

研究論文

007 放射性表面汚染の機構と除染剤に関する研究

西脇 安* 西岡 一* 志水 秀文**
長沢 淳** 南部和二郎***

序

ラジオアイソトープなど放射性物質は、トレーサー (tracer)、線源または燃料として、物理学、化学、生物学などの基礎的研究においては勿論、工学、農学、医学などの応用的研究分野においても、広範囲に利用されており、今後ますます繁用されることは明らかである。その研究、試験、治療の結果として、当然、環境の放射性汚染が増加することが予想される。この問題は、放射線障害防止の見地から、核爆発に伴う放射性降下物や、原子炉、原子力発電、原子力船などの開発に伴う廃棄物による環境汚染の問題とともに、保健物理学 (Health physics) の主要な研究対象となっている。現在、保健物理学者 (Health physicist) らによって旺盛な研究、試験が行なわれつつあるが、今後、これら環境汚染をいかに有効に除染 (Decontamination) すべきかは産業医学、産業環境工学の立場からも充分論じられなければならない問題となるであろう。この論文は、これらの環境の放射性汚染の問題から、主として表面汚染に関して、その機構と有効な除染法、特に除染剤といわれるものについて、固体表面、植物、動物の皮膚の場合における我々の実験結果に基いて総括的に論じたものである。

第一章 環境放射性汚染の実態と除染研究

1.1 一般環境の放射性汚染

一般環境の放射性汚染には、前述のように、放射性降下物による場合と原子炉などから排出される放射性ガス、放射性排水などが考えられるが、核爆発実験直後や、原子炉暴走事故時を考えなければ、今なお地上に降下する半減期の長い放射性核種やコントロールされた原子炉などから漏洩して空中に飛散する放射性核

種は、殆んどが微弱な放射能であるといえよう。これらは、Population としては、例えば遺伝学的に重要な問題を提起しているかも知れないが、現在の所、直接、臨床的な影響があるとは考えられない。勿論、今後どのような形で核爆発実験が行なわれるかわからないし、原子炉事故の可能性も皆無ではない。その際の一般環境汚染、特に食品などの汚染監視とその除染法については常に心掛けておく必要がある。

1.2 放射性物質を取扱う作業室内の汚染

これはいわゆる管理区域 (Controlled area) 内の汚染であって、前二者のような一般環境汚染とは異なり、一般人に対しては問題はなく、放射線作業従事者が対象になるに過ぎない。しかし、昨今のようにラジオアイソトープなどの取扱いが研究室だけに止まらずに、次第に一般の作業場などまでに広がりつつある状態では、かなり厳格な法的規制が敷かれているというものの、全ての技術がそうであるように、完全な設備は期待し得ないことから、将来、何らかの形で問題が生じる危険をはらんでいるように思われる。丁度、第一次産業革命後、石炭の使用によって生れた炭坑労働者の環境衛生状態が今なお不満足なものであるように。将来のことはともかくとしても、今日、われわれが使っているラジオアイソトープ実験室内の放射性汚染は、既に保健物理学、産業医学などで常に取り上げる問題となっている。また、放射線計測の立場からも、その精密測定に対する影響の点で問題となることはいうまでもない。管理区域内に係る放射性汚染は主として、固体表面に対する汚染物質 (Contaminants) の吸着という点、いわゆる放射性表面汚染が問題となる。すなわち、作業室内の壁、床、天井、作業台、フ

* 東京工業大学原子炉工学研究所

** 陸上自衛隊化学学校研究課

*** キレスト化学 K. K.

ード、ダクトなど建物および附帯設備の表面汚染、取扱い器具、衣服、皮膚などの表面汚染である。表面汚染の第1の原因は、空気汚染であって、この場合はびまん性の汚染を生じ、表面汚染⇒空気汚染の循環が行なわれる。第2の原因は、放射性物質の不注意あるいは粗暴な取扱いであって、この時は、点状の濃厚な汚染となる。

1.3 除染の意義

ラジオアイソトープ実験においては、ひとたび汚染した器具は、廃棄物として取扱われ廃棄業者によって廃棄処分が付されることが多いが、高価なガラス器具、金属器具などが汚染した場合は、簡単に廃棄することは経済的に許されないこともあって、出来るだけ除染して再使用しようということになる。作業室内の壁、天井、床などの場合では、当然引きつづいて再使用しなければならないから、何とか除染しなければならない。また、衣類、皮膚などが汚染すると、管理区域外に汚染が広がる危険や、径口的に内部的な汚染につながる危険を伴い、絶対に除染しなければならない。放射線障害の防止に関する法律によれば、ラジオアイソトープ実験室などで人が触れる物の表面の放射性同位元素の許容密度は、Table 1 のように定められており（放射線を放出する同位元素の数量等を定める件の全部を改正する件、昭和35年科学技術庁告示第22号、第八条）また管理区域から持ち出す物に係る表面の放射性同位元素の許容密度は、その10分の1と決められている（同、第九条）。

Table 1 最大許容表面密度

区 分	許容密度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
アルファ線を放出する放射性同位元素	10^{-4}
アルファ線を放出しない放射性同位元素	10^{-3}

この数字は、英国 A. E. R. H. Harwell における例 (Table 2) などを参考として採用された。

また、法律では、作業室内の壁、床などについて、その表面は平滑であり、気体、液体が浸透しにくく、かつ腐食しにくい材料で仕上げること（放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律施行令、昭和35年政令第259号、第12条、第1項、第4号）と規定され、表面汚染を受けにくい材料の開発が促されているわけである。この問題は、今後、放射線施設が各地で建設されるにあたり、特に産業環境工業学の立場

Table 2 A. E. R. E. Harwell における最大許容表面濃度

場 所	区域の広 さ	放射性汚染の種類	最大許容表面濃度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
作業場外 (低レベル)	広い区域	Pu. Ra. Ac. Po.	10^{-5}
		その他の α 放射体	10^{-4}
		β 放射体	10^{-4}
作 業 場 (高レベル)	限定された区域	Pu. Ra. Ac. Po.	10^{-4}
		その他の α 放射体	10^{-3}
		β 放射体	10^{-3}
作 業 場 (高レベル)	どんな区域でも	Pu. Ra. Ac. Po.	10^{-4}
		その他の α 放射体	10^{-3}
		β 放射体	10^{-3}

からの検討が望まれる所である。一方、汚染した表面から汚染物質を除去する、いわゆる除染剤 (Decontamination agents) の開発も、多くの研究者によって行なわれている。放射性表面汚染を除去するという事は、結局、固体表面における放射性物質の吸着と脱着の問題として考えられるが、この場合、吸着表面の多様性と吸着物質の種類、化学的形態 (Chemical form)、相 (Phase) などの複雑性から、あらゆる汚染の条件が考えられて、簡単に、界面化学的な吸着理論に結びつけることが出来ない。このため放射性表面汚染の汚染機構を知ることは極めて困難なことであり従ってその除染法も、多くは定性的な実験データに基づく単純な方法によるものが示されているに過ぎない。ある汚染に対しては、この除染剤が有効で、他の汚染には他の除染剤が効果を示したというだけでは、真に有効な除染剤を示したとはいえないが、汚染機構の多様性のため、このような結論を示す報告が多いのが現状である。汚染と除染に関する因子は、他にも、汚染時の温度、汚染に要した時間、また除染の際の温度、除染時間、除染剤の種類、その濃度、量、pH、物理的な刺激（振動など）の有無などがあって、それぞれについて定量的に check することは非常な困難を伴うことである。汚染に要した時間一つを取り上げてみても大抵の Hand book に示されているように、なるべく早く除染することが望ましい、とされていて除染が遅れた場合はもはやその対象とならないような表現に接することが多い。一般に物質の吸着には、平衡状態の存在することが知られているが、表面汚染の場合にもその平衡が存在するであろう。この平衡を汚染平衡とすれば、その以前の状態は、以後の状態より

除染し易いであろう。また、界面化学で吸着の強さが時間の関数で表わされることから、汚染平衡前後の除染法も異なり、除染剤の優劣も変わってくるであろう。除染の実験を再現性よく行ない、その結果から除染剤の効果を判定するためには、やはり、吸着平衡の状態など、汚染の機構をよく認識する必要がある。

以下、現在まで行なわれて来た除染に関する研究を紹介し、次に私達の考える汚染の機構と、それに基づいて行なった除染の実験、およびこれからの研究から有効な除染剤と考えられるものについて述べてみよう。

1.4 これまでに行なわれた除染に関する研究

放射性表面除染の実験を行う際、まずその表面の汚染し易さを check しておかねばならないが、これには、汚染性 (Contaminability) という表わし方がある。また、汚染度に対して、除染し易さは除染性 (Decontaminability) として表わされている。除染性は汚染性と対応するものである。汚染性を決定するものには、¹⁾

- (i) 表面の多孔性 (Porosity)
- (ii) 表面の粗さ (Roughness)
- (iii) 表面の湿潤性 (Wettability)
- (iv) 放射性物質と材質表面の間の、ある特定の化学反応
- (v) 放射性物質の化学的形態と電気的二重層 (Electrical doublelayer) を作るカウンターイオン (Counter ions) の吸着性。

などがある。

汚染性を測定する方法としては、

1.4.1 アイソトープ吸着法 (Isotope-adsorption method)

Tompkins らの方法²⁾

サンプルの上に汚染物質 0.1ml をピペットで滴下し蒸発を防ぎ 1 時間静置してから注意深く除去ピペットで水滴を取除き、水を入れた 4 個のピーカーにそれぞれ 10 秒づつ浸して、さらに 5 個目のピーカーに 10 分間浸してから、硫酸カルシウム上で乾燥させ、残った放射能を測定する。

Calculation ; % adsorbed =

$$\frac{\text{activity remaining}}{\text{activity added}} \times 100$$

Parker らの方法³⁾

サンプルの上に汚染物質 0.1ml をピペットで滴下し

熱を加えずに 6 時間乾燥させてから 2~3 ガロン/分の水を 1 分間流してから乾燥させ、残った放射能を測定する。計算法は、Tompkins らの方法と同じである。

1.4.2 液浸法 (Liquid-hold-up method)⁴⁾

サンプルの重量を測ってから汚染物質を含む水の入ったピーカーに一定時間浸し、水を切って数秒後再び重量を測る。付着した液は $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ で表わす。乾燥容器内で乾かしてから放射能を測定する。

などがすでに Handbook⁵⁾ にとり上げられて authorize されている。その他、汚染物質を泥と混ぜて試料をこれに浸す方法⁶⁾、これを試料に塗ったりする方法⁷⁾ が報告されている。その際の汚染時間、温度、汚染量、除染水量などは研究者達によって全く一定していない。

一方、除染性を測定する際の除染法は、さらに一定しないが、Tompkins らの方法^{2), 8)} を紹介すると、汚染した試料に 2ml の除染剤を加えて 3 分間静置してから除き、水洗乾燥後、測定する。再び 2ml の除染剤で同様に行ない、二度目は、手術用手洗ブラシで軽くこするといやり方である。彼らは、この方法 (2 steps method) で除染指数 (Decontamination Index) を次式で求めた。

$$\text{Decontamination Index} = \log$$

$$\frac{\text{initial activity}}{\text{final activity after 2 steps of decontamination}}$$

また、Parker ら³⁾ は

$$\text{Decontamination factor} = \frac{\text{initial activity}}{\text{final activity}}$$

によって計算している。

いかに多量の除染剤を使ってもそれ以上除去できない場合がある。これを知るために、

Spill Index⁸⁾

$$= -\log \frac{\text{final activity after decontaminations}}{\text{activity added}}$$

が用いられる。表面材料や塗料としては耐蝕性のものがのぞまれるが、腐蝕によって表面に放射性物質が固定されると S. I. は当然大きくなる。取扱う放射能のレベルによって除染すべき必要性は、D. I. と S. I. によって第 3 表⁹⁾ のように表わされる。

1.3.3 Tompkins らの実験

Tompkins ら⁸⁾ の行なった表面の性質と汚染指数の関係を P^{32} , Ba^{140} , I^{131} で調べた実験の結果は、Fig. 1 に示される。

Table 3 取扱放射能の水準による S.I. と D.I.

