

氏名	及川 真司
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第874号
学位授与の日付	平成19年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Development of low level plutonium measurement by ICP mass spectrometry and its application to marine environment -Pu isotopes and heavy metal elements in Surume squid- (ICP質量分析計による極微量Pu同位体測定法の開発と海洋環境への応用-海産生物中のPu同位体および重金属元素-)
論文審査委員(主査)	山本 政儀(自然計測応用研究センター・教授)
論文審査委員(副主査)	小村 和久(自然計測応用研究センター・教授), 中西 孝(自然科学絵研究科・教授), 天野 良平(医学系研究科・教授), 横山 明彦(自然科学研究科・助教授)

### Abstract

As a biological indicator in tracing the levels and fate of contaminants such as toxic metals and radionuclides in marine environment, squids, especially Surume squid, were selected since their life span was only a year and trace elements were remarkably concentrated in their organs. The losses of trace elements in marine organisms during thermal decomposition were at first investigated with emphasis on the development of low level plutonium measurement by ICP mass spectrometry. These findings were applied to the measurements of plutonium isotopes and some stable elements (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Th and U) in liver of Surume squid collected in the coastal sea areas of Japan. The Pu and other 13 elements were concentrated with concentration factors (CF) ranging from  $10^0$  to as high as  $10^7$ . Transition metal elements, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ag and Cd were concentrated with high CF values ( $10^6$ ). Plutonium, as well as V and Th, was concentrated in liver with CFs of  $10^2$  to  $10^4$ . The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios 0.177 to 0.237 which were slightly higher than  $0.178 \pm 0.014$  for global fallout were found in squid liver. Based on the habitat of the Surume squid and ocean currents, the Pu found in the liver might be due to a mixture of global fallout Pu and close-in fallout Pu with high  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio around Bikini Atoll. By assuming the two sources mixing model, Bikini close-in fallout Pu accounts for ca. 35% of the whole plutonium amounts. The results strongly indicate that the squid liver is very usefully biological indicator for evaluating marine pollution of Pu and some other trace elements.

### <はじめに>

原子力の平和利用に伴う関連施設が沿岸域に設置されている我が国においては、陸域環境に加えて海洋環境の放射能モニタリングが重視されている。国内の環境放射能モニタリングは文部科学省指示のもと、地方自治体によって実施されており、その対象試料は海水、海産

生物、土壌、海底土、大気浮遊じんなど多岐に渡るが、海水は海産生物への汚染媒体として重要な試料となっている。通常業務として海水を分析対象とする際には、目的とする放射性核種濃度が極めて低いことから、大量の海水を処理する必要がある。したがって、方法が煩雑になるうえ、満足する結果を得るためには、熟練した技術、とりわけ大量海水の前処理の可否に依存するところが多い。

ある種の海産生物は海水に含まれる重金属元素を、その生命活動に伴って体内に濃縮する。特に定着性の海藻類や貝類は、このような性質を利用したローカルな指標生物になっている。一方、回遊性のイカについても、特に肝臓に重金属元素を濃縮することが知られている。国内で最も多く採取されているスルメイカは東シナ海で産卵・ふ化した後、黒潮海流や対馬海流に乗り日本列島沿岸に沿って北上し、その一生を約1年で終える (Fig. 1 参照)。一連の生命活動を通じて海水中の極微量重金属元素を体内 (特に肝臓) に濃縮するため、その濃度あるいは同位体比などは当該年の海水中プロファイルを反映する。この性質を、海洋環境の放射能モニタリングに応用できればスルメイカは回遊経路を含む当該海域の広域を反映する有用な指標的海産生物として利用できる可能性がある。

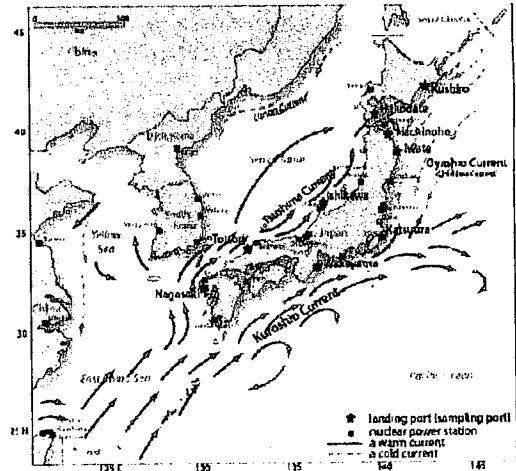


Fig. 1 日本列島を取り巻く海流

#### <検討項目と研究目的>

本研究は、1) 海産生物を中心とした環境試料の前処理・灰化処理法、2) ICP 質量分析法および中性子放射化分析法によるスルメイカに中の極微量重金属元素の定量法、3) 固相抽出ディスクを利用した環境試料中の Pu 迅速分析法、さらに、4) 極微量 Pu 同位体を二重収束型 ICP 質量分析計により定量する方法を検討した。これら検討結果を基に、スルメイカ肝臓中の重金属元素および Pu 同位体の測定を行い、指標的海産生物としてスルメイカ肝臓を利用する海洋環境放射能モニタリングの有効性を確立することを目的とした。

