造し、がん診断に有用な PET 用放射性薬剤の開発 を行うことを計画した。

一方、新規 RI の製造は放射性薬剤を体内に投与し て治療を行うがんの内用放射線治療においても有用 性が期待される。現在内用放射線治療に用いられる RI は¹³¹I、⁹⁰Y、⁸⁹Sr のみであるが、治療での有効性 が期待される RI は他にも多数存在する。一方で内用 放射線療法の治療効果は標的となるがん組織の大き さ、性状と放射線のエネルギーとのバランスに左右 され、一般的に小さい組織には低エネルギーの放射 線が、大きな組織には高エネルギーの放射線が適し ていることが報告されている。すなわち性質の異な る種々の RI を利用することで治療効果を高めるこ とができる可能性がある。そこで内用放射線治療に 利用可能な新規 β⁻線放出核種を製造し、がん治療 における有効性を基礎的に検討することにより個々 のがん組織に対して最も高い治療効果を実現する個 別化医療に結びつけることを計画した。

【方法】

新しいPET診断用RIとして半減期:12.7時間の⁶⁴Cu に着目した。⁶⁴Cuは金属RIであることから化合物へ の導入にキレート結合部位を必要とするが、比較的 安定な放射性薬剤を得ることが可能である。がん診 断薬剤として放射性Cu標識ATSMを合成し、がん診断

JRR-4、T-パイプ・S-パイプ、画像核医学

における有効性を基礎的に検討した。実験には比較 的半減期の長い⁶⁷Cu (T_{1/2}=61.9時間)を使用した。⁶⁷Cu は391KeV、483KeV、576KeVの β -線を放出するRIで、 がん治療への適用が可能である。⁶⁷Zn (n, p)⁶⁷Cu反応 で製造し、陽イオン交換法により分離精製後、動物 実験に供した。すなわちHT-29腫瘍細胞をヌードマウ スに移植後、⁶⁷Cu-ATSM 7.4~11.1 kBqを尾静脈から 投与し、経時的に放射能の分布を調べた。

さらにがん特異的な抗原を認識する抗体の放射性 Cu標識体を合成し、がん診断、がん治療への適用性 について検討した。悪性リンパ腫に過剰発現する CD20を抗原とするモノクローナル抗体(NuB2)を放 射性Cuで標識し、マウスを用いてそのがん診断薬と しての有効性を評価した。抗体とRIの結合には 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-N,N',N",N"'-te traacetic acid (TETA)を用いた。CD20陽性細胞を移 植したSCID マウスの尾静脈から⁶⁷Cu-TETA-NuB2を 投与し、経時的に放射能の分布を調べた。さらに ⁶⁴Cu-TETA-NuB2を担がんマウスに投与し、PET装置を 用いてその体内動態を評価した。

さらに治療用核種としての¹⁷⁷Luの有用性につい ても検討した。¹⁷⁷Luは半減期 6.73 日、主なβ線の エネルギーが 0.176、0.384、0.497 MeV の RI で、高 い治療効果が期待できる。そこで¹⁷⁷Lu 標識 NuB2 を 作製し、マウスを用いてそのがん治療効果を調べた。 抗体と RI の結合には

1,4,7,10-tetraazacyclododecan-N,N',N",N",N""-tetra acetic acid (DOTA)を用いた。CD20 陽性細胞を移植 した SCID マウスに¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 を投与し、経時 的に放射能の分布を調べた。さらに RAMOS 細胞を移 植したヌードマウスに¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 を投与し、そ の抗腫瘍効果について評価した。

【結果】

製造した ⁶⁷Cu を ATSM と混和することにより ⁶⁷Cu-ATSM を合成した。標識は HPLC および TLC で確 認し、標識率、放射化学的純度は 95%以上であった。 HT-29 腫瘍移植ヌードマウスに ⁶⁷Cu-ATSM を投与し、 その体内動態を調べた結果、⁶⁷Cu-ATSM は投与直後か ら高く腫瘍組織に移行し(投与1 時間で 4.2%dose/g)、この集積は投与48時間後も維持され た(Fig. 1A)。



Fig.1 Biodistribution of (A) ⁶⁷Cu-ATSM in nude mice bearing HT-29 tumor xenografts and (B) ⁶⁷Cu-TETA-NuB2 in SCID mice bearing B-cell lymphoma RPMI1788. For each time point, data were acquired from five animals.

⁶⁷Cu-TETA-NuB2 についても同様に標識・精製後に
マウスに投与し、その体内動態を調べた。
⁶⁷Cu-TETA-NuB2 の標識率は約 90%、精製後の放射化
学的純度は 99%以上であった。⁶⁷Cu-TETA-NuB2 を投 与したマウスにおいて 24 時間で 16.3 %dose/g、48
時間で 17.0 %dose/g の高い腫瘍集積が認められた (Fig. 1B)。そこで ⁶⁴Cu-TETA-NuB2 を合成し、PET 装 置を用いてイメージング実験を実施した。約 3.7MBq/匹の ⁶⁴Cu-TETA-NuB2 を担がんマウスに投与 したところ、明瞭な腫瘍のイメージを得ることに成

功した (Fig.2)。



Fig.2 PET image after injection of 64Cu-TETA-NuB2 in SCID mouse bearing RPMI1788 tumor.

¹⁷⁷Lu は ¹⁷⁶Yb(n, γ)¹⁷⁷Yb(T_{1/2}=1.91 時間) → ¹⁷⁷Lu(T_{1/2}=6.73日)により得た。¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2を標 識・精製後、RPMI1788 腫瘍移植マウスに投与し、体 内動態を調べた結果、¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 は高く腫瘍に 移行し(投与24時間後で約16.2%dose/g)、滞留す ることが分かった(Fig.3)。そこで RAMOS 細胞移植



Fig.3 Biodistribution of ¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 in SCID mice bearing RPMI1788. For each time point, data were acquired from five animals.

ヌードマウスに¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 を投与し、経時的に その抗腫瘍効果を調べたところ、14.8MBq の投与に より腫瘍サイズが縮小することを認めた(Table 1)。

Table 1 Effect of ¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2 in nude mouse bearing RAMOS tumor

	1日目	3日目	6日目
体重 (g)	25	21	24
腫瘍サイズ (cm ³)	0.293	0.141	0.002

【考察】

一般的にがん細胞は低酸素状態にあり、低酸素組 織に選択的に Cu を集積させる性質を持つ Cu-ATSM は低酸素腫瘍診断薬剤としての有用性が期待できる。 さらに低酸素腫瘍は放射線感受性が低く治療抵抗性 であることが問題となるため、β⁻線放出核種である ⁶⁷Cu で標識した ⁶⁷Cu-ATSM を用いたがん治療の効果 も期待される。今回 ⁶⁷Cu-ATSM が腫瘍に高く集積し たことから ⁶⁴Cu-ATSM が低酸素腫瘍の PET 用診断薬 剤となり得ること、また ⁶⁷Cu-ATSM の投与により高 い腫瘍抑制効果が得られることが予測された。

放射性 Cu 標識抗体の検討結果から ⁶⁴Cu 標識抗体 が有用な PET 用がん診断薬になり得ることが示され た。また抗体は生体内で対応する抗原と特異的に結 合することから細胞障害性の強い β⁻線放出核種で 標識することでがん特異的な治療法(ミサイル療法) が可能となる。¹⁷⁷Lu-DOTA-NuB2による検討結果は RI 標識抗体によるがん治療が有効であることを示すと ともに¹⁷⁷Lu標識抗体と⁶⁷Cu標識抗体とを使い分ける ことでより効果的な治療を可能にすること、個々の 病態に適した個別化医療を実現できることを示唆す る。

以上の結果より新規 PET 用 RI を用いたがん診断、 がん治療の有効性が示された。

【成果の公表】

[学会発表]

- Iida Y., et al., Preclinical Evaluation of Radiolabeled Anti-CD20 Monoclonal Antibody, NuB2, for Cancer Therapy., Proc. Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging 32:suppl1 S206 (2005).
- IIDA Y., et al., Utility of ⁶⁴Cu for immuno-PET; in vivo measurement of radiation dose for radioimmunotherapy., Proc. Mol. Imaging 5, 361(2006), The Big Island of Hawaii, USA.
- 3) IIDA Y., et al., Application of PET imaging with [Cu-64] for quantitative evaluation of radioimmunotherapy., Proc. World Journal of Nuclear Medicine 5, suppl1 S189(2006), Seoul, Korea.