放射能レベル	S.I.	D.I.
1 μ c 以下	3	2
1 μ c—1 mc	5—6	3—4
1 μ c—1 mc (常時使用)	7—8	5—6
1—100mc	7—8	5—6
1—100mc (常時使用)	9—10	7—8
100mc—1 c	9—10	7—8
100mc—1 c (常時使用)	11—12	9—10

図からもわかるようにパイレックスガラスやみがいたステンレススチールは、他の表面より汚染されにくいこと、すなわち汚染性が低いことがわかる。Fig. 2は表面を保護する塗料、ゴムの膜上の P³² による汚染指数を示したものである。これらの保護膜は、パイレックスガラスやステンレススチールよりさらに低い汚染性を示している。また、彼らは、このようにして得た汚染試料を 3 N 硝酸と 3 N 磷酸の混液に浸してから水洗乾燥し D.I. を計算し、その操作をくり返し、その回数と D.I. の関係を求めたが、その結果は Fig. 3 に表わされる。

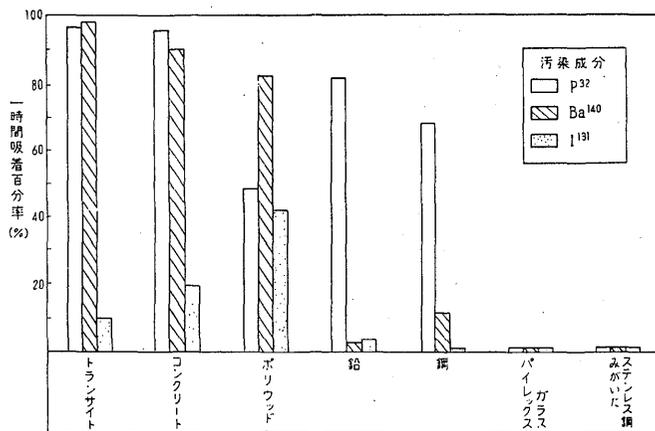


Fig. 1 種々の実験室材料の吸着率

これによれば、汚染の大部分が第 1 回目の除染によって除かれ、その後、除染をくり返しても、次第に除染されにくくなるのがわかる。除染剤別には、3 N 硝酸と 3 N 磷酸アンモニウムの混液は P³² に対して、Ba¹⁴⁰ には 6 N 硝酸、I¹³¹ には 56% ヨウ化水素酸が、それぞれ最高 D.I. 値を示した。I¹³¹ は Ba¹⁴⁰、P³² に比べて表面吸着され難いが、一般吸着した I¹³¹ は除染されにくい傾向のある。特にプラスチック表面でこの傾向が強いことから、I¹³¹ がプラスチックに含まれる炭素二重結合と作用

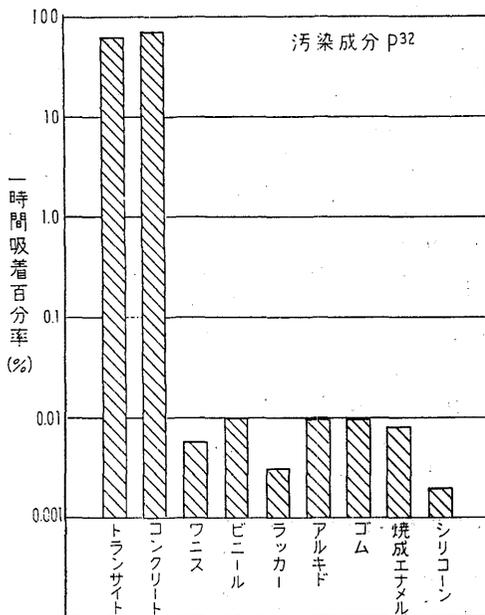


Fig. 2 種々の保護膜の R³² による吸着率

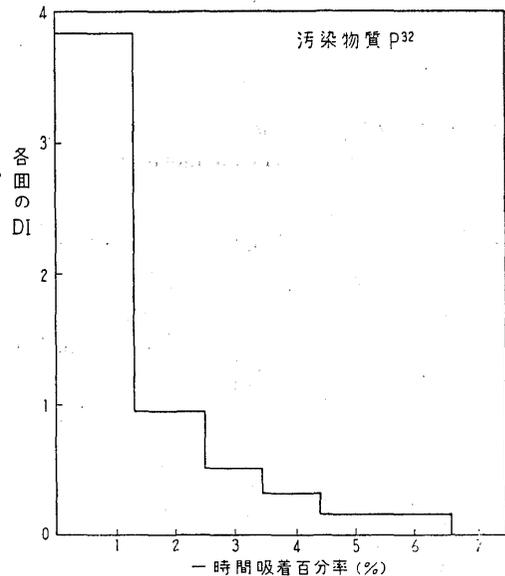


Fig. 3 種々の保護膜の P³² による汚染指数

して、いわゆる化学吸着となり除染しにくいのであろうと想像される。²⁾

1.4.4 Snell らの実験

除染剤の開発に関する研究では、Snell ら⁶⁾の研究が知られている。彼らは核分裂生成物 (Fission products) による表面汚染の除染に、界面活性剤 (Surfactants) とキレート剤 (Chelating agents) を併用するものを用いた。キレート剤は、金属イオンと可溶性の錯塩を形成するので、化学吸着に達した金属性核種による表面汚染の除染に効果があるだろうことは予想されたことである。EDTA (Ethylene diamine tetra acetic acid) などのキレート剤は、核爆発実験による汚染核種中最も人体に有害な Sr⁹⁰ の除染に有効と報告されてから一躍脚光を浴びた。Sr と EDTA の結合は Fig. 4 のように表わされる。

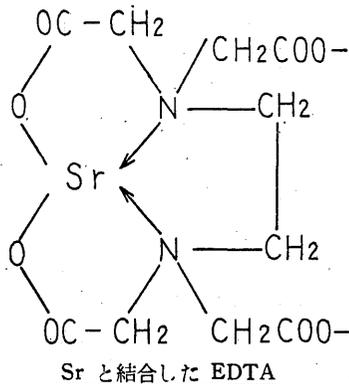


Fig. 4 Ethylene diamine tetra acetic acid

EDTA と結合し易い金属の順位 (キレート安定度定数 Stability Constant log K による)
 A. E. Martell et al "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" (1956)
 $Fe^{+++} > Ni > Cu > Pb > Cd > Zn > Co > La > Fe^{++} > Mn > Ca > Mg > Sr > Ba \gg Li > Na$

Table 4 に Snell らの結果を示そう。

この結果によれば単なる水洗ではなかなか除去しない表面汚染でも、界面活性剤を用いるとかなりの効果を示し、キレート剤を併用すると殆んどの場合優れた効果がある。試料別にみると。セメントは水洗であまり効果がなく、界面活性剤を使用するとなお悪い。せっこうは、水洗が最も効果があり、セメントと同様、キレート剤を併用しないかぎり界面活性剤で洗うのは却ってよくない。これは、表面に存在するカルシウムの作用によって、界面活性剤が表面に吸着し汚染の離

Table 4 界面活性剤およびキレート剤によるいろいろの表面汚染の除去率

表 面	放射性表面汚染の除去率 (%)		
	水洗	界面活性剤 (1%)	1:2 界面活性剤+キレート剤 (1%)
すりガラス	46.7	81.0	88.8
木綿織物	63.9	65.9	94.8
スズ	69.8	88.2	92.5
しら木	40.9	71.6	88.0
ペンキ塗木材	48.2	46.2	84.3
セメント	14.0	10.8	50.4
パイレックスガラス	43.3	97.4	96.2
ウサギのひふ	—	93.0	95.8
せっこう	81.0	16.2	68.2

脱を逆に阻んでいるためであろう、いずれにせよセメントやコンクリートは汚染性が高く、除染性が低い点に注目しなければならない。

1.4.5 その他の実験

Jackson ら¹⁰⁾は、ステンレススチール上の P³² の最後の痕跡は、その表面をはぎ取らなければ除染されないとして、次章で述べる fixed contamination の概念を示した。また、彼ら¹⁰⁾は、Cu⁶⁴ を含む泥を人体に直接塗布して、手のひらの汚染は手の甲より除染しにくく、除染剤として20%重炭酸ナトリウムが良いことなどの報告も行なっている。皮膚からの除染については Friedman¹¹⁾は La¹⁴⁰ と砂と有機物を混合、泥状にし、これを乾燥して 1.5 μ ~4.7 μ の粒子状の汚染物質を作り45人の被験者の皮膚に付着させ、その除染にはハンドクリームが優れていたことを報告している。

また、わが国でも表面材料と除染剤の開発が意欲的に行なわれている。日本原子力研究所 (東海村) の保健物理部の研究は、それらが今後、同研究所で使用し得るものを対象としていて極めて実際的なものが多い。

例えば、Sr⁹⁰+Y⁹⁰ および Co⁶⁰ による床材料の汚染度を検討し、¹²⁾ (1)塩化ビニール系合成樹脂を用いた床材は汚染性が低い。(2)顔料としての酸化チタンやクロム酸鉛の添加は Sr⁹⁰ の汚染性を高める、などを示した。綿布における汚染性は管理区域作業衣の除染の際重要な問題であるが、これについても Sr⁹⁰, Co⁶⁰

による汚染の除染法が検討され、¹³⁾ 一価リン酸塩より多価リン酸塩の方が効果があること、EDTAは総合リン酸塩よりやや優れていること、界面活性剤はCMC (Critical Micell Concentration) 以下では効果が少ないこと、これらはいずれもpHに関連することが示された。除染剤の効果のpH依存性は、金属表面からの除染¹⁴⁾の際に最も明らかである。鉄(Fe)、ステンレススチール(S.S)、銅(Cu)、真鍮(Brass)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)に対する Co^{60} およびF.P.による汚染を次の4種のリン酸塩、総合リン酸塩の0.1 ml/l水溶液による除染を行ないpHと表面における錯塩形成能の関係を調べた。

1. オルトリン酸ナトリウム(OPNa)
2. ピロリン酸ナトリウム(PPNa)
3. トリメタリン酸ナトリウム(TPNa)
4. ヘキサメタリン酸ナトリウム(HPNa)

この結果を Fig. 5 に示す。

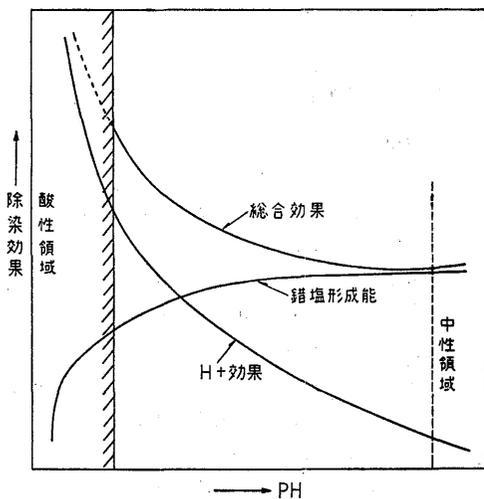


Fig. 5 キレート形成剤の除去効果

放射線管理区域用実験衣は糊付けした方がよいか、しない方がよいか、という問題も汚染性と除染性の観点から極めて実際的なものである。この問題についても実験が行なわれているがその差は認められないとされている。¹⁵⁾

しかし Inks ら¹⁶⁾は CMC (Carboxy Methyl Cellulose) 糊付けは、除染の時、一度布から脱離したラジオアイソトープの再吸着および付着を防止するとしている。

実験衣の $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ の汚染と除染を放射線管理の立

場から考察すると、 Sr^{90} および Y^{90} の外部照射による影響は、仮に 1 mc/cm^2 の汚染が付いたとしても Gleason¹⁷⁾の式から計算すると 0.13 mrem/hr 程度となり許容線量をはるかに下まわり問題とならない。 $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ の体内最大許容濃度は、 $1 \mu\text{c}$ であるから、この汚染に対して D. I. が 3 程度の除染を行なえば、たとえ除染後、残る汚染全部が体内に入ったとしても許容量以下となり、実験衣の再使用が出来る。

三浦らは、^{18), 19)} 労働衛生の立場から、木、被服材料、金属板、煉瓦、スレート、モルタル、ガラス、ビニールシート、ゴム、皮革および塗装表面に対する Ca^{45} , P^{32} , S^{35} , F.P. の汚染と除染について検討した。実験には、水でぬらしたガーゼで 100 回こする方法、布については除染剤の液に浸し 78 rpm で 5 分間攪拌する方法をとり D. I. を求めている。結論的に有孔性表面は汚染性が高く除染性が低い。また無孔性表面はその逆であることを報告した。

除染剤と物理的刺激的の併用が除染効果を著しく高めるであろうことは容易に想像できることである。除染液を攪拌したり、振動を与えたりした時の効果も実験された。大平井²⁰⁾らは、 I^{131} , P^{32} および Ca^{45} による実験衣の汚染剤(界面活性剤と EDTA)と 1 サイクル、120 サイクルの振動によって除染した。超音波による除染は極めて優れているとされ、^{21), 22)} 既に米国などで、超音波放射能除染器 (R. E. A. C. Ultrasonic Decontamination DiSON tegrator) が市販されているようである。そのカタログによると、やはり適当な除染剤を加えて使用するようになっている。木綿布のウランによる汚染に対する界面活性剤、キレート剤、酸化剤の濃度、pH の効果を放射化分析によって調べた例²³⁾もある。また、西脇²⁴⁾西岡²⁵⁾らは、陽イオン界面活性剤 DBS (Dodecyl benzene sulfonate) 非イオン界面活性剤 NPE (Nonyl phenoloxethylene ether) およびキレート剤 EDTA \cdot 2Na, STPP (Sodium tripoliphosphate) DTPA (Diethylene triamine penta acetic acid) などのガラス表面、木綿布表面、植物表面における Sr^{89} , I^{131} , F.P. 汚染に、共通的に効果のある組合せについて実験した。この実験は、広い面積や建物全体の除染、または野菜表面の除染に際して、表面に対する化学的作用の少ない (mild)、低濃度の経済性の高い除染剤を検討するために行なわれた。

野菜表面の除染については、山根²⁶⁾らは、 $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$, $\text{Cs}^{137} - \text{Ba}^{137m}$, I^{131} の汚染が界面活性剤の使用によって却って内部の組織や細胞に滲透することをオ