#### <結果と考察>

海産生物を中心とした環境試料の前処理・灰化処理法の検討では、環境試料の前処理のうち、試料の分解・減容化に有効な灰化処理について、47 都道府県が 450℃で行った試料 (公定法: 文部科学省放射能測定法シリーズ) を再度同温度で灰化して得たデータを過去 10 年に渡り集計し、環境放射能分析で用いる「450℃での灰化する」際の平均的な灰分を提示した。

ICP 質量分析法は近年急速に普及してきた簡便で高感度、同時分析測定が可能であるなど、極微量元素分析で利点が多い。ICP 質量分析法の妥当性を確認するために、スルメイカの肝臓を用いて、遷移金属を中心とする 9 元素について、中性子放射化分析法との比較検討を行

い、極微量分析においても ICP 質量分析法の有効性を検証した。これら定量結果から Co, Cu, Cd, Ag および Pb のような重金属元素が  $10^6$  の高い濃縮係数で、特異的に肝臓に濃縮していることを明らかにした。

Pu 同位体のようなアルファ線放出核種は化学分離・精製が不可欠である。固相抽出ディスクを利用した環境試料中の Pu 迅速分析法を検討し、標準試料を用いた結果から、試料溶液から Pu の分離・精製、ICP 質量分析計による定量まで約 2 時間で終了できる迅速分析法を開発した。この方法は、Pu 定量の際の妨害元素である Th, U から除染係数 400 および 7000 程度で Pu を分離精製でき、さらに 150~200ml/min. の流速で処理できることから、とりわけ緊急性を要する場合に役立つものである。

前述までの前処理、分解、測定に至る一連の検討結果をもとに、全国 9 地点（釧路、函館、八戸、岩手、勝浦、石川、和歌山、鳥取、長崎）で同時に採取したスルメイカの肝臓に含まれる  $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  を二重収束型 ICP 質量分析計で、また四重極型 ICP 質量分析計により V から U までの重金属元素を中心とする 13 元素を定量した。極微量 Pu 同位体の精密測定に関して、極微量 Pu 同位体測定に関する同重体  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  の影響を抑えるため、測定溶液に含まれる  $^{238}\text{U}$  濃度が 1ppb 以下でなければならないこと、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  の原子数比を正確に測定するためには、最終溶液中の  $^{240}\text{Pu}$  が 0.01ppt 以上必要であることなどの新知見を得た。（Fig. 2 参照）。

海水の平均濃度を用いて濃縮係数を試算した結果、Pu 濃縮係数は  $10^3$  程度で、V と Th とほぼ同程度であることが分かった（Fig. 3 参照）。スルメイカの肝臓に含まれる  $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  の濃度は生試料あたり 1.5~28 および 1.1~24 mBq/kg であった。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  原子数比は、地球規模的フ

ォールアウト（global fallout）起源 Pu 比 0.178 よりやや高い 0.177~0.237 の範囲に有り、モデ

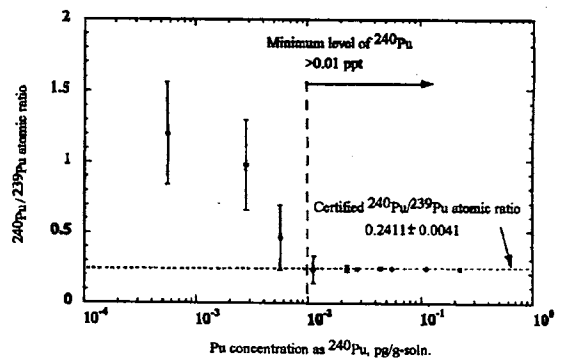


Fig. 2 高分解能型 ICP 質量分析計による  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比測定時の必要濃度も見積もり