「海洋地殻上部の即発γ線分析」

Prompt gamma-ray analysis of upper oceanic crust

佐野貴司(国立科学博物館地学研究部)

Takashi Sano (Department of Geology, National Museum of Nature and Science)

三好雅也・下野まどか(熊本大学理学部)

Masaya Miyoshi, Madoka Shimono (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

目的と意義

ホウ素(B)および塩素(CI)は親水性元素であ るため、海洋底での熱水循環や海洋プレートが沈み 込む地域(日本列島など)での水循環を調べる上で 最も良いトレーサーとなる。故に地球内部における 水循環を議論する上では欠かせない元素である。両 元素は地球の物質中では海洋地殻の上部に最も多く 濃集しているが、その含有量は良く分かっていなか った。この理由はこれまでに海洋地殻(上位から順 番に噴出岩,貫入岩,深成岩)が連続的に採取され ていなかったからである。従って、地球内部での水 循環に関する定量的な議論はほとんど行なわれてい ない。

平成 17 年に行われた統合国際深海掘削計画 (IODP)の 309 および 312 次研究航海では、米国の ジョイデス・リゾリューション号によって、東太平 洋の海洋底下 1,500 m 以深の上部地殻の掘削を行な い、噴出岩から深成岩 (ハンレイ岩)までの連続採 取に成功した (図 1: Teagle et al., 2006; Wilson et al., 2006)。研究代表者の佐野は、この航海の乗船研究員 であり、上位から下位まで連続的に採取された試料 を持ち帰った。そこで、これら試料の B および Cl 含有量を決定し、上部海洋地殻での両元素含有量の 詳細な分布を明らかにすることを目的とした。この 目的が達成されれば、地球内部での流体循環の定量 的な見積ができるようになるという意義がある。

試料および方法

分析を行った試料は、東太平洋海底下の 1256D 孔から採取した 26 個の噴出岩、37 個の貫入岩、5 個の深成岩である(図 1、2)。これら試料は様々な 深度(海底下 369~1,503 m)から連続的に採取した ものであるため、海洋地殻の上部を反映している。

まず、ここでは採取した試料の 2 次鉱物と変成 (変質)温度について記述しておく。この理由は、2 次鉱物は変成温度の違いにより晶出する種類が異な り、B と Cl はこれら 2 次鉱物に濃集しているからで ある。噴出岩から貫入岩の最上部にかけての変成温 度は、下にいくにつれて~100℃(セラドナイトやサ ポナイト)から~250℃(緑泥石など)へと段階的に 上昇する。貫入岩中での変成温度は下に向かうにつ れて高くなり、海底下 1,300 m を超えると緑泥石よ りも晶出温度の高いアクチノ閃石の頻度が多くなる。 さらに海底下 1,350 m よりも深い部分には角閃石が 晶出することから、変成温度は~400℃であると推定 される。深成岩には~400℃の変成を受けてアクチノ 閃石や角閃石が 2 次鉱物として晶出している。

JRR3M T141、即発ガンマ線分析装置、地球科学・宇宙科学



図1 試料の採取地点・Hole 1256D 孔 (Teagle et al., 2006; Wilson et al., 2006 を簡略化)

全ての試料は粉にした後、0.6-0.8 g を 105-110℃ のオーブンの中で乾燥した。これを厚さ 2-3 mm、直 径 12 mm にプレス錠剤化し、フッ化エチレンプロピ レン (FEP) フィルムで作製した袋中に融封した。 中性子放射化とガンマ線測定には JRR-3M 炉の熱中 性子ガイドビームに設置された即発ガンマ線分析装 置を用い, 3,000~19,000 秒の照射を行った.

試料の形状や中性子束の変動に伴うガンマ線強度の変動は、ケイ素を内部標準として補正した(佐野他、1998). 定量を行った元素はB、Clの他は、チタン(Ti)、カリウム(K)、サマリウム(Sm)、ガドリウム(Gd) である。各元素の分析方法の詳細に関しては、Sano et al. (1999, 2004, 2006)に従った。なお、蛍光 X 線分析装置を用いて主成分(ケイ素やTi)の定量もあわせて行った。

結果

まず、即発ガンマ線分析の確度を確かめるために、 Ti の分析結果を蛍光 X 線分析で定量した Ti 含有量 と比較した(図3)。2つの異なった方法で分析した 結果は 0.2 重量%以内で一致した。この違いは即発 ガンマ線分析の確度(0.02 重量%)よりは大きいが、 下記で示すような地球科学試料の含有量の違いに比 べるとはるかに小さく、無視できる。

海洋地殻上部の B 含有量は浅い(海底下<850 m) 噴出岩中が最も高く、0.9~6.0 ppm という結果となっ た(図 2)。これは 2 次鉱物であるセラドナイトやサ ポナイト(B 含有量>100 ppm)が浅部に存在するこ とと調和的である。一方、貫入岩中は深さと共に B 含有量が低下していく。これは高温(>350℃)状態 で B は岩石から流体へ抜けていくという実験結果 (Seyfried et al., 1984)で説明可能である。なお、上 部海洋地殻中の B 含有量の平均値は 2.1 ppm と見積 もられた。

新鮮な噴出岩の Cl 含有量は~100 ppm であり、 これは過去の研究で報告されている噴出岩の含有量 と同じである。貫入岩から深成岩にかけての Cl 含有 量は深度とともに増加し、~100 ppm から>1,000 ppm へと変化する (図 2)。

この Cl 含有量の増加は、主要な 2 次鉱物が深度 とともに緑泥石→アクチノ閃石→角閃石と変化する のに対応している。



図2 各試料の採取深度に対するホウ素(B)と塩素(Cl)の分析結果

図 2 の Cl 含有量の変化は、これら 2 次鉱物中の Cl 含有量が緑泥石、アクチノ閃石、角閃石の順番に増 加していることと調和的である。なお、上部海洋地 殻中の Cl 含有量の平均値は 334 ppm と計算される。 この値は過去の見積値 (50 ppm; Ito et al., 1983) と比 べると大きい値となった。

評価

本研究で求めた上部海洋地殻中の B および Cl 含 有量は、今後、地球深部の流体循環を議論する研究 により使用されると期待される。



図3 即発ガンマ線分析と蛍光X線分析によるTiO₂の定量結果の比較

引用論文

- Ito, E., D. M. Harris, and A. T. Anderson Jr. (1983), Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1613-1624.
- 佐野貴司,福岡孝昭,長谷中利昭,米沢仲四郎,松 江秀明,澤幡浩之(1998),即発γ線による火山 岩中ホウ素の分析:ケイ素を用いた内部標準法, *RADIOISOTOPES*,47,
- Sano, T., T., Fukuoka, T. Hasenaka, C. Yonezawa, and H. Matsue (1999), Accurate and efficient determination of boron content in volcanic rocks by neutron induced prompt gamma-ray analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 239, 613-617.
- Sano, T., T. Fukuoka, and T. Hasenaka, (2004) Determination of chlorine contents in Geological Survey of Japan reference materials by prompt gamma neutron activation analysis, *Geostandards Geoanal. Res.*, 28, 443-448.
- Sano T., T. Hasenaka, H. Sawahata, and T. Fukuoka (2006), Determination of Ti, K, Sm and Gd values in Geological Survey of Japan reference materials by prompt gamma neutron activation analysis, *Geostandards Geoanal. Res.*, 30, 31-37.