Table 5 放射 性 汚 染 除 去 表

	除 去 剤	用 法	長 所	短 所	備 考
手・皮膚	せっけん	温水を用い、2分ぐらいずつ3~4回繰り返す。軟かいブラシを用いるとさらによい。	皮膚に対する作用が少ない		1回3分を越えては不可
	洗剤(ソープレスソープなど)	"	"		"
	酸化チタン	(1)ラノリンと練ってペースト状にして用いる (2)粉末を散布し水でうるおす	高度の汚染の除去によい		
	KMnO ₄ NaHSO ₃	(1)KMnO ₄ 飽和溶液(0.1N H ₂ SO ₄ 酸性)で洗浄、水洗後 NaHSO ₃ 水溶液(5%)で洗う (2)KMnO ₄ 粉末を散布、水でうるおす KMnO ₄ 粉末を除去後 NaSO ₃ 粉末を散布水でうるおす	"	皮膚に対する作用が強い	1回2分を越えては不可3~4回が限度
	クエン酸ナトリウム	水溶液(24%)	皮膚に対する作用が少ない	皮膚滲透性	1回の洗浄は手早くすます3~4回繰り返す
衣服類	せっけん, 洗剤	専用の電気洗濯機を用いる	遠隔操作		
	クエン酸 シュウ酸	温溶液(3%), 電気洗濯機 "	" "		絹, ナイロンにはクエン酸, ビニール, ビスコース, 木綿にはシュウ酸がよい
	〔切除補修〕	汚染部位を切除し, 補修布をあてる	小部位の高度の汚染の除去に適す		
ゴム製品	せっけん ソープレスソープ				
	dil. HNO ₃				C ¹⁴ , I ¹³¹ などには不可
磁気製器具類	せっけん, 洗剤, クレンジャー				
	クロム酸混液 conc. HCl conc. HNO ₃				C ¹⁴ , I ¹³¹ などには不可
	クエン酸, クエン酸アンモニウム, EDTA など Na ₃ PO ₄ NH ₄ HF ₂	温溶液(3~5%) 温溶液(10%) "			
金属器具類	せっけん, 洗剤, がき(黄銅)	クエン酸ナトリウム, EDTA, NH ₄ HF ₂ など dil, HCl (ステンレス鋼), 黄銅み			
ペ ン キ	水, 温水, 蒸気洗剤	汚染部位にふきつける	遠隔操作	あと多量の汚染水を処理する必要がある	50~90% 除去可能
	クエン酸, シュウ酸, EDTA	水溶液(3%)			
	Na ₃ PO ₄	水溶液(10%)	除去力が大	AI 上のペンキには不可	
	HCl	10%			
	有機溶媒 HaOH, KOH	ペンキを溶解除去 濃溶液ペンキを除去		火気, 換気に注意	
	〔削りとり〕		小部位の除去に適す		
コン ク リ ー ト ガ	〔真空掃除機〕			コンクリート内部にしみこんだ汚染除去には不適, 掃除機の汚染	
	HCl	30%			
	〔削りとり〕		小部位の除去に適す		
	〔とりかえ〕	汚染したレンガをとりかえる	"		

タイル	クエン酸アンモニウム	水溶液 (3%)		
	EDTA HCl Na ₂ PO ₄ 〔とりかえ〕	10% 水溶液 (10%)	効果が大, 小 部位の除去に 適す	表面の損傷
木	〔床削り機〕 〔グラインダー〕	表面を 8 mm 削りとる	機械の汚染	
プラスチック	せっけん, 洗剤, クエン酸アンモニウム, EDTA, 希酸, 有機溶媒			

ートラジオグラフで示した。

皮膚における汚染性は、生豚皮や生きているウサギの皮膚上の Sr⁹⁰+Y⁹⁰ および P³² の内部浸透汚染量について行なわれ、²⁷⁾ P³² は Sr⁹⁰+Y⁹⁰ より浸透速度が速いこと pH 依存性が高いこと、除染は、汚染後30分以内に行なわなければならないことを結論した。

以上の実験で用いられた除染剤の多くは、Snell 以来、界面活性剤とキレート剤の併用である。界面活性剤は、試料表面の微孔や細隙に対する浸透性を高め、表面に附着した有機物質や油脂物質などを溶かして、キレート物質が汚染物質に到達するのを助ける作用をすると考えられ、その至適濃度 (Optimum concentration) はだいたい CMC の 2~3 倍がよいとされている。^{24) 25) 28)}

また、キレート剤の人体内に摂取された Sr⁹⁰, Ra²²⁶ や超ウラン元素 (Am²⁴¹, Cf²⁵², Np²³⁷, Pu²³⁹) の除染に対する効果を人間、動物を用いて調べた報告もある。²⁹⁾ この問題は、血中カルシウム濃度の維持に大きな影響がある。EDTA の静注によって血中カルシウム濃度が減少し、イオンの平衡を失い、ショック死に至ることはよく知られている。これはキレート剤の Ca と Sr, Ra などのキレート生成定数 (Stability constant) が大きく関係している。現在の所、EDTA の Ca 塩や DTPA (Diethylene triamine penta acetic acid) が効果のあることが動物実験で確かめられている。^{30) 31)}

また、植物体中の放射性 Sr の除染も Ca の行動と関連して研究が行なわれている。^{32) 33) 34)}

以上の表面汚染、除染の研究結果から汚染除去表 (Decontamination chart) が作られ放射性同位元素使用者のための手帳³⁵⁾ や Hand Book^{36) 37)} や解説書³⁸⁾ などに記載されている。

— 第一章の文献 —

1) Radiation Hygiene Handbook 18-3 (1959)
 2) Tompkins, P.C., Bizzel, O.M., Watson, C.D., Ind. Eng. Chem., 42, 1469, 1475 (1950)
 3) Parker, G.W., et al, Nucleonics, 12 (11)

1954
 4) Gevantman, L.H., et al, "Liquid-Hold-up As a Measure of contaminability" to be published.
 5) Radiation Hygiene Handbook 18-5 (1959)
 6) Snell, F.D., Segura, G., Jr., Stigman, S., Snell, C.T., Soap Sanit. Chemicals, I, Oct. (1953)
 7) Mc Cord, C.P., Robertson, R.L., Ind. Med. Surgery, 17, 534 (1950)
 8) Tompkins, P.C., Bizzel, O.M., Watson, C.D., Nucleonics, 7, No. 2, 42 (1950)
 9) Radiation Hygiene Handbook 18-10 (1959)
 10) Jackson, E.W., Garrard, L., Nature, 171, 442 (1953)
 11) Friedman, W.J., Am Ind. Hyg. Ass. J. 19 (1) 15~19 (1958)
 12) Radioisotopes 7. 1 47 (1958)
 13) 日本化学会誌 80 1 37 (1959)
 14) JAERI 7012 (1959)
 15) 田島ら, JAERI 5006 (1959)
 16) Hensley, J.W., et al, Adsorption of Labelled Sodium Calboxymethyl Cellulose by Textile Fibers.
 17) Gleason, G.I., et al, Nucleonics 8, 5 (1951)
 18) 三浦豊彦ら, Chem. Eng. 1, 8 (1956), 第2回日本アイソトープ会議論文集 243-249 (1958)
 19) 石田典夫, 労働科学 21, 12, (1955) 32. 7., 32. 11 (1956) 33. 2., 33. 9 (1957) 日医大誌 25, 5 (1957)
 20) 大平井敏子ら, Radioisotopes 9, 3 (1960)
 21) Henry, C.H., AECU-3590 (1957)
 22) Rod, R.L., Nucleonics, 16, 104 (1958)
 23) 田島ら, JAERI 5002 (1959)
 24) 西脇安ら, Radioisotopes, 12, 2 (1963)
 25) Nishioka, H., et al, Bulletin of the Tokyo Institute of Technology, 54 (1963)
 26) 山県登ら, 第4回日本放射線影響学会講演 (広島) 1962
 27) 和達嘉樹ら, 日本原子力学会誌 5, 11 (1953), 5, 12 (1963)
 28) Chandler, C., et al, J. Colloid. Sci 10, 393 (1955)
 29) Health Physics 8, 6 (1962) Symposium on the Biology of the Transuranic Elements.
 30) Seven. M.J., et al, Metal-Binding in Medicine (1960)

- 31) 岡本十二郎, 原子力工業 4, 10 (1958)
- 32) 西脇安ら, 第5回日本放射線影響学会講演(北大) 1963
- 33) 西岡一ら, 昭和39年日本原子力学会講演(立教大) 1964
- 34) 西岡一ら, 第1回理工学におけるR I研究発表会講演(東大) 1964
- 35) ラジオアイソトープ手帳, 日本放射性同位元素協会(1961)
- 36) Radiation Hygiene Handbook 18 (1959)
- 37) Radiological Health Handbook
- 38) 井上武一郎, 放射線衛生(1960)

第二章 汚染と除染の機構

2.1 汚染のレベル

除染剤の能力を比較する尺度として, D.I., S.I. などが用いられることは前章で紹介した通りであるが, 序でも述べたように, 汚染機構の多様性のためにこれらの比較がしばしば決定的なものとはなり得ない。特に, 界面化学的な吸着平衡に至るまでの時間に対する考慮が少く, 平衡前後の汚染と除染が同一に論じられていることが多いことも既に述べた通りである。

Tompkins らは⁸⁾, ガラス表面に対する $H_3P^{32}O_4$ が, Fig. 6 で示されるように, はじめの数秒ですみやかな汚染吸着がおきだいに速度が減じることを示し

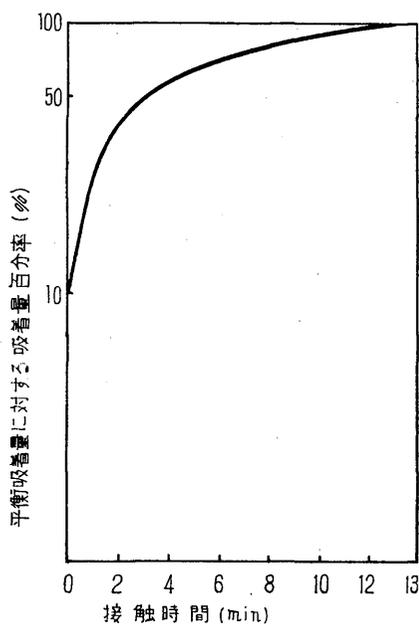


Fig. 6 ガラス面上への $H_3P^{32}O_4$ の吸着

彼らの以下の実験は汚染平衡に達してからの除染を対象として研究が行われたようである。金属表面をラジオアイソトープに浸した別の実験⁴⁾では5~10分で吸着平衡が成立するという報告もある。また, 他の研究者達も大体, Isotope-Adsorption Method により, 1時間ないし6時間の汚染時間を与え, これでこの汚染が何らかの平衡に達したものとして除染実験を行っているようである。しかしながら, 固相に対する液相, 気相イオンの吸着時間は, Tompkins の例⁸⁾のように始めの数秒間の瞬間的吸着で平衡に達するもの以外にも, 十数時間⁴²⁾ないし十数日間⁴³⁾を経て始めて平衡に達するものが測定されていて, 一般に, 吸着平衡に達する時間には極めて幅があるように思われる。放射性表面汚染の場合においては, reversibleな物理的吸着 (physisorption) から irreversibleな化学的吸着 (chemisorption) への変化の速度は, 汚染物質の種類, 化学的形態, 相および表面の多様な性質などから, 更に大きな幅があるだろうと想像される。物理的吸着は粗面で, 化学的吸着は極性をもった表面で起こる⁸⁾ことなども知られているが, $Ag_2S^{35}O_4$ による銀板上の物理的吸着, 化学的吸着の量的割合を比較した例を Table 6 に示す。

Table 6 銀板上への $Ag_2S^{35}O_4$ の吸着
室温, 浸漬時間1時間

Ag_2SO_4 水溶液 濃度 [N]	吸 着 量 [当量/1cm ²]	
	化学吸着	物理吸着
2.17×10^{-2}	2.8×10^{-10}	7.7×10^{-10}
3.4×10^{-3}	2.09×10^{-10}	1.8×10^{-10}
2.6×10^{-3}	1.02×10^{-10}	1.01×10^{-10}
2.0×10^{-3}	0.64×10^{-10}	0.92×10^{-10}
1.3×10^{-3}	1.40×10^{-10}	0.37×10^{-10}

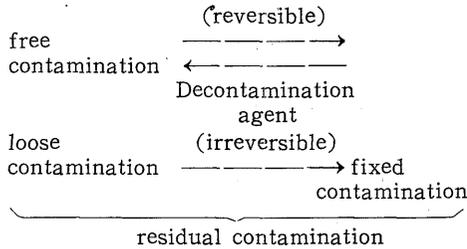
吸着におけるこの二形式は, 除染の立場からは, 水だけで除かれる汚染 loose contamination, 水では除き得ないものを fixed contamination と考えられ,⁴⁾ これらは, ある安定状態で平衡関係を示すとされている。この関係は,

loose contamination \rightleftharpoons fixed contamination
で表されるが, これは, 界面化学における物理的吸着と化学的吸着の関係をそのまま置きかえたものであり除染の機構をこれで説明するには, やや不満足な点がある。除染剤には, 全く完全なものが存在しない以

上、除染剤でもなお除染し得ない汚染—S.I. に対応するものであるが—を定義しておく必要があるという点である。そこで私たち^{33), 34)}は、次章で述べる実験を行うにあたって、次のように汚染の四形式を定義し、汚染と除染の機構を説明しようとした。

1. 空気を吹きつけたり、水を流すことによって容易に除かれる汚染 → free contamination
2. 除染剤を使用し、その化学的作用などによってはじめて除染される汚染 → loose contamination
3. 除染剤による洗浄などの手段ではもはや除染されない汚染 → fixed contamination
4. free contamination 以外の contamination, すなわち loose contamination と fixed contamination の和 → residual contamination

これらの関係は次式のように表わされる。



この三者間の変化の割合は、時間の関係で表わされ、有効な除染とは、fixed contamination に至らない free contamination または loose contamination の間で除染することであり、優秀な除染剤とは、その時間における loose contamination の割合を増加させるもの、といえる。この定義から、汚染度と除染度

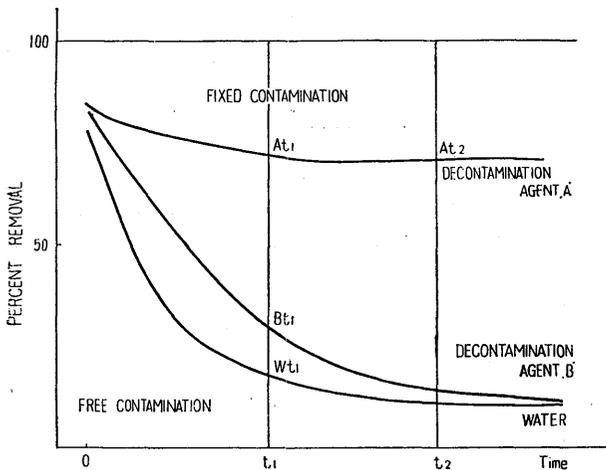


Fig. 7 汚染と除染の定義

は次式のように表現出来るよう。

$$\text{汚染度} = \frac{\text{residual contamination}}{\text{total contamination}}$$

$$\text{除染度} = \frac{\text{loose contamination}}{\text{residual contamination}}$$

free contamination と loose contamination の平衡を汚染平衡とすると、除染する際には、その汚染が、この平衡の前の状態か後の状態かということを認識しておく必要がある。さもないと、除染剤の効果に誤った優劣を決めかねないし、除染のために無駄な費用を投じ、いわゆる不経済な除染が行われよう。これらの関係を図示すると Fig. 7, Table 7 のようになる。