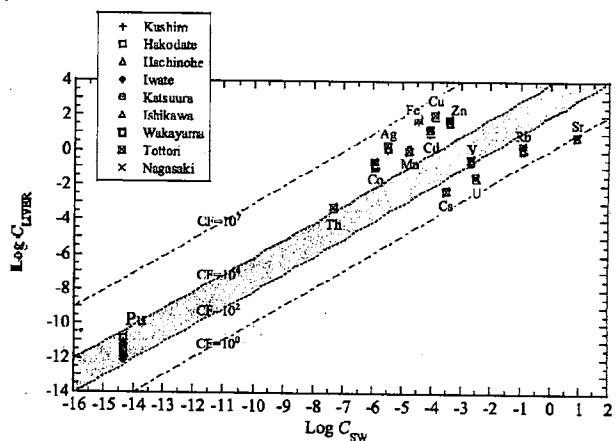


Fig. 3 スルメイカ肝臓中微量元素の濃縮係数 ( $C_{Liver}$ : スルメイカ肝臓中の元素濃度,  $C_{SW}$ : 海水中の微量元素平均濃度)

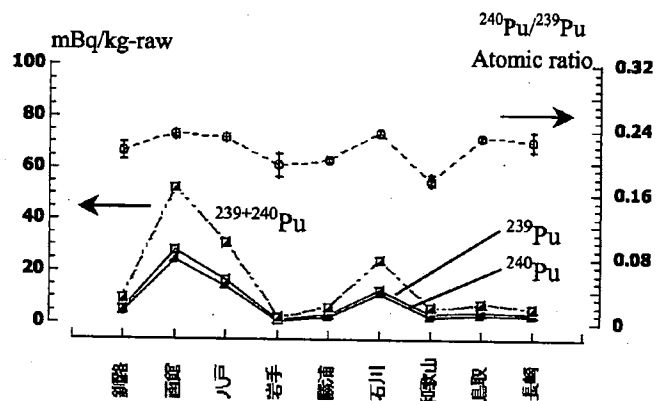


Fig. 4 スルメイカ肝臓中の Pu 同位体濃度（縦軸左）と  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  原子数比（縦軸右）

ル計算により約 35%程度の割合で Bikini 環礁由来の Pu が混合していることを明らかにした (Fig. 4 参照)。

#### <結語>

海洋環境放射能モニタリングの観点から、スルメイカの肝臓に含まれる微量重金属および Pu を ICP 質量分析法によって定量する一連の分析・測定法を確立した。スルメイカの肝臓には海水中の重金属元素や Pu が濃縮され、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  原子数比は 0.177~0.237 であって、約 35%の割合で Bikini 環礁由来の Pu が混合していることを明らかにした。スルメイカは海洋環境、特に回遊性であることから日本近海を対象とする大洋の指標生物として有効であると結論付けた。

## 学位論文審査結果の要旨

本論文は、スルメイカを利用した海洋環境の放射能モニタリングを確立することを目的に、試料の前処理・灰化処理法、ICP 質量分析法によるの極微量重金属元素の定量法、Pu 迅速分析法、さらに極微量 Pu 濃度および同位体比を定量する方法を検討し、その有用性を追及したものである。本論文の成果は大別して次の 3 点からなる。

(1) 全国 47 都道府県が 450℃で行った試料 (公定法: 文部科学省放射能測定法シリーズ) を再度同温度で灰化して得たデータを過去 10 年に渡り集計し試料の分解・減容化に有効な統計上の平均的な灰分を提示した。また併せて、遷移金属を中心とする 9 元素について、非破壊中性子放射化分析法との比較により、前処理を必要とする ICP 質量分析法の妥当性を検証した。

(2) 固相抽出ディスクを利用した環境試料中の Pu 迅速分析法を検討し、試料溶液から Pu の分離・精製、ICP 質量分析計による定量まで約 2 時間で終了することができる迅速分析法を開発した。

(3) 全国 9 地点で同時に採取したスルメイカの肝臓に含まれる  $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  を二重収束型 ICP 質量分析計により定量する際に、極微量 Pu 同位体測定に関する同重体  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  の影響を抑えるため、測定溶液に含まれる  $^{238}\text{U}$  濃度が 1ppb 以下でなければならないこと、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  の原子数比を正確に測定するためには、最終溶液中の  $^{240}\text{Pu}$  が 0.01ppt 以上必要であることなどを明らかにした。V から U までの重金属元素を中心とする 12 元素の濃縮係数を求め、Pu の濃縮係数が  $10^3$  程度で、V と Th と同程度であることを明らかにした。またスルメイカ肝臓に含まれる Pu の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  原子数比は 0.18~0.24 であって global fallout 起源の Pu に、約 35%程度の割合で Bikini 環礁由来の Pu が混合していることを示唆した。

以上の研究成果を骨子学位論文とする当該学位論文に関し、2 月 6 日の口頭発表の前後に審査委員会を開催して協議を行った。その結果、本論文は日本近海を対象とする大洋の放射能モニタリング指標生物としてスルメイカの有用性を示唆する一般性に富む新知見を提供しており放射化学、地球化学、環境科学分野の進展に寄与する。従って、博士 (理学) の学位を授与するに値するものと判定した。