- Seyfried Jr., W. E., D. R. Janecky, and M. J. Mottl (1984), Alteration of the oceanic crust: implications for geochemical cycles of lithium and boron, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 557-569.
- Teagle, D. A. H., J. C. Alt, S. Umino, S. Miyashita, N. R.
 Banerjee, D. S. Wilson, and the Expedition 309/312
 Scientists (2006) *Proc. IODP*, 309/312: Washington,
 DC (Integrated Ocean Drilling Program Management International,

Inc.). doi:10.2204/iodp.proc.309312.2006.

Wilson, D.S., et al. (2006), Drilling to gabbro in intact ocean crust, *Science*, 312, 1016–1020. doi:10.1126/science.1126090.

成果の公表

Sano T., M. Miyoshi, S. Ingle, N. R. Banerjee, M. Ishimoto, and T. Fukuoka, Boron and Chlorine Contents of Upper Oceanic Crust, Basement Samples from IODP Hole 1256D, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, in press.

樹木の防御反応と水分動態 Defense Responses of Trees and Dynamics of Water Distribution

東京大学大学院農学生命科学研究科 山田利博、永石憲道、田野井慶太朗、中西友子

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo

I. 研究の目的と意義

中性子線は水素中での減衰率が大きいことから、 中性子ラジオグラフィ (NRG) 法は樹木の材内をは じめとする植物体内の水の分布を非破壊的に知る有 用な手法である。樹木では材の病変部で健全部と異 なる水分分布を示すが、これは樹木の防御反応との 関連が考えられるため、両者の関係解明を目的とし た。

非破壊的に水分分布の変化を捉えることができれ ば、樹木の診断や病態生理等さまざまな応用が考え られる。例えば、野外における樹木の倒壊の危険度 診断に音響波伝達速度やy線の透過率測定が用いら れ始めている。これらを含め、腐朽部、空洞部を捉 えるための非破壊診断法は腐朽程度だけでなく水分 等の密度分布に左右される。材変色部、腐朽部の水 分分布のパターンは樹種によって異なることが推測 され、診断の確度を低くする要因となる。この水分 分布の変動の検出、さらにその原因となる樹木の生 理的な反応の追跡を実験的に行うために NRG が利 用できると考えられる。

今回は、傷害に対する樹木木部の防御反応と水分 分布が樹種によってどのように異なるかを知るため に、いくつかの樹種を用い、まず最初に自然の傷害 を受けた枝で、次に共通の人為的な傷害を与えた主 幹および枝/苗木で、NRG による観察を行った。

なお、以下の実験はすべて JRR-3M 7R の TNRF を 利用して行った。熱中性子のフラックスは 1.5×10⁸ n/cm²/s である。

II.自然傷害枝の観察

1. 緒言

樹木は自然にも多くの機械的傷害を受ける。傷害 の形状は不定であるが、樹種特有の組織と反応に基 づいた傷害部の様式を示すはずである。そこで、ま ず自然に傷害を受けた種々の樹木の枝について防御 関連組織や水分の分布がどのようになっているかを 調べた。

2. 実験

東京大学附属演習林田無試験地(西東京市)で、

JRR-3M 7R 中性子ラジオグラフィ装置 樹木医学

T. Yamada, N. Nagaishi, K. Tanoi and T.M. Nakanishi

プラタナス、ヒノキ、イロハモミジの、(財)新技術 開発財団植物研究園(熱海市)で、ヤマモモ、ヤブ ツバキ、シダレザクラの傷害枝(外部に露出した傷 のある枝)を採取した。イメージングプレート (IP) で透過像を、また CCD カメラ(200mm レンズ)に よって CT 像(横断面および縦断面)を得た。

同じ試料で新鮮時、乾燥時を比較することはでき なかったが、いずれの樹種も新鮮な試料と乾燥した 試料の観察で水分や防御関連物質の分布を検討した。 3. 結果

3-1. 透過像の観察

透過像(図-1)では針葉樹(ヒノキ)と広葉樹の 特徴を区別することはできなかった。枝先枯れの場 合は広葉樹でも乾燥が進むため NRG で生存部と区 別することができた。また、防御関連物質の集積に ついては傷害の方向によっては十分確認できた。



乾燥枝(田無試験地) 新鮮枝(田無試験地) 上からプラタナス、ヒノキ、モミジ(各2本)



新鮮枝(植物研究園)

スタンダードはテフロンのステップ

乾燥枝(植物研究園) 上からヤマモモ、ヤブツバキ、シダレザクラ(各2本) 図-1. 自然傷害枝の透過像

枝が不整形の円柱状であることに加え、さらに形 態の変異に富む傷害部を単なる透過像で解析するの は困難であった。こうした枝の解析には CT 像の構 築が必要であると考えられる。

3-2. CT 像の観察

傷害部の中心付近で最も傷害が顕著な部位の横断 面を CT 像により観察した(図-2)。また、縦断面 での観察も行った(図-3)。

乾燥試料の観察から、どの樹種も病変部(材変色 部)の周囲に不揮発性の物質が集積(防御関連物質 と考えられる)していることが分かった。特に針葉 樹のヒノキで顕著であった。この物質の集積は新鮮 試料では水分によってマスクされ不明瞭になったこ とから、水分、防御関連物質の両者の分布状況を知 るには新鮮試料と乾燥試料とを比較する必要がある と考えられた。

針葉樹のヒノキでは防御組織を含む病変部で含水 率の低下が確認された。しかし、広葉樹のプラタナ ス、モミジ、ヤブツバキ、ヤマモモでは含水率の低 下は不明瞭であった。また、シダレザクラでは逆に 防御関連物質とともに水の集積の可能性がみられた。 4. まとめ

同じ試料の新鮮時と乾燥時の比較はできなかった が、おおまかな各樹種の傷害様式の特徴をつかむこ とができた。傷害部内部の様子を非破壊で観察する ことで、傷害の履歴まである程度推測可能であった。 病変部と水分との関係については広葉樹間では大き な差異がなかったが、針葉樹と広葉樹とで大きく異 なっていた。





図-2. 自然傷害枝の横断面 CT 像 それぞれ、左が新鮮試料、右が乾燥試料



プラタナス

ヒノキ



イロハモミジ(枝先枯) シダレザクラ



ヤブツバキ ヤマモモ図-3. 自然傷害枝の縦断面 CT 像それぞれ、左が新鮮試料、右が乾燥試料

III.人為傷害木の観察

1. 緒言

傷害に対する樹木の反応と水分分布の変化、材組 織構造との関連を解明することを目的として、各種 樹木に人為的な傷害を与える試験を行った。

2. 実験

袖ヶ浦市にある(株)富士植木長浦圃場で、夏季 に針葉樹のイチョウ(ここでは針葉樹として扱う)、 カヤ、広葉樹のマテバシイ、シラカシ(以上、放射 孔材)、サルスベリ、ヒメシャラ、サクラ(関山)、 タブノキ(以上、散孔材)の計8種の樹木の主幹に 径 15mmのドリルで、また枝あるいは苗木に径 2.5mmのドリルで貫通する穿孔傷害を加えた。傷害 の1週間、2か月、1年、3年後に傷害部を採取した。 主幹は約10~12mm厚の円板にしてIPを用いて透過 像を観察した。枝あるいは苗木は長さ約20cmに切 断して、CCDカメラ(105mmレンズ)で撮像しCT 像を構築した。

水分や防御関連物質の分布パターンを明らかにす るため、上記試料のいずれも新鮮試料と絶乾試料の 観察を行った。

3. 結果

3-1. 主幹部の傷害-樹木円板の透過像

主幹部の傷害1週間後の観察例を図-4に、3年後の観察例を図-5に示す。

針葉樹のイチョウやカヤでは1週間後の材変色は 明瞭でなく、広がってもいなかった。材変色は2か 月後には明瞭になり、その長さは2か月以降も拡大 した。イチョウでは1週間後から材変色部の乾燥が 認められた。カヤでは乾燥部は2か月後、1年後で も透過像で確認されなかったが、3年後の試料では 認められた。