2.2 汚染度の時間変化と除染度の関係

このような定義によって、汚染後経時的な free contamination の量的変化を調べ、各時間の汚染度を計算し、それらの residual contamination に対する除染剤の効果を除染度によって比較した。

実験方法

汚染物質は、Sr⁸⁹, I¹³¹ および F.P. でこれらのほぼ中性溶液を各試料に対して約 5 × 10⁷ mol 程度の汚染量となるように与えた。放射能は、total contamination として約 1 ~ 2 × 10³ cpm/0.1ml である。試料は、顕微鏡用カバーガラス、木綿布 (ブロード) およびクローバーの表面で、各汚染試料を汚染直後 (約30分後)、1日目、5日目、10日目、15日目ごとに10ヶ宛サンプルを取出して、純水 (purified water) で洗浄して放射能を測定し、次に残る residual contamination に対して界面活性剤、キレート剤およびその併用による除染を試みた。界面活性剤は、DBS (Dodecyl Benzene Sulfonate) の0.07%溶液を使用した。この濃度は、先に行った実験^{24), 25)}の結果から決定した最適濃度 (Optimum concentration) で CMC (Critical Miselle Concentration) の約2倍となる。キレート剤には、EDTA・2Na (Disodium ethylene diamine tetra acetate) の0.014%を用いたが、この濃度も先の実験^{24), 25)}で決めたもので、汚染物質のイオンのモル数の約2倍である。また、併用の場合は、この両剤が共にその濃度となるようにした。植物の場合は、葉の表面の一定個所に汚染を

Table 7

	contamination state	at t_1	at t_2
Decontamination Agent A	free contamination	Wt_1	Wt_2
	loose contamination	$At_1 - Wt_1$	$At_2 - Wt_2$
	fixed contamination	$100 - At_1$	$100 - At_2$
Decontamination Agent B	free contamination	Wt_1	Wt_2
	loose contamination	$Bt_1 - Wt_1$	$Bt_2 - Wt_2$
	fixed contamination	$100 - Bt_1$	$100 - Bt_2$

与え、根を Knop's medium に浸して普通位に日光を受けるようにして各時間放置し、汚染部分を試料皿のサイズに切り抜いて、切り口をコロジオン液に浸して切口からの吸収などの影響を除いて洗浄した。各ポイントには10個のサンプルを用い、測定は 2π -ガスフロー低バックグラウンド放射能測定装置で行った。その他の条件や手段は、Tompkins らの Isotope-Adsorption Method に従った。結果を Fig. 8~10 に示す。

free contamination と loose contamination が汚染平衡に達する時間は、核種と表面で異なることが図からわかる。もっとも早いと思われる場合でも約48時間を経ており、遅い場合では、15日を経ても未だ平衡

に達したとは言えない場合もある。経時的な汚染度も場合によって異なってくる。除染の場合には、例外もあるが一般的に、汚染平衡に達するまでの汚染は、キレート剤のみの除染剤の単一作用でも除染されるが、汚染平衡に達したあとの汚染では、キレート剤だけでは効果がほとんどなく、界面活性剤を併用して初めて効果を見る場合が多い。界面活性剤のみの場合は、平衡前後を通じて一定の効果がある。 I^{131} に対してキレート剤の効果が認められないことは当然である。各除染剤の効果を各実験時点の除染度で比較すると Table 8~11 のようになる。この表からも、併用の場合が Sr^{90} , F.P. の除染に優れていることがわかる。又、除染剤の効果によって除去されたとする loose conta-

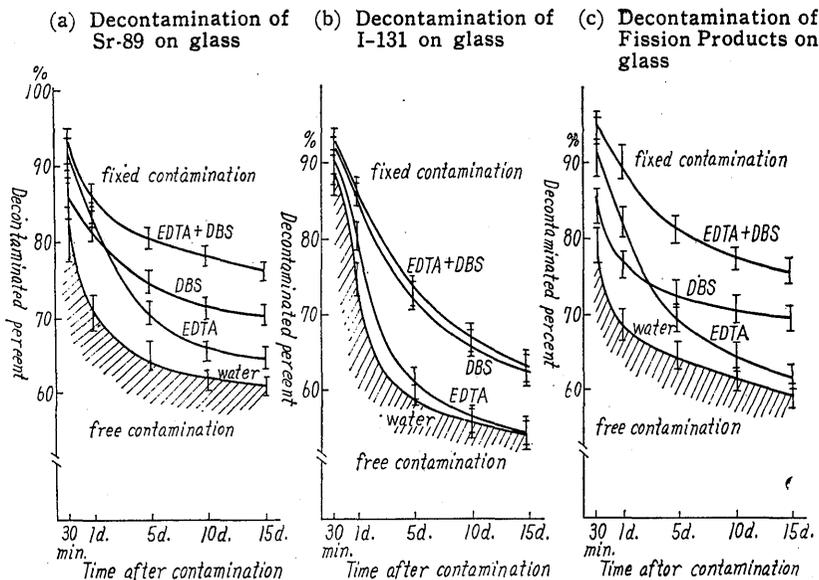


Fig. 8 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on glass surface.

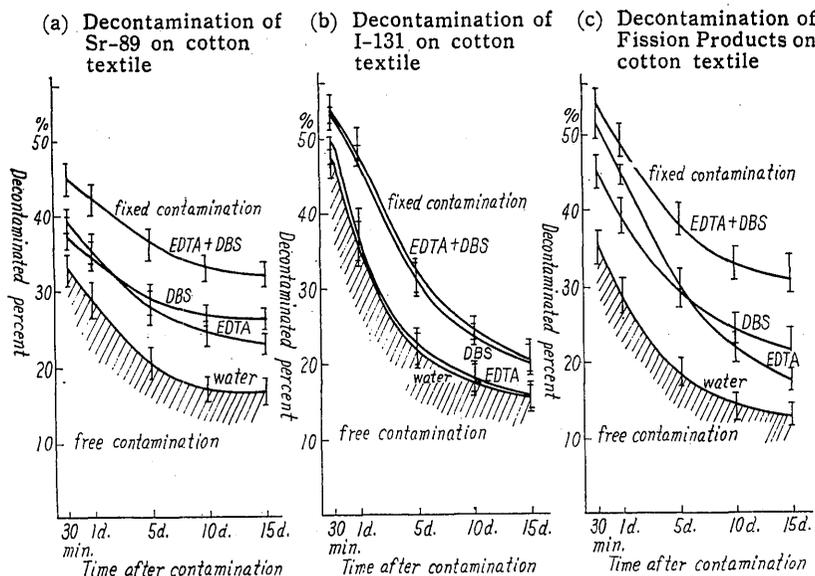


Fig. 9 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on cotton textile surface.

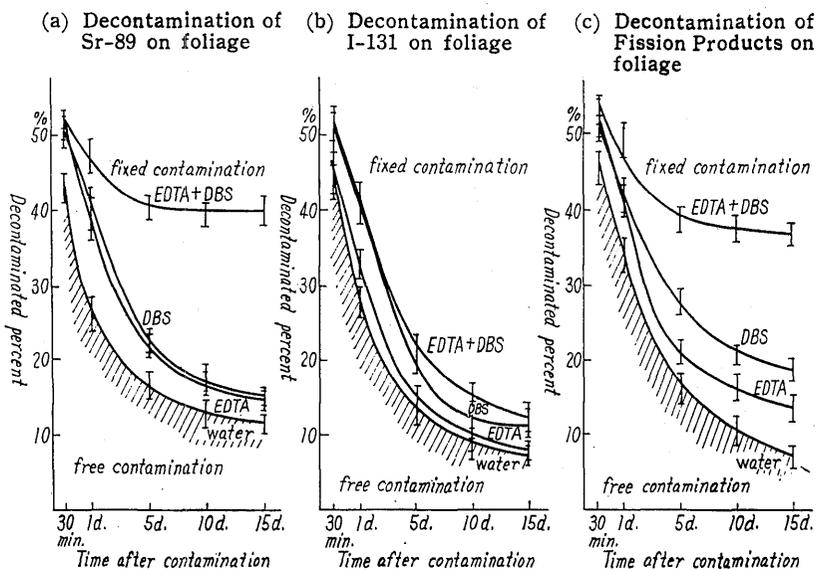


Fig. 10 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on foliage surface.

Table 8 The relative percentages of free, loose and fixed contaminations and the ratios of loose to free contamination at each experimental point and their averages for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on glass surface.

decontaminating solution	water	EDTA-2Na			DBS			EDTA-2Na+DBS			
		state	Co	Cl	Cf	Cl/Co	Cl	Cf	Cl/Co	Cl	Cf
Sr-89	30 min.	82.1	8.7	9.2	0.11	4.3	13.6	0.05	10.1	7.8	0.12
	1 day	70.6	11.7	17.7	0.17	10.4	19.0	0.14	16.3	13.1	0.23
	5 days	64.9	6.2	28.9	0.10	9.2	25.9	0.14	15.9	19.2	0.25
	10 days	61.8	5.1	33.1	0.08	9.6	28.6	0.15	16.0	22.2	0.26
	15 days	61.0	4.9	34.1	0.08	9.8	29.2	0.16	15.7	23.3	0.26
	average	68.0	7.4	24.6	0.11	8.7	23.3	0.13	14.8	17.2	0.22
I-131	30 min.	88.0	1.9	10.1	0.02	4.8	7.2	0.05	5.6	6.4	0.06
	1 day	78.9	1.8	19.3	0.02	7.6	13.8	0.09	7.3	13.8	0.09
	5 days	59.4	2.0	38.6	0.03	13.3	27.0	0.23	15.6	25.0	0.26
	10 days	56.0	0.3	43.7	0.01	9.7	34.3	0.17	10.4	33.6	0.18
	15 days	54.9	0.1	45.0	0.01	8.6	36.5	0.16	9.0	36.1	0.16
	average	67.4	1.2	31.4	0.02	8.8	23.8	0.13	9.6	23.0	0.14
Fission Products	20 min.	79.8	11.2	9.0	0.14	5.3	14.9	0.06	15.4	4.8	0.19
	1 day	69.0	14.2	16.8	0.20	7.8	23.2	0.11	21.4	9.6	0.31
	5 days	64.0	5.0	31.0	0.08	9.0	27.0	0.14	17.3	18.7	0.27
	10 days	61.1	3.0	35.9	0.05	9.8	29.1	0.16	16.8	22.1	0.27
	15 days	58.9	3.9	37.2	0.07	11.1	30.0	0.19	17.9	23.2	0.30
	average	66.5	9.5	24.0	0.14	8.6	24.9	0.13	17.8	15.7	0.27

EDTA-2Na... Ethylene diamine tetra acetate-2N salt.
 DBS Dodecyl benzene sulfonate.
 Co free contamination.
 Cl loose contamination.
 Cf fixed contamination.

Table 9 The relative percentages of free, loose and fixed contaminations and the ratios of loose to free contamination at each experimental point and their averages for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on cotton textile surface.

decontaminating solution	water	EDTA-2Na			DBS			EDTA-2Na+DBS			
		state	Co	Cl	Cf	Cl/Co	Cl	Cf	C/CoI	Cl	Cf
Sr-89	30 min.	33.0	6.0	61.0	0.18	4.1	62.9	0.12	12.3	54.7	0.37
	1 day	29.0	8.4	62.6	0.29	5.9	65.1	0.20	13.3	57.7	0.46
	5 days	20.9	7.3	71.8	0.35	8.1	71.0	0.39	16.5	62.5	0.79
	10 days	19.1	5.5	75.4	0.29	7.9	73.0	0.41	14.4	66.5	0.75
	15 days	19.0	4.5	76.5	0.24	7.8	73.2	0.41	13.3	67.7	0.77
	average	24.3	6.2	69.5	0.25	6.6	69.1	0.27	13.8	61.9	0.50
I-131	30 min.	47.6	1.2	51.2	0.03	5.4	47.0	0.11	5.6	46.8	0.12
	1 day	36.4	3.5	60.1	0.10	13.8	50.3	0.36	13.5	50.1	0.37
	5 days	21.9	0.7	77.4	0.03	9.1	69.0	0.42	9.6	69.5	0.39
	10 days	17.7	0.5	81.8	0.03	5.8	76.5	0.33	6.5	75.8	0.37
	15 days	15.4	0.7	83.9	0.04	5.1	79.5	0.33	6.0	78.6	0.39
	average	27.8	1.3	70.9	0.05	7.7	64.5	0.28	8.0	64.2	0.29
Fission Products	30 min.	35.3	15.8	48.9	0.45	9.7	54.0	0.28	18.7	45.0	0.53
	1 day	29.0	16.0	55.0	0.55	11.1	59.9	0.38	18.8	52.2	0.65
	5 days	18.6	14.4	67.0	0.77	10.4	71.0	0.56	20.4	61.0	1.10
	10 days	14.6	7.5	77.9	0.51	9.8	75.6	0.67	18.4	67.0	1.26
	15 days	13.0	4.6	82.4	0.35	9.0	78.0	0.69	18.0	69.0	1.38
	average	22.1	11.6	66.3	0.52	10.0	67.9	0.45	18.8	59.1	0.85

EDTA-2Na... Ethylene diamine tetra acetate-2Na salt.
 DBS Dodecyl benzene sulfonate.
 Co free contamination.
 Cl loose contamination.
 Cf fixed contamination.

Table 10 The relative percentages of free, loose and fixed contaminations and the ratios of loose to free contamination at each experimental point and their averages for the decontamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on foliage surface.

decontaminating solution	water	EDTA-2Na			DBS			EDTA-2Na+DBS			
		Co	Cl	Cf	Cl/Co	Cl	Cf	Cl/Co	Cl	Cf	Cl/Co
Sr-89	30 min.	43.0	8.2	48.8	0.19	7.1	49.9	0.17	9.9	48.1	0.21
	1 day	26.0	11.5	62.5	0.44	15.5	58.5	0.59	21.9	52.1	0.84
	5 days	17.5	4.2	78.3	0.24	4.7	77.8	0.27	22.6	59.9	1.29
	10 days	12.1	4.4	83.5	0.36	4.3	83.6	0.36	28.0	59.9	2.31
	15 days	11.5	3.3	85.2	0.29	3.5	85.0	0.30	28.5	60.0	2.48
	average	11.0	6.3	71.7	0.29	7.0	71.0	0.32	22.0	56.0	1.00
I-131	30 min.	44.7	1.9	53.4	0.69	4.0	51.3	0.09	5.3	50.0	0.12
	1 day	28.6	4.4	67.0	0.15	11.4	60.0	0.39	14.7	56.7	0.51
	5 days	13.6	1.4	85.0	0.10	6.2	80.2	0.46	9.5	76.9	0.70
	10 days	9.0	1.0	90.0	0.11	4.4	86.6	0.49	6.1	84.9	0.68
	15 days	7.5	0.6	91.9	0.08	3.9	88.6	0.52	4.5	88.0	0.60
	average	20.6	1.9	77.5	0.09	6.0	73.4	0.29	8.1	71.3	0.39
Fission Products	30 min.	46.0	4.4	49.6	0.10	4.5	49.5	0.10	8.1	45.9	0.18
	1 day	34.5	7.0	58.5	0.20	8.4	57.1	0.24	17.9	47.6	0.52
	5 days	15.8	5.4	78.8	0.34	11.7	72.5	0.74	23.0	61.2	1.46
	10 days	10.8	5.6	83.6	0.52	10.2	78.9	0.95	27.2	62.0	2.52
	15 days	7.4	6.4	86.2	0.87	11.1	81.5	1.50	29.6	63.0	4.00
	average	22.9	5.7	71.4	0.25	9.1	68.0	0.40	21.1	56.0	0.92

EDTA-2Na... Ethylene diamine tetra acetate-2Na salt.

DBS Dodecyl benzene sulfonate.

Co free contamination.

Cl loose contamination.

Cf fixed contamination.

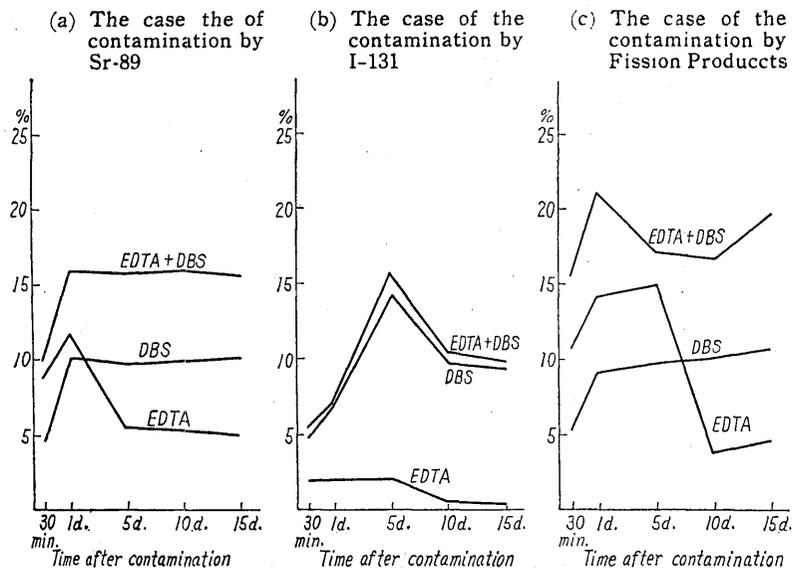


Fig. 11 The percentage of loose contamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on glass surface.

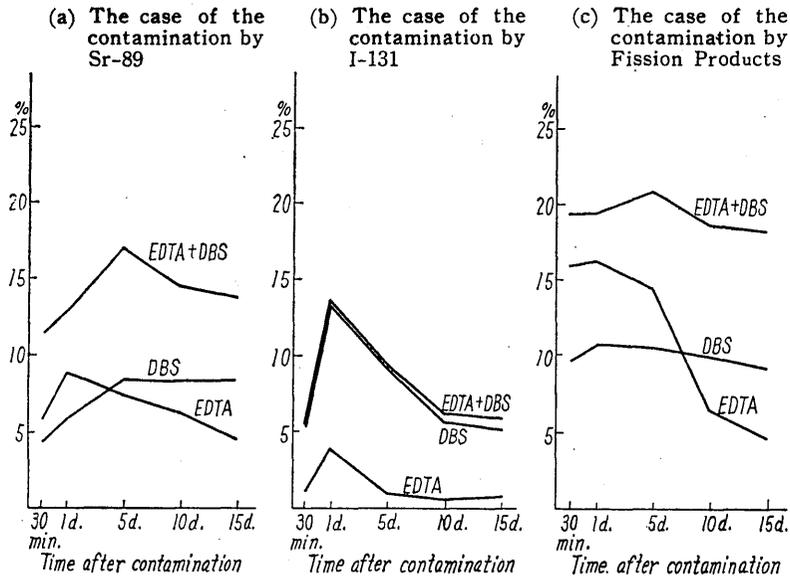


Fig. 12 The percentage of loose contamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on cotton textile surface.

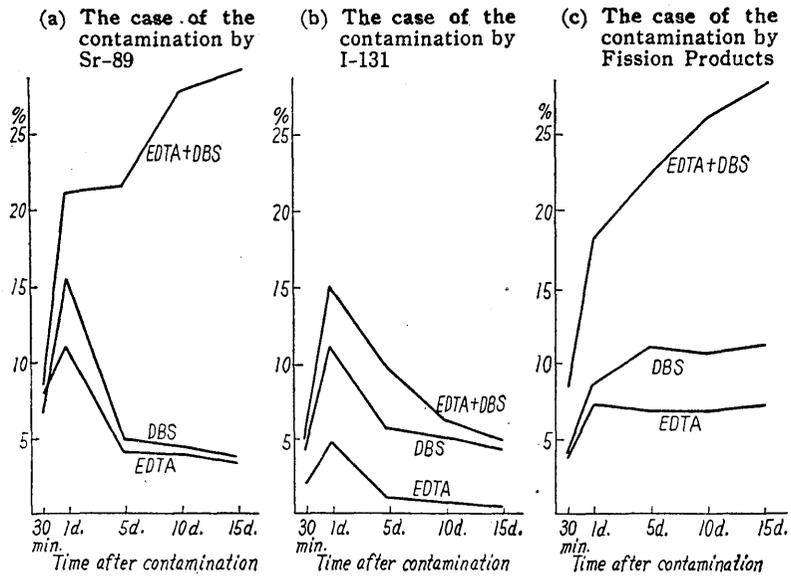


Fig. 13 The percentage of loose contamination of Sr-89, I-131 and Fission Products on foliage surface.

mination の量の時間的变化は、Fig. 11~13 に示される。

この実験は、汚染してから除染するまでの時間、特に、汚染平衡前後の除染の方法について考察したが、

その結果、各時期の除染において除染剤の成分を変えるべきことを示唆した。

汚染時間は、汚染機構のパラメーターの1つに過ぎず実際には、他に温度、pH、除染時間、除染剤の量

など数多くの因子があって、汚染平衡の check だけで絶対的な除染剤の優劣の比較が出来るとは思えない。最終的には、各汚染の状態に対して各除染法が示されることになるのが当然かも知れない。しかし、更に定量的な実験を押し進めることによって汚染の機構を解明して、はじめて有効な除染が行なえることには変りはないであろう。

2.3 除染能の比較

除染剤の開発研究において当然問題となるのは、除染剤の種類による優劣判定のより所である。即ち、いかに公平に除染能を比較するか、ということであろう。しかし、これまでも述べて来たように、表面における汚染物質 (Contaminants) の行動は余りにも多くの関連因子によって支配されているので、このような比較は、殆ど無意味に終ることが多い。今一度、表面汚染とその除染に係わる因子を我々流に製理してみよう。

I 物理的因子

- a. 表面の多孔性
- b. 表面の荒さ
- c. 汚染物質の固体、液体、気体の物理的状态
- d. 汚染物質の粒子の大きさ
- e. 汚染物質から放射される放射線の物理的效果
- f. 除染剤を適用した時の気圧、温度などの物理的因子

II 化学的因子

- a. 表面の化学的性質
- b. 汚染物質の化学的性質
- c. 表面と汚染物質間の化学反応
- d. 汚染物質と除染剤間の化学反応
- e. 表面と除染剤間の化学反応
- f. 汚染物質から放射される放射線による放射線化学的反應

III 生物学的因子

- a. 表面の生物学的性質
- b. 表面と汚染物質間の生物学的反応
- c. 表面と除染剤間の生物学的反応
- d. 汚染物質から放射される放射線による放射線生物学的反應

これらの諸因子によって、例へば、汚染平衡に達するまで時間に差が生じたり、同じ除染剤の適用によっても除染能に差が出来たりするのであろう。このような事情は除染剤の比較が極めて困難となる原因として横たわり、除染剤の開発研究にブレーキをかけている

のである。しかしながら、放射性除染ということの意義は、今の所、保健物理学的な範囲で留まっていることが多く、対象が人間の放射線障害ということであるから、除染の必要性の閾値は、大分、幅があり、あいまいですらあるので、ここに述べた、諸因子のあるものは、殆ど negligible ということになろう。

汚染および除染の際の条件が完全に一定している場合は、Tompkins らの提唱した Decontamination Index や Spill Index などが除染剤の能力を比較する場合の目安になることは、前述の通りである。しかし、汚染後除染までの時間一つを取り上げてみても研究者達によって可成り幅があるので、それらの報告を集めて、除染剤の能力を一元的に比較することは、全く無意味なことになる。それならば、除染能の適切な表現はどのようなものかといへば、厳密には、そのようなものは存在し得ないというべきであろう。しかし未知の因子に類かぶりをさせて、強いて表現しようとするならば、それは、汚染平衡を考慮したもの、即ち汚染後の各時点における除染度が比較されねばならないことになろう。前章の我々の汚染時間と除染率の関係を調べた実験で示されたように汚染度 (汚染のレベル、汚染の強さ) は、だいたい時間の関係で表される。この考察に基いて、次に本章第 2 節で行った実験曲線の両対数解析を試みてみた。Fig. 14, 15, 16 にその解析図を示す。これらによれば、ガラス、繊維、植

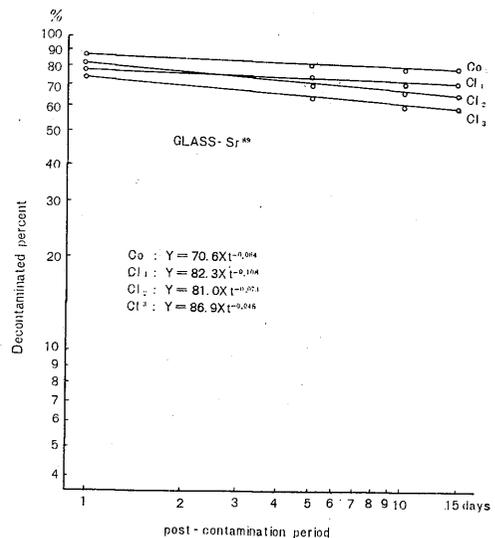


Fig. 14 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period

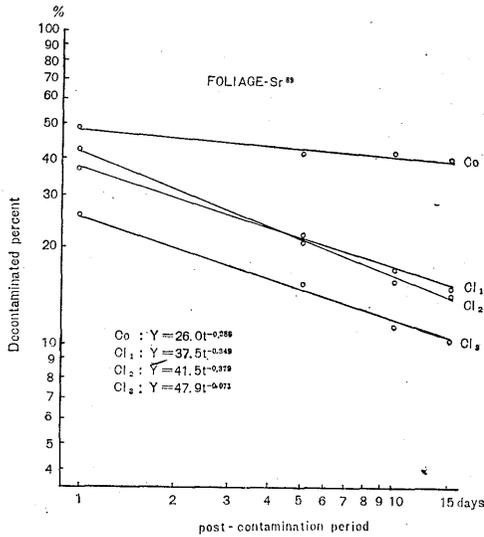


Fig.15 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period

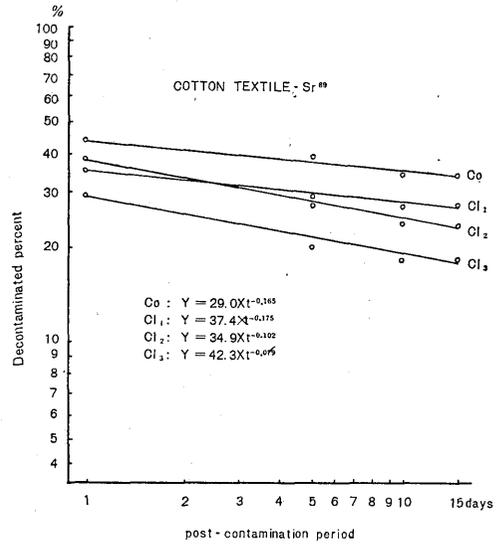


Fig.16 The relations between the decontaminated percent and the post-contamination period