広葉樹についてみると、ヒメシャラでは、1週間 後には材変色部が明瞭に認められ、2 か月後にはさ らに濃くなった。しかし、材変色の大きさは軸方向、 接線方向ともほとんど広がることはなかった。透過 像では材変色関連の乾燥部は全く認められなかった が、傷の周囲の物質(水あるいは防御関連物質)の 集積は1週間後には既にみられた。マテバシイやシ ラカシも材変色部の形成・拡大あるいは傷の周囲の 物質の集積についてはヒメシャラと同様であった。 ただし、マテバシイでは1週間後の材変色はやや薄 く、その軸方向の長さは2か月を越えても拡大した。 タブノキも上記広葉樹と同様であったが、1 週間後 の材変色はやや薄かった。1 週間後の幹では肉眼で 軸方向に乾燥部がみられたが、透過像では確認でき なかった。材変色の軸方向の長さは2か月を越えて も拡大した。傷の周囲の物質は透過像で明瞭であり、 特に1年後で上下に伸長していた。サクラも材変色 は1週間後で明瞭で、材変色のその他の特徴や物質 の集積については他の広葉樹と同様であった。1週 間後に肉眼で内層からの乾燥がみられたが透過像で は不明瞭であった。サルスベリも材変色は1週間で 明瞭で、材変色のその他の特徴や物質の集積につい ては他の広葉樹と同様であった。



材変色不明瞭 乾燥試料 材変色明瞭 乾燥試料
 イチョウ シラカシ
 図-4. 傷害1週間後の材変色と乾燥試料の NRG 像

傷害3年後の観察でも、すべての樹種の乾燥試料 で傷害2か月後、1年後と同じく材変色部の周囲に 形成された反応障壁に防御関連物質と推測される不 揮発性物質の集積が認められた。

カヤでは傷害1年後と異なり、イチョウと同様な 針葉樹に一般的な変化、つまり傷害部周囲の材変色 部の乾燥が観察された。また、タブノキでは1年後 にわずかに認められた材変色部への水の集積が顕著 になった。他の広葉樹、シラカシ、サクラ、サルス ベリでは付傷1年後と同じく材変色部の乾燥も水の 集積も認められなかった。



タブノキの材変色 乾燥試料 新鮮試料 図-5. 傷害 3 年後の材変色と NRG 透過像

次に、針葉樹と広葉樹の代表例としてイチョウと タブノキの傷害1年後の試料について中性子透過度 をグラフ化した(図-6)。

イチョウではタブノキに比べ元々の含水率が高い が、材変色部では極端に乾燥(グラフの中央の窪み では新鮮試料と乾燥試料の線が近接)したのに対し、 タブノキでは材変色部の乾燥は認められなかった。 タブノキでは傷害孔があるにもかかわらずマスクさ れるほどなんらかの物質の集積が顕著であり、材変 色部で水分が増加しているようである。

乾燥試料で防御関連物質についてみると、イチョ ウでは材変色部の周囲に薄い帯状に集積がみられ、 そこより内側が乾燥していた。タブノキではイチョ ウほど顕著でないが集積が認められた。

以上のように、材変色は傷害1週間後では特に針 葉樹では不明瞭であったが、2か月後以降はどの樹 種も明瞭になった。水平方向の材変色の範囲はどの 樹種もほとんど広がらなかった。イチョウでは傷害 部の周囲で早くから乾燥部が認められたが、同じ針 葉樹でもカヤでは乾燥部の形成は普遍的でないか遅 かった。広葉樹では材変色が生じても傷害部周囲の 乾燥はほとんど認められず、タブノキのように逆に 水の集積が推測される樹種があった。針葉樹、広葉 樹とも材変色部の境界で防御関連物質と思われる不 揮発性物質の集積が1週間後にはすべての樹種で認 められ、その量は時間の経過とともに増加した。防 御組織形成の時間経過が同じであっても材変色部の 水分分布が樹種によって異なることが確認された。





図-6. 傷害 1 年後の傷害部(白線部)の中性子透過 阻害度

青線:新鮮試料、赤線:乾燥試料

3-2. 苗木/枝の傷害部の CT 観察

新鮮試料の縦断面断層像の例を図-7に示す。

針葉樹:イチョウでは傷害1週間後には CT で既 に軸方向に長い明瞭な乾燥部が観察され、その後の 拡大は認められなかった。一般に材変色(特に傷害 のみに起因する材変色)は接線方向の拡大は小さく 接線方向に長いが、縦断面の CT 像観察が有効であ ることが確認された。カヤでは CT でも乾燥部はみ られず、広葉樹と同じような像であった。

広葉樹: すべての広葉樹で傷害部の周囲に乾燥部 は認められなかった。傷の周囲の物質(水あるいは 防御関連物質)の集積も CT で確認された。特にタ ブノキの1年後で上下に伸長しているのが顕著であ った。

CT でも病変部の周囲における防御関連物質の集積はどの樹種も傷害 1 週間後にわずかにみられ、2 か月後には増加して顕著になった。

傷害1週間後



傷害2か月後



傷害1年後



イチョウ カヤ シラカシ マテバシイ タブノキ サクラ図-7. 傷害枝新鮮試料の縦断面 CT 像

次に、傷害1年後の新鮮試料と乾燥試料との比較 (水と防御関連物質の分布パターン)を図-8に示す。 針葉樹では、イチョウで付傷部の周囲に早くから 材変色部より広い縦長の乾燥部が形成された。これ は、スギ、ヒノキでみられる乾燥部と共通と考えら れる。しかし、針葉樹でもカヤではこのような乾燥 部はみられなかった。シラカシ(放射孔材、常緑樹)、 サクラ(散孔材、落葉樹)、ヒメシャラ(散孔材、 落葉樹)といった広葉樹では材変色が生じても傷害 部周囲の乾燥はほとんど認められなかった。タブノ キ(散孔材、常緑樹)では逆に水の集積が推測され た。

絶乾状態にした試料の観察では、IP による観察結 果と同じく、針葉樹、広葉樹とも材変色部の境界で 防御関連物質と思われる物質の集積が1週間後には すべての樹種で認められ、その量は時間の経過とと

もに増加した。

散孔材(一部半環孔材)と放射孔材とで共通する 特徴はなかった。水分分布に差異を生じる機構や、 差異と樹木の構造や生理的性質との関連を検討する 必要がある。本報告では省略するが、一つの試みと して各樹種の傷害部の組織化学的観察を行っている。



それぞれ、左が乾燥試料、右が新鮮試料

4. まとめ

材変色は傷害後次第に明瞭になった。材変色の大 きさは、水平方向ではどの樹種もほとんど広がらな かったが、軸方向に長くなった。イチョウでは傷害 部の周囲で早くから軸方向に長い乾燥部が認められ た。これはこれまでのスギやヒノキでの研究結果と 一致し多くの針葉樹に共通する特徴と考えられたが、 カヤでは明瞭でなかった。他の針葉樹についてもど ちらのタイプか確認を要する。広葉樹では材変色が 生じても傷害部周囲の乾燥はほとんど起こらず、逆 に水の集積が推測される樹種があった。針葉樹、広 葉樹とも材変色部の境界で防御関連物質と思われる 固形物の集積が1週間後にはすべての樹種で認めら れ、その量は時間の経過とともに増加した。

IV. 今後の課題

新鮮試料と乾燥試料との比較、特に CT によって 病変部の断層像を得ることで、樹種による病変部あ るいは防御反応発現部位の特性の違いが明瞭に示さ れた。今後は、NRG 以外の手法でもって、木部の組 織構造あるいは防御反応のタイプと水分分布との関 連を明らかにすることが必要である。

また、樹種による水分分布の差異が確認されたこ とから、現場での非破壊手法による腐朽診断ではこ の点を考慮する必要がある。季節あるいは水ストレ スによっても水分分布が変わることが予想されるの で、この変化を NRG によって検出することも今後 の課題である。