Table 11 Initial decontaminated percent and fixation constant

Surfaces	Radio-Contaminants	Water		Decontaminating agent ($C_o + C_t : A_1 t^{-\alpha}$)					
		$(C_o : A_1 t^{-\alpha w})$		EDTA-2Na		DBS		EDTA-2Na + DBS	
		A_{1w}	αw	A_1	α	A_1	α	A_1	α
Glass	Sr-89	70.6	0.064	82.3	0.108	81.0	0.073	86.9	0.048
	I-131	78.9	0.144	80.7	0.159	86.2	0.111	86.2	0.108
	Fission Products	69.0	0.048	82.3	0.108	76.8	0.040	90.4	0.060
Cotton-textile	Sr-89	29.0	0.105	37.4	0.175	34.9	0.102	42.3	0.079
	I-131	36.4	0.316	39.9	0.346	49.9	0.317	49.9	0.317
	Fission Products	29.0	0.297	45.0	0.302	40.1	0.205	47.8	0.170
Foliage	Sr-89	26.0	0.286	37.5	0.349	41.5	0.379	47.9	0.071
	I-131	28.0	0.487	33.0	0.521	40.0	0.160	43.3	0.431
	Fission Products	34.5	0.524	41.5	0.416	42.9	0.294	52.4	0.137

A_{1w} : Initial decontaminated percent at one day after contamination in case of washing by water

A_1 : Initial decontaminated percent at one day after contamination in case of decontamination by agents-solution after washing by water

αw : Fixation constant after one day in case of washing by water

α : Fixation constant after on day in case of decontamination by agents-solution after washing by water

物業の各表面において、各時点における除染率がだいたい一直線上に乗ることがわかる。これは、可成、大雑把な解析であるが、一応、汚染の強さの時間変化に対応する除染能の時間変化を表現していると見てよいであろう。これらの解析に従って、次の様な実験式が得られよう。

$$Y = A_1 t^{-\alpha} \quad (t \geq 1)$$

ここに、 Y は除染率、 A_1 は第1日目の除染率、 t は日数、 α は固着定数 (Fixation Constant) である。この実験式は、各表面と各汚染物質間に働く各除染剤の除染能が A_1 (初期除染度 Initial decontamination percent)、 α (Fixation constant……直線の傾斜度を表す) によって判定出来ることを示している。即ち、 A_1 が大きいことは、初期除染度が高いことを意味し、 α が小さいことは、その除染度が持続する傾向を示している。即ち A_1/α が大きいもの程除染能が優れ、その除染剤は優秀であると判定してよいであろう。例へば、各表面の Sr^{90} や Fission Products 汚染に対する combined agent の除染能が、single agent に比べて優れていることは、これで明らかに示されたのである。これらの値は、Table 11 に一覧して示した。

2.4 有効な除染剤

以上に紹介した除染研究以外にも数多くの研究が行われているが、どの報告を見ても当然、万能的な除染剤はあり得ない。これまで紹介した除染剤もあくまで基本的なものに過ぎず、場合、場合の汚染状態でその基本的な方法を arrange して活用することが重要である。

強酸、強アルカリ、強酸化剤、強還元剤など化学的作用の強いものを用いれば、多くの固体表面に対して除染効果が高まるかもしれない。しかし、そのためかえって汚染物質と表面を強く結合させてしまう場合もなきにしもあらずであり、一方では表面が侵食されて再使用が出来なくなったり、たとえ再使用出来ても、次にその表面が汚染した場合の除染は非常に困難なものとなる。

理想的に言えば、除染剤は、その表面に対しては穏和な (mild) 化学作用であって附着した汚染物質に対しては強力な脱着作用を示すものももっともよいことになる。この関係は、抗生物質など細菌に働く薬物の人体への影響の場合と類似している。これらの点から、登場したのが比較的普遍的に効果があり、しかも

mild な化学作用を持つ界面活性剤とキレート剤である。これらを主成分とした放射性表面汚染除去剤が既に市販されているようである。(例えば、Radicwash-米国、など) これらを使用する際、局所的な汚染はともかく、相当広い部分、建物全体などの除染の場合は、当然、経済的に見合う除染法が行われるべきである。私たちの実験からも示されるように、あらゆる表面に対して時間的に汚染度に幅があり汚染平衡前後の除染は決して同一に論じられない事からも、広範囲な汚染には、必要で十分な除染能力をもつ除染剤で除染すべきである。今回の実験では示されなかったが、汚染平衡前では、もっと低い濃度の除染剤で充分であったり、もっと安価なキレート剤でよかつたりするであろう。また、平衡後の場合は、少し温度を高めて(例えば、温湯に除染剤を加えたりして) 除染すれば効果があるかもしれないがありとあらゆる表面に対してありとあらゆる除染法を試みて定性的なデータで終るより、汚染の機構に注目して、それに沿った除染を行うことによってこそ、定量的な除染研究から除染剤の開発に進み得るものではないかと思われる。

2.5 本章の結論

以上、主として作業室内の表面汚染、それも経済的な問題が対象となるような広範囲の汚染に対する除染を検討した。一方、壁、床などの局部的汚染は、広範囲の汚染とはやや異なり、要するに、放射線障害防止の見地から身体の安全を第一に考えればよいのであって、経済的な考慮を払う必要は少ない。特に強い汚染の場合などでは、洗浄などによって汚染区域を広げることより、最終的にはその表面を一部けづり取ればよいのである。このために壁、床の表面に安価な合成樹脂系の塗料をかぶせ (coating)、必要により部分的にはぎとることが出来る方法が開発されている。これはストリップャブルペイント (Strippable paint) と称し、米国などでよく用いられている。例えば、

A89A (Gordon Lacy Company)

Monsanto D-100 (Monsanto chemical)

Cocoon (R. M. Holling shead corp., Camden)

がそうである。

局部的な汚染で問題となるのは、前述のように、高価な器具類、衣類、皮膚類であるが、これらについては特に身体安全を第一とする除染が行わなければならない。

— 第二章の文献 —

- 1) ラジオアイソトープ講義と実験, 伊沢正実ら (1960)
- 2) アイソトープ便覧, 日本放射性同位元素協会 (1961)
- 3) JAERI 5003 35 (1962)
- 4) Hackerman, N., et al, J. Phys. Chem., 58, 904 (1954)
- 5) Powers, R. A., et al, J. Phys. Chem., 57, 137 (1953)
- 6) King, C. V., et al, J. Phys. Chem., 59, 910 (1955)

第三章 植物体の放射性汚染と その除染

3.1 本章の意義

放射性表面汚染の除染に関する前章の実験において葉の場合の実験曲線は、他の表面の場合とやや異なる傾向がみられた。即ち、汚染後除染迄の日数が長くなっても、併用除染剤の場合の除染率にあまり大きな変化がなく、loose contamination が時間と共に大きくなって行く傾向が示されている。又、power function による解析によっても、 $\alpha = 0.071$ と極めて小さい。一方、葉の表面に附着した放射性核種は、いわゆる foliar¹⁾ sorption, foliage retention²⁾ の様な現象によって植物組織の中に固定されることが、ラジオトレーサー³⁾ やラジオオートグラフ⁴⁾ などでも実験的に証明されている。この現象は、他の生体組織にまで拡張して見ることが出来る。例へば、動物の皮膚表面や骨髄表面に附着した放射性イオンがその組織の内部へある割合で拡散していく、というような考へ方である。植物葉表面の実験において、充分長く表面に吸着した放射性汚染の内、水で除去された free contamination 以外の residual contamination は、葉の表面において生化学的に吸着しているか、又は、細胞膜を通過して内部へ拡散しているとみるべきであろう。この residual contamination に対して併用除染剤が長期にわたって効果がある、即ち、residual contamination の内の可成りの量を loose contamination になし得るということは、この除染剤が植物組織内部に固定された放射性イオンを排出せしめる作用を持っていると考へざるを得ない。この事を確認するためには植物の根茎から吸収され葉に固定された放射性核種の除染液への排出傾向を測定すればよい。こ

の章は、このような考へ方の下に進められた実験を基にして論じた。又、キレート剤を根茎から吸収させて除染した場合についても実験を行い、食用野菜の除染法のあり方を論じ、医学的見地からの毒性の問題にまで筆を進めた。であるから、この章は、放射性表面汚染というより内部汚染の除染という概念に近くなっている。しかし、植物など生体の表面現象は、同時に、細胞膜通過や細胞液内拡散の問題でもあり、単なる物理化学的な界面現象で説明出来ないことが多く、どこからが表面で、どこからが内部であるか明確でない場合が多々ある。このため、あへてこの章を広い意味の表面汚染とその除染という表題の論文の一章として紹介する次第である。

3.2 植物組織内の放射性ストロンチウム除染の可能性

植物体内部に蓄積された放射性核種の除染の研究は、その対象が一次的な葉面吸収 (foliar absorption) によるものであれ、二次的な根茎吸収 (root absorption) によるものであれ、これまで殆ど行われていないようである。しかし、一般に金属イオンなどの植物体内への吸収又は、排出については、植物生理学、農林生態学又は土壌肥料学の分野ではよく研究されている。例へば、Ca⁵⁹、Mn⁷⁸、Fe⁹¹⁰などのイオンを初めとして、磷酸化合物^{11) 12) 13)} や植物ホルモン¹⁴⁾ などの行動についても報告されている。又、Sr^{15) 16) 17)} の場合は、放射性降下物の関係から、近年特に、保健物理学の分野での研究が盛んである。又、キレート剤溶液への排出に関する研究としては、応用分析化学の分野で試みとして行われており、例へば、植物中の Ca 含有量などを灰化しないで、キレート剤溶液に浸すことによって定量する方法¹⁸⁾ が考へられている。この方法は、精度としては、灰化法より劣るかもしれないが生体試料の直接定量という点で注目されよう。更にこの方法が示唆することは、植物組織内に存在する金属イオンが、そのイオンと結合性をもつ物質を含む溶液内で、定量的に反応し得るという点である。この考へ方は、当然、保健物理学的に次の様な応用が考へられよう。即、植物組織内に吸収された放射性核種は、それと特異的な化学反応 (Specific chemical reaction) を行う物質を含む溶液中で、組織内から排出する可能性があるのではないだろうか、ということである。そこで、我々は、本章のような目的を持つに至ったのであるが、まず、その可能性について実験を行ったのが本節である。

実験方法

クローバーの一種である *Trifolium repens* の根茎の部分が無担体 Sr-89 を含む Knop の培養液 [Ca(NO₃)₂·4H₂O……1.00g, MgSO₄·7H₂O……0.26g, KH₂PO₄……0.25g, KNO₃……0.12g, FeCl₃……数滴, H₂O……1000ml] に浸す。この植物の葉は、切断や灰化せずに、その俣、放射能測定用試料皿に入るので都合がよい。24時間後、その葉を切り取り、葉柄の切断面をコロジオンフィルムで封じてから、各葉の重量と放射能 A₁ を測定する。これらのサンプルを純水 100 ml, EDTA-2Na (0.014 wt%) 溶液 100 ml, BDS (0.07 wt%) 溶液 100 ml および EDTA-2Na (0.014 wt%) + BDS (0.07 wt%) 溶液 100 ml に揺動しないで浸漬した。これらの水又は溶液の pH は、4, 7 および 10 に NaOH と HCl で調整した。サンプルの浸漬時間は、2.5, 5, 10, 15, 20, 25 時間で、各時間毎に、サンプルを取り出し数秒間別の純水 100 ml ですすぎ洗いを行い、初めの重量と同じ位になるまで上下二枚の濾紙にゆるく挟んで熱を加えないで乾燥させ、除染後の残存放射能 A_r を測定した。測定法は大略第二章の場合と同じである。一実験点におけるサンプルの数は10枚である。Sr-89 の排出率は次のように示される。

$$\text{Elimination Percent (E)} = \left(1 - \frac{A_r}{A_1}\right) \times 100$$

得られた結果は、Fig. 17 に示される。

結果と考察

図から明らかなように、キレート剤と界面活性剤のいわゆる Combined agent による排出効果は、水や Single agent の場合に較べて優れている。特に pH 4, 10 の場合に、この傾向が顕著に認められる。又、除染液への浸漬時間が長くなると排出率が高まるが、この傾向は、せいぜい15~20時間まであって、それ以後はだいたい平衡に達している。又、特に pH 10 の場合に注目すべきことは、15~20時間において、可成り強い組織の変性であって、殆ど完全に褐変してしまう。これは、植物のセルロースを初め炭化水素、蛋白質、酵素などの高分子植物成分が、植物細胞自体が持つ可成り強い水素イオン濃度の緩衝作用の限界を超へた pH のために、不可逆的な変性が生じたのであろう。このことは、植物が食用であった場合には重要な問題であって、いかに放射性 Sr が除染されたとしても、食用に耐へ得ないものであれば、意味がないことを物語っている。又、除染時間が20時間以上の場合に

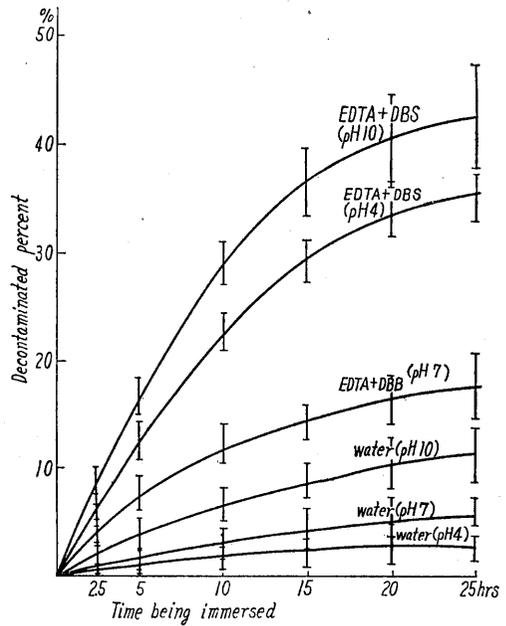


Fig. 17 The relations between the decontaminated percent of the absorbed Sr-89 in the foliage of *Trifolium repens* and the period immersed in the water and the decontaminating solution.