V. 成果の公表

- Yamada, T., Yamato, M. & Nakanishi, T.M. (2005) Influence of water stress on lesion expansion in the xylem of *Cryptomeria japonica* seedlings inoculated with a canker fungus *Guignardia cryptomeriae* revealed by neutron radiography. International Forest Review 7(5):373 (XXII International Union of Forest Research Organizations World Congress Abstract)
- 山田利博 (2005) 中性子ラジオグラフィで見る樹木 木部の傷害に対する反応.第3回日韓中性子ラジ オグラフィワークショップ「中性子ラジオグラフ ィ」専門研究会(平成17年度)報告書:128-143
- Yamada, T. (2006) Influence of water stress and wetness of open wound on lesion expansion in the xylem of *Cryptomeria japonica* seedlings inoculated with a canker fungus *Guignardia cryptomeriae*.8th International Mycological Congress Abstracts Book:179
- 山田利博・永石憲道・山下得男・小山常夫・神庭正 則・大島 渡 (2006) 中性子ラジオグラフィでみ た傷害後の樹木の水分と防御組織の変化. 第11回 樹木医学会大会講演要旨集 11:69
- 山田利博 (2007) 樹木の中を診る-材変色腐朽防止 と正確な危険度診断のために-. グリーンエージ 2007 年 1 月号:30-33
- 山田利博・永石憲道・山下得男・小山常夫・神庭正 則・大島 渡・飯倉 寛 (2007) 各種樹木におけ る傷害後の水分分布の変化および防御組織形成. 第118回日本森林学会大会学術講演集:46
JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化-II

Development of Measurements for Multiphase Flow Dynamics -II by Using Neutron Beam of JRR-3M

京都大学原子炉実験所 三島 嘉一郎

1. 研究目的

沸騰や凝縮を伴う混相流は、多くの動力プラント、 化学プラントおよび空調・冷凍装置に関係し、これ らの機器の最適設計を行う上で極めて重要である。 近年、気液二相流や固液二相流に関して様々な数値 解析手法が発達し、解析対象によっては精度の高い 予測が可能となってきているが、高レイノルズ数流 れや相変化を伴う混相流などについては必ずしも理 解は十分ではなく、さらに検討を行う必要がある。

中性子ラジオグラフィは X 線(あるいはγ線)ラ ジオグラフィと相補的な性質を有し、混相流計測に 貴重な情報を提供する有力なツールの一つである。 しかし、時間平均を対象としたボイド率計測や CT 解析の技術はほぼ確立しているものの、混相流の動 態計測法に至っては数多くの課題が残されている。

高速度で動態を計測する際の課題の一つは、画質 の劣化である。これは中性子の計数誤差と撮像系の ノイズに起因するが、もし中性子束の増大が望めな いとすれば撮像系を改良するしか方法は残されてい ない。京都大学の研究グループでは、これまで高感 度イメージ・インテンシファイアの光電面に中性子 用蛍光コンバータと相性の良い半導体光電面

(GaAsP)を選択し、高解像度高速度カメラと組み 合わせることでノイズの低減を行ってきた¹⁾。しか し、蛍光コンバータを用いて高感度・高解像度を現 在以上の高いレベルで両立させることは極めて困難 であり、今後は撮像系の量子効率をさらに向上させ るためには、中性子イメージ・インテンシファイア などの開発が必要であろう^{2,3)}。

もう一つの課題としては、得られた画像から混相 流の理解に対して有益な情報を抽出する計測処理手 法を開発することである。これまでの共同利用では 主に中性子ラジオグラフィ高速度撮像法と PIV(Particle Image Velocimetry)や PTV(Particle Tracking Velocimetry)を併用して、液体金属二相流の 液相速度分布計測法を開発してきた⁴⁾。しかしなが ら、これまでの体系は、急激な相変化を含む体系で はなかった。

今回の共同利用では、相変化を含む液体金属流を 対象として実験を行い、得られた画像から熱流動研

JRR-3M, TNRF-2,中性子ラジオグラフィを用いた構造解析

究に有用な物理量を算出することを目的とした。

2. 溶融金属中における液滴の直接接触蒸発現象

例えば、液体金属冷却高速増殖炉でシビアアクシ デントが発生し、炉心が溶融した場合には燃料とス ティールからなる沸騰プールが形成されることが予 測されている。この場合、スティールの沸点が燃料 の融点とほぼ等しいために、溶融燃料中で、構造材 であるスティールが沸騰する。この沸騰二相流は液 体と気体の密度比が通常の気液二相流と比較して1 桁程度高く、高密度比の気液二相流を形成する。こ れまで、京都大学のグループではこの高密比気液二 相流の特性を解明するために様々な実験を行ってき た。しかしながら、沸騰のソースとなるスティール の沸騰/蒸発現象には言及していない。本研究では、 この高密度比体系における直接接触蒸発現象を対象 として、溶融金属中-水の直接接触蒸発現象をとり あげた⁵。

加熱された溶融金属内に液滴を噴射させると、液 滴は溶融金属内で蒸発しながら溶融金属中を上昇す る。この場合、二相気泡の体積変化を中性子ラジオ グラフィを用いて計測すれば蒸発速度が算出が可能 である。次に界面における熱伝達率を特定するため には界面面積を求める必要があるが球形を仮定する ことで算出が可能である。したがって、本研究では、 まず、球形を仮定して解析を行った。さらに、単一 液滴を噴射させた場合には、通常の気液二相流と同 様に水と蒸気からなる二相気泡は球形や楕円形、さ らには笠状と変化する。多くの場合にはこれらの気 泡形状は Fig.1 に示すように回転対称体となること が多く⁵、本研究では回転対称体を仮定して解析も 行った。



Cap bubble Ellipsoidal bubble Fig.1 Axial symmetrical bubble.



Fig.2 Schematic of Experimental Apparatus.

3. 実験装置及び実験方法

Fig.2 に実験装置の概略を示す。試験部はアルミニ ウム製矩形容器(高さ 600 mm、幅 100 mm、奥行き 20 mm)であり、試験部底部にはステンレス製液滴 噴射ノズル(内径 0.5 mm)が設けられている。矩形 容器上部には加熱用電気ヒータが取り付けてあり、 試験部下部はアルミニウム製フィンおよび空冷ファ ンが取り付けられてある。容器上部を加熱、下部を 冷却することにより、垂直方向に温度勾配を発生さ せ、安定な密度成層を実現することができる。流体

Table 1 Experimental conditions

Run No.	TC1	TC2	TC3	TC4	TC5	TC6	Temperature Gradient	Comments	
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	$(\Delta T/\Delta y)_{ave}[K/m]$		
Run 4	104.4	105.8	106.2	106.1	103.7	100.1	25	Non boiling	
Run 5	107.4	109.0	108.2	107.2	104.2	100.2	40	Non boiling	
Run 6	111.2	111.7	110.3	107.5	103.9	100.0	64.5	Non boiling	
Run 7	115.3	115.3	112.0	108.5	104.0	100.0	80.5	Boiling	
Run 8	120.2	118.7	115.3	110.0	104.5	100.0	107.5	Boiling	
Run 9	125.0	124.3	119.6	112.2	105.3	100.6	142.5	Boiling	
Run 10	125.0	125.2	124.7	121.7	111.0	102.0	137	Boiling	
Run 11	130.2	129.6	128.8	121.8	109.9	102.4	188.5	Boiling	
Run 12	134.8	134.7	133.7	129.5	111.4	101.8	223	Boiling	
Run 13	140.5	140.2	139.1	136.2	115.2	101.4	239	Boiling	
Run 14	144.1	144.0	143.0	138.2	121.6	104.1	213.5	Boiling	

としては、ニュートン合金(融点95℃)および純水 を用いた。 溶融金属の温度計測は、アルメル・クロ メル熱電対により試験部底部から 2.5cm, 7.5cm, 10cm の3個所の位置で行った。液滴流量は、チュー ブポンプの回転数により調整した。実験は容器下部 を約 100℃に保ち、Table1 に示すように液滴流量お よび容器の上部温度を変化させて行った。

4. 実験結果及び考察

Fig.3 に液滴の蒸発の様子を示す。撮像速度は毎秒 500 コマであるが、ここでは 80ms 毎の画像をならべ ている。画像中のほとんどを占める灰色の部分が溶 融金属を示し、矢印の先端の黒い点は液滴を示す。 Run4 は、上下の温度差が小さく、液滴は蒸発するこ となく溶融金属中を上昇する。しかし、Run11、Run13 に示すように上下の温度差が大きくなると直接接触



Fig.2 Water droplet evaporating in Newton's alloy taken by neutron radiography



Fig.3 (a) Simple image binarization.