は、特に pH 10 の場合に認められたことであるが、除染率の標準偏差は可成り大きく ± 6% 以上を示しているため、データの有意性の意味からも、あまり、この辺のデータを採用することは賢明ではない。

この実験で明らかに、植物体内部の Sr-89 の除染溶液への排出の可能性が示されたが、この場合、キレート剤の作用が、果してどの程度、組織内 Sr に及んだかは、明瞭ではない。ただ割合として、全 Sr-89 の内の 30% なり 40% の Sr-89 が排出したということの意味と、キレート化合物と Sr との錯形成反応とは、大分違っているからである。故に、この事実だから、多くのことを推測するのは甚だ危険であるが、EDTA と Sr との安定度定数が植物体内部の不溶性 Sr 化合物例へば、リン酸塩、炭酸塩、蔞酸塩などの結合度と比較して、決して大きいとは言へないので、恐らく、組織内で解離して存在する Sr イオンに対してのみ作用を及ぼし得たのではないかと推測される。又、界面活性剤は、殆ど全域の pH の場合、溶液の葉面への接着を速かにしており、葉面の相当に強力な表面張力を殆ど瞬間的に減じ、いわゆる濡水の現象を見せる。顕微鏡的には、葉面をおおう密生した葉毛のす

き間に完全に水分子が入り込んでしまうのである。界面活性剤が存在しない溶液では、pH によっても多少差はあるが、大体20分以上経なければ葉面は濡れてこない。pH が中性の純水の場合では、約10時間経ても、完全に水をはじいている。pH 10の水又はキレート溶液（界面活性剤を含まない場合）の場合の組織の褐変現象は、界面活性剤を含む場合に比べてはるかに遅く弱い。この事は、活性剤溶液を内部へ透過させ又、内部の組織液を外へ排出させる作用を示している。

3.3 植物組織内の Ca-45 と Sr-89 の相対的排出傾向

植物組織内の Sr-89 の排出の傾向が前節において調べられ、除染の可能性が論じられたが、この際、問題になることは、組織内の他のイオンの行動であろう。特に、Ca イオンに関しては、これが食品の栄養素としても重要であるだけに、不問にするわけにはいかない。又、生体内の Ca と Sr の行動については、両者とも向骨性の元素であるので、生理学又は生化学などの立場からの研究が盛んであり、特に、食品連鎖と関連した保健物理学的研究^{19) 20) 21)} が知られている。例へば、土壌から野菜への Ca と Sr の差別的吸収や食品から骨への差別的行動の因子に関する研究^{22) 23) 23)} は、極めて興味がある。又、動物体中の放射性 Sr の除去という立場からの研究^{25) 26)} も数多い。しかし、植物組織内の放射性 Sr の除染という立場から、その差別的行動を研究した報告には未だ接していない。本研究は、除染剤への Sr と Ca の相対的排出傾向を Sr-89 と Ca-45 によって測定し、その比によって論じるものである。

実験方法

ほうれん草 (*Spinacia oleracea*) の根を、Ca-45 又は Sr-89 を含む Knop の培養液に浸す。

24時間吸収後に葉を切りとり、以下前節と同じ手順で除染を行う。但し、純水、EDTA-2Na (0.014 wt %) + DBS (0.07 wt %) の A 溶液および EDTA-2Na Ca (0.014 wt %) + DBS (0.07 wt %) の B 溶液が除染液として用いられ、水又は溶液の pH は、3, 5, 7, 9, 11 に調整した。又、葉は、その俵では、試料皿に入らないので温式完全灰化後、試料皿に入れた。測定は、Ca-45 の場合、自己吸収の補正が行われた。排出率は次式で示される。

$$\text{Elimination Percent : E (Sr-89)} = \left(1 - \frac{A_r(\text{Sr-89})}{A_i(\text{Sr-89})}\right) \times 100$$

$$\text{Elimination Percent : E (Ca-45)} =$$

$$\left(1 - \frac{A_r(\text{Ca-45})}{A_i(\text{Ca-45})}\right) \times 100$$

結果と考察

放射性 Sr 除染時の Sr と Ca の相対的排出関係を調べることは、Sr と同じ傾向の化学的行動を示す Ca が、どの位除かれるかを見るためのものであることは既に記した。このため実験材料としては、特に Ca 含量の高いほうれん草が用いられた。この植物は、生の状態 100g 中約 70mg も Ca が含まれており、ほとんどが蓆酸 Ca の形で存在しているとされている¹⁷⁾ ので、もし Ca がキレート形成で除かれるとしても、それは酸性域で蓆酸 Ca の一部が解離した場合に限られるであろう。又、この時、EDTA と EDTA の Ca 塩の場合の Sr-89 と Ca-45 の排出率の変化は、大変興味ある所である。この結果は、Fig. 18 で示されるが、

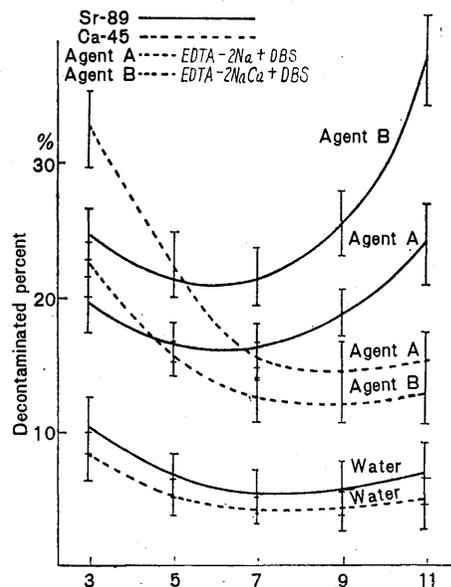


Fig. 18 The relations between the decontaminated percent of the absorbed Sr-89 and Ca-45 in the foliage of *Spinacia oleracea* and the pH of water and decontaminating solution.

これから明らかに、A 溶液の場合、pH 3~5 で Ca-45 が多く、逆に B 溶液の場合 pH 9~11 で Sr-89 が多く排出している。これらの除染実験で、pH は徐々に変化し10時間を経て、pH 3 → pH 5.7, pH 5 → pH 5.9, pH 7 → pH 6.4, pH 9 → pH 7.4, pH 11 → pH 10.1 を示していたので、実際の排出時

Table 12 The relative Decontamination Rate and the relative Elimination Rate.

	Decontaminants	pH				
		3	5	7	9	11
DR*	water	1.29	1.41	1.23	1.24	1.32
	Agent A***	0.60	0.76	1.07	1.28	1.53
	Agent B****	1.09	1.37	1.70	2.10	3.03
ER**	water	1.03	1.02	1.01	1.01	1.02
	Agent A***	0.84	0.93	1.01	1.05	1.05
	Agent B****	1.03	1.07	1.11	1.16	1.41

$$*DR (Sr-89/Ca-45) = \frac{Sr-89/Ca-45 \text{ in decontaminant after decontamination}}{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage before decontamination}}$$

$$**ER (Sr-89/Ca-45) = \frac{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage before decontamination}}{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage after decontamination}}$$

***Agent A = EDTA-2Na+DBS

****Agent B = EDTA-2NaCa+DBS.

の pH は、必ずしも一定の pH を示していたとは限らない。A agent の A 溶液, B agent の B 溶液による Sr-89 と Ca-45 の相対的排出傾向をみるために、相

対除染率 DR (Relative Decontaminatin Ratio) と相対排出率 ER (Relative Eliminatatin Ratio) を次のように定義した。

$$DR (Sr-89/Ca-45) = \frac{Sr-89/Ca-45 \text{ in decontaminant after decontamination}}{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage before decontamination}}$$

$$ER (Sr-89/Ca-45) = \frac{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage before decontamination}}{Sr-89/Ca-45 \text{ in foliage after decontamination}}$$

この表現に従って Table 12 が得られた。

この表で、pH 3, 5 の Agent A の DR は 1 より小さいが、これは Ca-45 の方が Sr-89 より多く排出されることを示している。一方 pH 9, 11 の B agent では、可成り 1 より大きく逆に Sr-89 の方が Ca-45 より多く排出することを意味する。同様の傾向は、それぞれ対応する ER についても言へる。この場合、ER の表現では、分母も分子も共に大きいために差別的傾向がよく示され得ない感がある。しかし、食用野菜の場合、ER 値は大変重要な意味をもっているので、Sr-89 と Ca-45 の差別的傾向を更に明確にするために DR と ER のそれぞれに対応して Discrimination Index を次の様に定義した。

DDI (Decontamination Discrimination Index)

$$= [DR(Sr-89/Ca-45) - 1] \times 100$$

EDI (Eliminator Discrimination Index)

$$= [ER(Sr-89/Ca-45) - 1] \times 100$$

これらの計算値も Table 13 に示された。この表

中負号は、この実験条件下で Ca-45 が多く除去され、正号は Sr-89 が多く除去されたことを意味している。この実験では特に Ca 含量の多い材料が選ばれたので、担体効果が可成り効いて居り、全ての植物には適用出来るデーターという訳にはいかないであろう。しかし Ca 含量が多く、しかも不溶性塩を作っていないような場合にはよく一致するのではなからうか。結論的には、Sr を Ca より能率よく多く排出させるためには、キレート剤として、EDTA や DTPA の Ca 塩を用いること、しかもアルカリ性側で処理することが重要な点である。このことは、EDTA の Sr との安定度安数がアルカリ域において Ca より高いこと²⁷⁾ と偶然一致したが、その他の因子、例えば、不溶性磷酸カルシウムの存在やキレート化合物の細胞膜透過現象に関連する因子、例えば担体効果などを考えると、単に安定度定数だけで解釈し得ないものがあると考へられる。

Table 13 Discrimination Index of Sr-89 and Ca-45 for the relative Decontamination Rate and the relative Elimination Rate.

	Decontaminants	pH				
		3	5	7	9	11
DDI*	water	+29	+41	+23	+24	+32
	Agent A	-40	-25	+7	+28	+53
	Agent B	+9	+37	+70	+110	+203
EDI**	water	+3	+2	+1	+1	+1
	Agent A	-16	-7	+1	+5	+5
	Agent B	+3	+7	+11	+16	+41

*DDI (Decontamination Discrimination Index)

$$= [\text{DR}(\text{Sr-89}/\text{Ca-45}) - 1] \times 100$$

**EDI (Elimination Discrimination Index)

$$= [\text{ER}(\text{Sr-89}/\text{Ca-45}) - 1] \times 100$$

3.4 植物体内部の放射性核種の排出における培地中 EDTA-Ca の投与効果

植物体内部の放射性核種 (Sr-89) の除染に関しては、前節で、洗浄などによるその可能性および Ca-45 との関連において論じた。その方法は、キレート剤の葉面又は葉脈断面部からの侵入、葉の組織内におけるキレート剤と放射性核種との結合および同じ経路からの排出という三段階の可能性を期待するものであり、データーの上からある条件での排出効果は示されているというもの、このような生物体を一種のイオン交換体そのもののようにあつかうこと自体問題があり、やや虫のよい方法であろう。動物の場合では、次章で述べる皮膚汚染の場合とはともかく、内部的な汚染の場合にこの様な、即ち、除染剤の浴槽につけるような除染法は考へられない。皮膚のような高度に分化した細胞は、植物の表皮の場合のように単純な透過現象で解釈出来ないから、イオン交換体のような理解は、殆ど出来ないからであろう。しかし、動物の内部汚染の排出も、生化学的に考へられており、試みられている。²⁸⁾ 方法としては、キレート剤、たとへば、2NaCa EDTA や Ca DTPA の静注又は皮下注という手段がとられ、血液中の Ca や Sr、又は、骨組織における交換可能なこれらのイオンとの反応によって、排泄器官から排出させようとするものである。この方法も、動物組織内のイオンを化学的に処理するという点で、はなはだ大胆で且又、興味あるものであるが、生理学的な興味とはともかく、放射能 Sr の除染などという極めて実用的見地からは、キレート毒の問題も未解決のことであり、程遠いと言わざるを得ない。

このような動物の方法にヒントを得て、これを植物に適用してみたのが本節の実験である。即ち、植物の培地中に 2NaCa EDTA などのキレート剤を投与しておき、これを内部的に吸収させ、組織の内部で Sr などと反応させてから、葉面又は、切断面から除染液 (この液には、キレート剤は含まれない) に排出させようとするものである。これは実用的には、食用野菜などの栽培時にキレート剤を散布すればよいこととなる。

もっとも土壤中に既に含まれている稀土類などの元素とキレート剤との反応が先ず考へられ、これは、根茎からの吸収がイオンの場合よりは少いとみられるから、この段階で、Sr イオンなどの吸収が防がれることになるかも知れない。しかし、この実験では、要するに、2NaCa EDTA が吸収された場合の Sr の排出について行われている。2NaCa EDTA の植物中への吸収の条件は、別に、Ca⁴⁵ を用いた標識化合物を合成してトレーサー実験によって調べた。又、実験装置は、排放射能の連続測定を行へるものを試作したものをを用いた。

実験方法および装置

用いた植物はクローバーの一種である *Trifolium repens* で主要な実験順序は次の通りである。

- 1) 根けいからの Knop の培地中 ⁸⁹Sr Cl₂ の24時間吸収。
- 2) 根けいからの Knop の培地中 [-Ca(NO₃)₂] に含まれる 2NaCa EDTA (0.025mol/L) の24時間吸収 …… 2NaCa EDTA の吸収時間および濃度は、別の実験で決定。

- 3) 葉柄部で葉を切り取り、1群(8~14枚)が合計約40,000 cpm(端窓型 GM 管)になるように集め (a) 切断部をコロジオンフィルムで覆った場合、(b) 切断部をそのままにした場合、(c) 葉柄部以外に中央の葉脈に直角に切断した場合、の三段階に別ける。
- 4) 循環する液中 (Fig. 19) (pH 4, 7, および10に調