Fig.3 (b) Original image and calculated results.



Fig.3 (c) Calculated bubble shape.

Fig. 3. Consecutive bubble images.

熱伝達により液滴内で蒸発が起こり、二相気泡が生 じていることがよくわかる。さらに画像から、二相 気泡は楕円から笠状気泡に変化していることも明瞭 に観察することができる。従来の報告^のでは同じよ うな体系で発生する二相気泡は縦長の気泡となるこ とが報告されているがこれはノズル部における蒸気 噴射による影響によるものと考えられる。

Fig.4 は画像処理による気泡形状の抽出結果を示 す。Fig.4(a)は、二値化による画像処理である。この 処理では、気泡の界面がノイズの影響を受けて滑ら かではなく、二値化のための閾値も理論的に決定す ることが難しい。Fig.4(c)は回転対称を仮定した解析 結果を、Fig.4(b)は現画像に Fig.4(c)で得られた気泡 の輪郭を重ねて表示してある。これらの気泡形状の 抽出結果からわかるように回転対称を仮定した計算 結果は現画像の観察結果と良く一致することがわか る。また、この解析では二相気泡の体積をもとに気 泡形状を算出するため、各時刻における体積は実験 結果と同じである。抽出された気泡の高さおよび幅 も良く一致していることから、本実験条件では二相 気泡を回転対称体として仮定しても良いことが示唆 された。

5. 結論

中性子ラジオグラフィを用いてより詳細な混相流 研究を行うために、溶融金属中の液滴の直接接触蒸 発現象を対象として実験を行い、発生した二相気泡 の形状が回転対称体と仮定して気泡画像の抽出を行 った。結果から、単なる二値化処理では界面はノイ ズの影響によりスムーズではなく、閾値の決定も難 しいが、回転対称体を仮定した解析の場合には、各 時刻で計測した体積を用いるために解析上、合理的 に界面位置を決定することが可能であった。もちろ ん、この解析方法は回転対称が仮定できる条件にし か適用できないことに注意する必要がある。

今後の方針

これまで液滴の直接接触蒸発現象については、単 一液滴を用いた実験を行ってきたが、今後はさらに 現実的な問題として多数の液滴が蒸発する場合の実 験を行う予定である。現在、当研究グループでは、 共同利用研究の課題として「JRR-3M 熱中性子を利 用した混相流の動態計測法の高度化-II」を行ってい るが、さらに継続して、今後も急激な相変化を伴う 混相流の計測技術の開発を行いたいと考えている。

参考文献

[1] Y. Saito, K. Mishima, Y. Tobita, T. Suzuki, and M. Matsubayashi, Proc. 9th Int. Symposium on Flow Visualization, Edinburgh, U.K. 2000.

[2] W.B.Feller et al., "Gamma Insensitive Higly Borated Microchannel Plates for Neutron Imaging", Proc. 8th World Conference on Neutron Radiography, Gaithersburg, Maryland, USA. Oct.16-19. 2006.

[3] K.-I. Mochiki et al., "Neutron Color Image Intensifier", , Proc. 8th World Conference on Neutron Radiography, Gaithersburg, Maryland, USA. Oct.16-19. 2006.

[4] Y. Saito et al., "Application of High Frame Rate Neutron Radiography to Liquid-Metal Two-Phase Flow Research," Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, vol.424, pp.229-234, 2005.

[5] Y. Saito et al., "Shape Measurement of Bubble in a Liquid-Metal", Proc. 6th Int. Topical Meeting on Neutron Radiography, Kobe, Japan, Sept. 14-18,2008.

[6] Y.Nishi et al., Proc. 11th IHTC, Kyongju, Korea, August 23-28, 1998

中性子イメージ・インテンシファイアのための動画撮像システムの開発

Development of Imaging System for Neutron Image Intensifier

持木幸一、和田泰明、岡崎道彦

K. Mochiki, Y. Wada and M. Okazaki

武蔵工業大学 Musashi Institute of Technology

1. はじめに

平成16年度から17年度にかけて2年間で行っ た中性子イメージ・インテンシファイア(II) の性能試験は極めて良好な結果が得られた。この 成果をふまえ、TNRF2における動画撮像用の 撮像系の整備を行い、高速CT、ひいてはダイナ ミックCT用の高性能な撮像システムの開発を行 ったので報告する。

2. 中性子 I I を用いた中性子CT

従来の中性子用蛍光コンバータと高感度カメラ から成る撮像装置では、中性子の検出効率が悪い ために統計的な揺らぎが多く、ゆえにCT用のデ ータを得るには長時間かけて撮像するのが一般的 である。3次元CTでは再構成処理のために多数 の透過像を必要とするため、撮像作業は長時間に 及び、また被検体の放射化も問題となっている。

中性子イメージ・インテンシファイア(以下中 性子 I. I.) はこれらの欠点を克服する撮像装置 である。中性子に対し高い検出効率を持ち、より 短時間で撮像作業を行えるようになる[1,2]。

2.1 中性子CTシステム

中性子 I. I. を用いたCT用中性子透過像撮 影システムの構成を図1に示す[3]。被検体を透過 してきた中性子は撮像装置によって可視化され、 その像を撮像素子(カメラ等)によって撮影する。 CTの再構成処理を行うためには、被検体を様々

な角度から撮影した透過像が半回転分だけ必要と なる。よって図に示すように被検体はターンテー ブル上に置かれ、テーブルを一定速度で回転させ ながら被検体に中性子線を照射し、連続で透過像 を撮影した。

実験では透過像の撮影に EPIX 社製 SV9M001 のCMOSビデオカメラと、特別に調整された東 芝製3板式カラーCCDビデオカメラを使用した。 CMOSカメラの画素数は 1280×1024 画素であ り、30fps で 8bit もしくは 10bit グレースケール 画像を撮影できる。CCDカメラの画素数は 640x480 画素であり、DVDビデオデッキに 30fps で 8bit グレースケール動画として記録した。また 比較用として、中性子I.I.ではなく蛍光板に よる従来の撮像装置を用いて長時間撮像も行って 透過像を取得した。この撮影には浜松製 C4880 冷 却型CCDカメラを用いた。その画素数は 1024x1024 画素(1008x1023 で処理)であり、32bit グレースケール画像を撮影できる。よって今回の 実験では、CT用透過像を3種類の条件でそれぞ れ取得した。その撮像条件を表1に示す。

表1 撮像条件

坦佈丰了	撮像装	画像	撮像	撮像
	置	解像度	時間	枚数
冷却型CCD	蛍光板	1008x1023	7200 秒	600
3板式カラー	ᆂᄴᄀᄁ	C40 400	18 秒	540
CCD	中性于II	640x480		
CMOS	中性子II	1280x1024	9秒	270

被検体として、独自に製作した円筒形のCT解像 度評価用インジケータを使用した。インジケータ はアルミニウム製であり、内部には様々な形状・ 大きさの空洞が存在し、その一部には鉄などが埋 め込まれている。実験を行った施設は日本原子力 研究開発機構(JAEA)のJRR-3Mである。 ここではL/D=176であり、照射される熱中 性子束は $1.5 \times 10^8 n/cm^2 \cdot s$ である。

2.2 中性子イメージインテンシファイア

中性子CTでは、中性子で得られる透過像の画 質が、X線と異なり量子的揺らぎ成分のノイズの 影響が強く受けるため、撮像系には高い検出効率 が求められる。従来の撮像装置では、Gd₂O₂S;Tb や⁶LiF;ZnSの中性子用蛍光板を用いるのが一般 的である。この方式の構成を図2に示す。この方 式では、蛍光をレンズで集光する過程で光量が大 幅に減少するので、検出量子効率が低下してしま

JRR-3M 7R 中性子ラジオグラフィ装置、中性子CT、イメージング

うという欠点がある。平均収集蛍光光子数を ε 、 中性子束を ϕ とすれば、この方式での中性子の検 出効率は $S/N \propto \sqrt{\phi}/\sqrt{1+1/\varepsilon}$ となる。よって、 この方式では十分な光量を得るために長時間かけ て撮像を行うのが一般的である。

これに対して、中性子イメージ・インテンシフ ァイアは中性子線の検出量子効率が高い撮像系で ある。図3、図4にそれぞれ中性子I. I.の外 観と構造を示す。これは、平成15年度に株式会 社東芝が試作したものを購入したものである。中 性子 I. I. は、入射してきた中性子を可視光に 変換するだけでなく、微弱な光を明るくする機能 を持った大型の電子管(真空管)である。中性子線 源から放出された中性子は被検体を透過して中性 子 I. I. に入射する。入力蛍光面は、中性 子に対して高感度な蛍光体が採用されており、入 射した中性子は中性子強度(中性子の個数)に応じ た光に変換され、蛍光面表面の光電膜で光電子を 放出する。光電子は収束電極及び陽極で構成され る電子レンズの作用で、加速されて出力蛍光面に 集束される。加速された電子は出力蛍光面を励起 して可視像に変換される。その際に輝度増倍が起 こり、赤色成分の強い高輝度の可視像となる。従 来の撮像方式と違い、撮影される可視像には光の 分散の影響が少なく、平均収集蛍光光子数 ε が十 分大きくなり無視されるため、中性子の検出効率 は $S/N \propto \sqrt{\phi}$ となる。中性子 I.I.からの出力画像 は、主に赤色成分で構成されているが、若干緑色、 青色の波長成分も含まれている。このカラー画像 をRGB成分それぞれを別々に撮影すれば、発光 強度の違いから、それぞれ感度の異なる赤(R)、緑 (G)、青(B)の画像を同時に取得できる。ただし、 今回処理で使用した透過像は赤画像のみとした。

中性子 I. I. の視野は 9、6、及び 4.5 イン チ径で可変である。視野を 9 インチの状態にする と横 18.29 cm、縦 13.72 cm の視野での撮像が可能 となっている。入射面の蛍光体は $Gd_2O_2S;Tb$ で あり、出力蛍光面には Eu を添加した高輝度赤色発 光体の $Y_2O_2S;Eu$ シンチレータが使用されている。 赤色発光ピークは固体撮像素子の感度特性に適合 しており、従来の緑色蛍光体を使用した I. I. と比較し、数倍の感度改善がなされている。

2.3 測定結果

冷却型CCDカメラによって撮像された透過像 600枚から、3枚ごとの最小値をとって1枚の 画像を作成し、200枚の透過像としてそのうち 180枚をCT再構成に使用する。3板式カラー CCDカメラによって撮像された透過像は、3枚 ごとの中心値をとってCT用の180枚の透過像 としている。CMOSによって得られた透過像に は窓幅3x3のメディアンフィルタをかけている。 その後、各透過像について暗電流補正・シェーデ ィング補正を行う。暗電流補正・シェーディング 補正前までの各撮像法ごとの透過像を図5に示す。

Shepp-Logan フィルタ補正を行った後に重畳 積分法により再構成を行った。再構成画像に、ア ルミの部分が輝度100に、鉄の部分が輝度20 0になるように補正したものを図6に示す。

再構成を行った直径 60mm のアルミ板の部分 には直径 2.0mm、1.5mm、1.0mm の穴がそれぞ れ10個ずつ開いており、そのうち5つずつに鉄 が埋め込まれている。またアルミ板の周囲には紙 が巻かれている。

冷却型CCDおよびCMOSの再構成画像では 鉄と空洞の両方の部分が確認できる。しかし3板 式CCDの再構成画像では空洞部分は確認できな かった。また、各再構成画像からアルミ部分の一 部を抜き出し、その標準偏差を求めた。その結果、 3板式CCDの再構成画像では冷却型CCDの1. 42倍、CMOSは冷却型CCDの1.06倍とな った。これにより、中性子I.I.を用いてCM OSカメラで取得された透過像は、従来の撮像方 法で取得した透過像と比べてもさほど品質の劣ら ないデータであるといえる。

3. まとめ

実験により、中性子 I I を用いれば僅か9秒の 撮像時間で取得した透過像データでも、長時間撮 像により取得されるデータとさほど品質の劣らな いCT再構成画像が得られることが実証された。

参考文献

 持木、松本、菊池、橋;平成17年度「中性子 ラジオグラフィ」専門研究会、京大原子炉実験所 (2005)

2) 持木幸一、松本哲男、菊池秀、橋康達、中神賢
士 「中性子イメージインテンシファイアを用い
た中性子CT」 日本非破壊検査協会 平成 18
年度春季大会 pp.135-136 (2006)

 3) 持木幸一、日塔光一 「中性子カラーイメージ インテンシファイア」 応用物理、vol.75、
No.11 pp.1349-1353 (2006)



図1 CT用中性子透過像撮影システムの構成図



図2 従来の撮影装置



図3 中性子I. I. の外観



図4 中性子I. I. の構造図



図5 各透過像

冷却型CCD

3板式CCD

CMOS



図6 各再構成画像

「植物試料における水分布解析」

Analysis of water distribution in plant tissue.

東京大学大学院農学生命科学研究科

中西 友子

研究の目的と意義

植物体の実に9割は水が占め、植物におけるあら ゆる生理反応は水溶液中で行われ、植物の活動は水 の媒介無しにはおこりえない。特に、養分吸収や養 分の転流においては水が大きな役割を果たしている ことは周知の通りである。生きた植物において最も 重要な役割を果たしている化学物質は何といっても 水であるにもかかわらず、水そのものの知見につい ては非常に少ない。そこで我々は、生きたままの植 物体中の水の動きや分布を探るために、中性子ラジ オグラフィー(NRG)を採用し、水に特異的な像を得 ることを目的に実験を進めた。NRG は正確には水素 の像の可視化であるが、植物試料の水について詳細 に調べることができる方法はNRG を含め数少ない。

試料としてはマメ科で半乾燥地に良く生育する、 アジア、アフリカにおける重要な穀物であるササゲ を用いた。ササゲは、根付近に水が全くない状態を 2週間以上続けても、再び水を与えると吸収を開始 し生育を継続することができる植物である。しかし、 なぜこのような強い乾燥耐性能を保持しているかに ついては不明な点が多い。ササゲの茎の一部には水 分含量が高いものがあり、この組織が貯水組織とし て機能しているらしいと言われているものの、まだ 実験的に貯水組織の機能について確かめられていな い。乾燥に強いメカニズムを解くためには、乾燥時 の植物体内水分布を詳細に把握する必要がある。本 研究では、NRGを用いて、植物体内水分分布を解析 した。

その研究をどのように行ったか

本研究では、アフリカの乾燥地域で自生している ササゲ約 2000 種から選抜された乾燥に耐性な品種 と乾燥に感受性な品種を用いた。具体的には、乾燥 耐性品種のササゲ2 品種、*Vigna unguiculata* TVu11979, TVu11986と、乾燥感受性品種のササゲ2 品種 *Vigna unguiculata* TVu7778、TVu9357 を使用し た。種子表面にヤスリで傷をつけた後、水道水で湿 らせたバーミキュライトへ播種し、暗所において 30℃で2日間処理し発芽させた。発芽後、5日間 1/4Hogland 水耕液で生育させ、その後播種後24日目 まで Hogland 水耕液で生育させた。水耕液は7日毎 に交換した。生育環境は人工気象器(BIOTRON LPH300:NK system Co. Japan)内で温度28℃、湿度 70%、明期16h、暗期8h、光条件150 μ molm⁻²sec⁻¹ とした。一方のサンプルは引き続き改良 Hogland 水 耕液で3日間生育させ、他方を3日間乾燥ストレス 処理した(乾燥ストレス期間中の湿度も70%とした)。

NRG の撮影は、日本原子力研究開発機構、東海研 究所の研究用原子炉、FRR3 を用いて行なった。中 性子ラジオグラフィ専用の中性子線取り出し口にお ける熱中性子束は、 1.5×10^8 n/cm²/s である。原子炉 からの中性子線による照射像は、55 mm レンズ(空間 分解能 200 μ m、視野 20 cm×20 cm)により、5 枚を 1 セットとして撮影した。研究所内の室温は 20℃、 湿度 27%であり、撮影室は室温 28℃、湿度 22%で あった。また、撮影中、他のサンプルは人工気象器 内で温度 28℃、湿度 70%、明期 16 h、暗期 8 h、光 条件 150 μ molm⁻²sec⁻¹ に保った。撮影開始前には CCD カメラの暗電流画像とサンプルを置いていな い状態でのNRG画像(バックグラウンド画像)を撮影 した。

乾燥ストレス前・ストレス後それぞれ、ササゲ4 品種、3連で撮影した。5枚の画像セットを1枚の画 像に統合し(撮影した5枚セットの画像のピクセル ごとの最低値をとり、1枚の画像へ変換した)、暗電 流画像とバックグラウンド画像を用いて植物体の中 性子線透過画像を得た。この画像は中性子線が透過 するほど明るく、減衰するほど暗く写っており、水 分含量の多いところほど濃く写っていると考えられ る。

また、2 次元の NRG 画像とは別に 3 次元 NRG 画 像も撮影した。この実験は TVu7778 と TVu11979 に ついて、乾燥処理の有無それぞれに 2 連で行った。 播種後 19 日目のサンプルと、播種後 19 日目から乾

JRR3 NRG 植物試料における水分布解析

燥ストレス条件下に8日間さらしたサンプルとを比 較した。サンプルは第一葉の葉柄下6 cm の部分(初 出葉下1 cm 程度までにあたる)の茎を切りだし、ア ルミホイルに包んで円柱状に加工した。直径1cmの アルミ製の円柱ヘサンプルを固定し、200 mm レン ズ(空間分解能 50 µm、視野 5 cm×5 cm)を用いて、 サンプルを 0.5 度ずつ 180 度回転させ、各回転角度 において NRG 画像を撮影した。取得した 360 枚の 画像を IPLab(Scanalytics, Inc.)によって処理し、3 次元 NRG 画像として構築した。まず、画像を横方向に輪 切りにし、できた幅1ピクセルの細切れの画像をそ れぞれ画像の横幅分のピクセル数だけ並べた。この 正方形の画像を各角度で撮影した画像ごとに作り、 おのおのの角度分回転させ、全て1枚に足し合わせ た。こうして出来た画像にフーリエ変換ノイズ除去 を行い、1 枚の断面像とした。そして、この断面像 を最初に輪切りにした各画像分並べることで、3次 元NRG像を再構築した。



Fig1: ササゲ(Vigna unguiculata L. Walp.)

どのような結果を得たか

ササゲの乾燥感受性品種、TVu7778 ならびに TVu9357 について、乾燥ストレスを与える前と後に おいて NRG 撮影を行なった。その結果を Fig. 2-1 に 示した。また、乾燥耐性品種、TVu110979 ならびに TVu 11986 についての NRG 像を Fig. 2-2 に示した。 まず、乾燥耐性の品種(Fig. 2-2)の方が、乾燥処理 前後における形態や水分含量の差が少ないことが示 された。



Fig. 2-1: ササゲ乾燥感受性品種のNRG像 左上: TVu7778乾燥ストレス前 右上: TVu7778乾燥ストレス後 左下: TVu9357乾燥ストレス前 右下: TVu9357乾燥ストレス後

さらに詳細に得られた像をみてみると、特に乾燥 耐性品種においては、第一葉から第三葉の間の茎節 (Fig. 1 参照)の水分含量が高い傾向が見られた(濃 い影が見られた)(Fig. 2-1、2-2)。また、通常の環境条 件下では、この茎の部位に水が多く含まれているこ とがわかった。乾燥ストレス処理をかけると、すべ ての品種において、下の葉から水分が減少していく 様子が示された。しかし、乾燥耐性品種では特に葉 からの水分減少が少ない、つまり葉が枯れにくいこ とがわかった。乾燥耐性品種と感受性品種を比較す ると、乾燥耐性品種は、感受性品種よりも茎中の水 含量が保たれていることも示された。これらのこと から、乾燥耐性品種は、葉をなるべく枯らせない機 構、つまり乾燥時に葉を保持する機構として、茎の 水含量をあまり減らさない機構と、葉と茎それぞれ に乾燥耐性に寄与する機構の存在が示唆された。特 に、乾燥耐性品種では、茎が太く、含水率も高いこ とから、この部位が乾燥時に水の供給元として寄与 していることが予想される。さらに、葉も枯れにく いことから、水が茎から葉へ移行し蒸発して失われ ることがないようなメカニズムが働いていることが 考えられた。



Fig. 2-2: ササゲ乾燥耐性品種のNRG像 左上: TVu11979乾燥ストレス前 右上: TVu11979乾燥ストレス後 左下: TVu11986乾燥ストレス前 右下: TVu11986乾燥ストレス後

次に、ササゲの節の3次元 NRG 画像を撮影した。 その結果、乾燥ストレスによって茎節の水分も抜け たことが確認できた。しかし、乾燥耐性品種、感受 性品種ともに同様に茎節の水は失われていた。今回 の状況まで乾燥させても、水を再度与えると生育が 回復することから、茎節の水がない乾燥状況でも降 雨等で生育が回復する際には、節部位に水が供給さ れることが判明した。しかし、その際に水供給機構 は不明であった。また、この耐性機構はササゲとし て保有しているものであり、ササゲの品種間差に寄 与するものではないことが予想できた。

その結果に対する評価

植物体中に含まれる水のイメージング手法として 中性子ラジオグラフィを用いた。中性子ラジオグラ フィは対象物に中性子線を照射して中性子線の透過 画像を得る手法である。中性子線の減衰原因として、 植物体内ではその存在量からもH2Oの影響が極めて 大きいと考えられることから、植物体内の水分含量 を非破壊的に測定できる有効な方法である。



Fig. 3:茎(初出葉付け根)の立体的NRG画像 左上:TVu7778乾燥ストレス前 右上:TVu7778乾燥ストレス後 左下:TVu11979乾燥ストレス前 右下:TVu11979乾燥ストレス後

本研究結果は、ササゲの耐性メカニズムを解明す る目的で、ササゲ体内の水分含量および乾燥時の水 分分布を解析した。その際には、3Dによる撮影に挑 戦し、茎節部位での詳細な水分布が明らかとなった。 本研究で得られた節部位での水含量変化は、ササゲ 耐性メカニズムを解明するにあたり貴重な知見であ る。というのも、一旦水が抜けた組織に水を供給す る、という仕組みは植物にとってとてもエネルギー の要る作業であり、ササゲの茎節部位でそのような 行動をとっていることは、乾燥耐性機構に茎節部位 が重要であることを示唆している。さらなる知見を 得るには、再度水を供給した場合のササゲ節部位の 水分布を撮影したり、より定量的なデータを示せる ような解析を行う必要があるものと思われる。

成果の公表

本研究成果については、学会発表等では公表してお りません