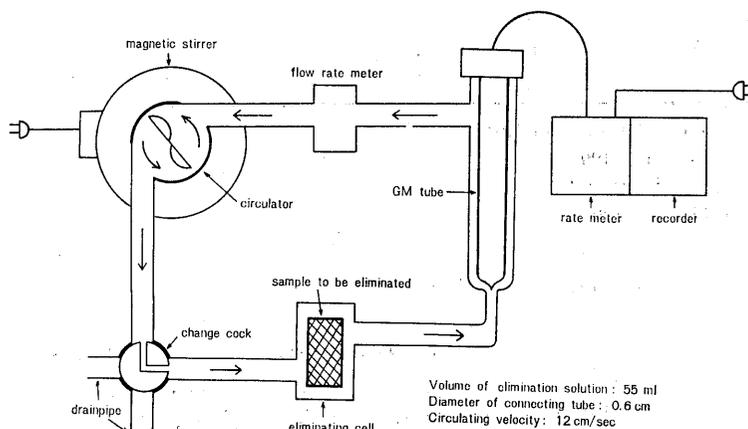


Fig. 19 EXPERIMENTAL APPASATUS

整された水又は DBS 溶液) に浸け、排出する Sr-89 の放射能を 18~20 時間にわたって液浸型 GM 管 (日本無線製 GM 2016 B, 壁厚 30mg/cm², 有効径と長さ 20φ × 165 mm), レートメーター (0.1~10³ cps, 対数目盛, 精度; 指示値の ±20%, フルスケールの ±3% 相当) および記録計によって連続測定を行った。循環液の量は, 55ml, 接合ビニール管の内径は 0.6 cm, 全長約 58 cm である。循環速度は, flow rate meter と循環器 (magnetic stirrer を利用して製作したもの) によって約 12cm/sec にコントロールされた。全実験を通じての溶液の温度は, 21.5~23.0°C である。

実験結果

葉脈の切断面積の排出に対する効果を見るために行われた (a), (b), (c) 三段階の実験結果は, 2Na Ca EDTA の投与を行わない対照群の排出傾向と共に, それぞれ Fig. 20, Fig. 21, Fig. 22 に示される。

(a), (b), (c) を通じて pH 4.0 の場合は, 約 70 cps (これは吸収 Sr-89 の約 10% にあたる) で一時排出が停止 (一次平衡) し, その後浸漬後約 13 時間で再び上昇して 150~170cps で排出が平衡に達する (二

次平衡) 傾向が見られる。二次平衡は, pH 10.0 の場合にも同時間, 同 cps の所で見られるが, これは長時間, 酸性又はアルカリ性溶液に浸けられたため組織の変性など (肉眼的には, 褐変して見える) による排出と見られ, 正常な葉表面の細胞膜, 又は, 葉脈を通じて排出したものととは考えられない。又, pH 10.0 の場合は, 一次平衡に相当するものが認められないのが特

徴であるが, これは EDTA の Sr イオンとの安定度定数が, 酸性域で高いことも一因であろう。pH 7.0 では, 約 13 時間で約 8 cps の程度の排出が認められるが, この場合は, 植物を浸すことによる pH の変化が見られ徐々に pH 5.6~6.6 の間に緩衝されるようであり, 更に長時間浸出を続ける事により二次平衡のような時点が生じてくることが考えられる。DBS 溶液の場合は, 水の場合に比べ,

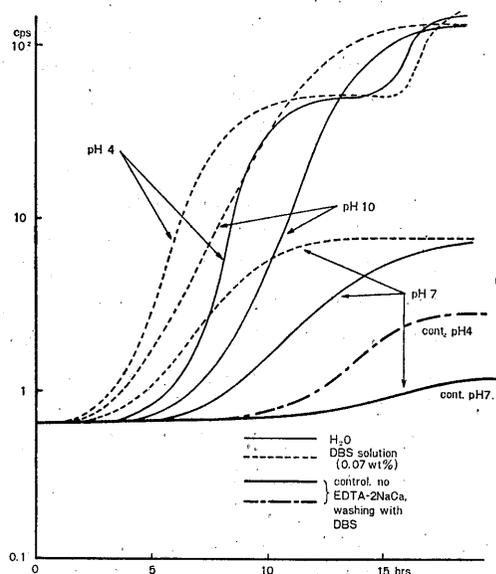


Fig. 20 Elimination of Sr-89 apsorte in the foliage of Tpfifolium repens by the aorsorption of EDTA 2NaCn and the continuous washing of the foliage with H₂O or DBS (a) the case of covering the cut section of petiole with colloidion film

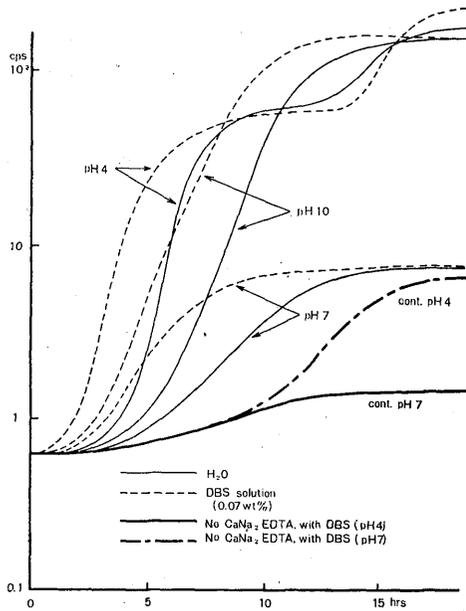


Fig. 21 Elimination of Sr-89 absorbed in the foliage of Trifolium nepons by the absorption of 2NaCa EDTA and the continuous washing of the foliage with H₂O or DBS (b) the case of leaving the cnt section of petiole as it is

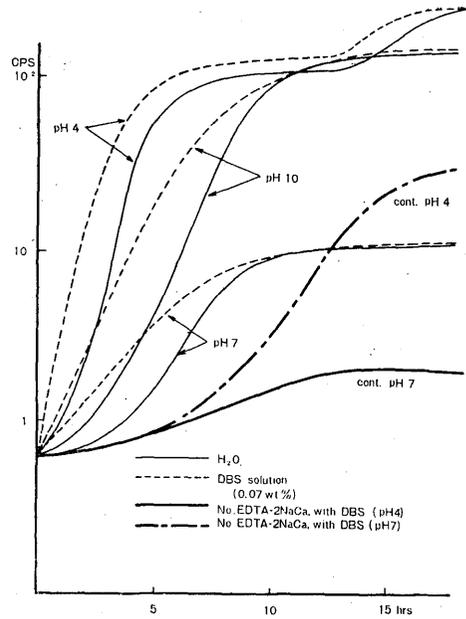


Fig. 22 Elimination of Sr-89 absorbed in the foliage of Trifolium repons by the absorption of 2NaCa BDTA and the continuous washing of the foliage with H₂O or DBS (c) the case of cutting the foliage into two piccos at right anght angle to central vein of foliages

いずれの場合にも最初の立ち上がりが早められる傾向が認められ、界面活性作用により葉面の“濡れ”の速度を早め、2NaCa EDTA と結合した Sr の細胞膜透過を促がしているようである。(a), (b), (c) ではあきらかに、(c), (b), (a) の順で排出速度が高められており、葉脈切断面積の効果が現われていることを示していると思われる。この事は、葉を更に細断したような場合の排出、若しくは、溶出が可成り大きいことを示唆していると考へられる。

結論

Sr-89 の排出は、2NaCa EDTA を吸収させ、これを水又は界面活性剤溶液によって洗浄することによって高められることがわかった。又、この際、特に葉の切断面積が排出時間に影響することを知った。しかし排出される量の全吸収放射能に対する百分率は、組織の変化の認められない10時間までにおいては約10%に過ぎず、それ以後で上昇しても、これは植物組織又は含有有機物等の変性又は変化……例へば、細胞膜の機能が損われたためであると考へられるので、例へば、食用植物に対してこれを直接適用することは問題があ

ろう。しかし切断面積を極めて大きくした場合……例へば細断した場合……には、この方法による Sr-89 の排出の保健物理学的効果も考へられるであろう。

— 第三章の文献 —

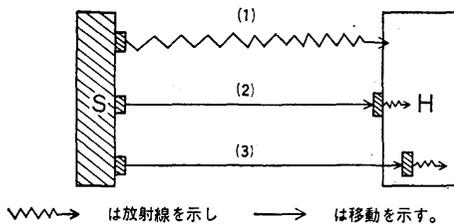
- 1) F. P. Hungate et al, Health Physics, 9, 12, 1159 (1963)
- 2) P. J. Barry et al, ibid, 9, 12, 1149 (1963)
- 3) 潮田常三, 文部省科学試験報告 (16) 38 (1954)
- 4) 山県 登ら, 第四回日本放射線影響学会講演 (広島) (1962)
- 5) C. A. Swanson et al, Amcr. Jour. Bot, 40, 816 (1953)
- 6) D. Ridie et al, Soil Sci, 73, 1 (1952)
- 7) C. R. MilliRan, Anst. Jour. Sci. Res. B., 4(1) 28 (1951)
- 8) E. M. Romney et al, Soil Sci., 77, 107 (1954)
- 9) J. H. Redisre et al, Plant Physiol., 28, 576 (1953)
- 10) S. Mitsui, Ann. Rep. Rad. Isotopes Japan, 1, 88 (1951)
- 11) P. Kramer, Plant Physiol., 27, 661 (1952)
- 12) 谷田沢ら, 土壤肥料, 25, 1 (1954)

- 13) Tanitazawa et al, Pho sphorsäure, 14, 219 (1954)
- 14) R. L. Weintraub, Plant Physiol., 27, 603 (1953)
- 15) R. G. Menzel, Soil Sci., 77, 419 (1954)
- 16) J. H. Rediske et al, USAEC HW-36734 (1955)
- 17) H. Nishioka et al, J. Rad. Res. 3, 3 (1962)
- 18) H. M. Bauserman et al, J. Agr. Food. Chem., 3, 942 (1955)
- 19) C. L. Comar et al, Science, 126, 485 (1957)
- 20) G. V. Alexander et al, J. Biol. Chem., 218, 911 (1956)
- 21) C. L. Comar et al, Proc. Soc. Expr. Biol. Med., 92, 859 (1956)
- 22) A. Catsch et al, Strahlentherapie, 109, 561 (1960)
- 23) W. J. Gross et al, UCLA-274 (1954)
- 24) E. W. Lengemann, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 95, 414 (1957)
- 25) N. S. Mac Donald, ANL-5584
- 26) H. Spencer et al, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 91, 155 (1956)
- 27) A. E. Martel et al, Chemistry of Metal Chelate Compounds, 3rd Ed. (1956)
- 28) M. J. Seven et al, Metal-Binding in Medicine (1960)

第四章 動物皮膚表面における放射性汚染とその除染

4.1 本章の意義

前章までにおいて、一般環境の放射性表面汚染、放射化学実験室における表面汚染、植物の放射性汚染とそれらの除染に関して行った実験を中心に論じて来た。これらは、いづれも直接的には、人体に放射線を与える可能性又は間接的には、吸収や吸入によって又は接触による皮膚表面への吸着によって放射線障害を与える可能性を持っている。今、表面汚染源(S)と人体(H)との間の関係を考へると次のように表されよう。



(1) の場合は、実験台や実験衣が汚染していて、そこから放射線を受ける場合である。この場合は、時として強い放射線を受けることがあるが、SとHの距離が大きくなったり、中間に遮へい体があったりすると相当減弱してしまう。(2)の場合は、汚染が直接的に、又は、何らかの媒体を経て人体の表面に附着した場合である。この時、媒体となるものは全て、Sとして考へられるから、全く種々の場合が(2)に含まれよう。この場合、皮膚に表面汚染が移ったことになり人体そのものが表面汚染源になったことを意味する。しかし、この場合の汚染のレベルは、極端な場合を除いて、それ程大きいとは考へられない。何故なら表面汚染源(S)に吸着している放射性イオンが、単なる接触によって人体(H)の表面側へ附着する場合は極く少いからである。だから本章で論じる動物皮膚における表面汚染は、この様な場合を対象としない。即ち、放射性溶液などが直接、皮膚に付着した場合について実験を行うものである。又、(3)は、放射性汚染のあるガラス器具を使用中、誤って皮膚を傷つけ、傷口から汚染が内部に侵入したような場合、又、径口的に吸収した場合などを示している。この場合は、除染の困難性は勿論であるが、本論文の主旨にはづれるので、多くは述べない。

動物の皮膚の放射性汚染に関しては、可成り研究が行われている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 又、除染に関しても多くの研究があることは、第一章でも述べた通りである。特に、除染剤としては、ペースト状のものが挙げられたり⁵⁾しているが、実際には、他の表面汚染の場合と同様、あまり傾聴に価するデータが見当たらない。ただ、汚染後なるべく早く(30分以内に)除染を行へ、ということがわかった位である。このことは勿論、表面における汚染の機構の未解明に原因している。又、再現性のあるデータののための試料が得難いことも一因であろう。この種の実験が成功するか否かは、殆ど材料、試料の選び方に掛っていると思われる。結局は、人体の皮膚汚染を問題にするのであるから、最初から人皮を用いればよいのであるが、新鮮で健康な人皮の試料を得ることは、はなはだ困難なことである。西岡⁶⁾は、東京都監察医務院から提供を受けた、新鮮な人皮を用いて、放射性汚染の機構と除染に関する貴重な報告をしている。

Georgeら⁶⁾は、豚皮を用いて放射性汚染の浸透性に関して実験を行っている。又、金子ら⁷⁾⁸⁾は生きた豚のratを用いて皮膚浸透性を検討し、又、凍結切片法によるマイクロラジオグラフィによる P^{32} , Au^{195}

などの侵入，更に除染の際の状態について実験を行っている。これらを，直接，人皮の場合と対比して考へるには，電気生理学的な問題と皮膚の生理がもう少しよくわかっていなければならないであろう。しかし，人間の皮膚でも，局所局所では，大変な生理の違いのあることは周知の事実で，例へば手の甲が汚染した場合と手のひらが汚染した場合とでは，大違いの結果が出るであろう。この種の実験において，この種の厳密性を云々することは，むしろ正しくないかも知れない。

我々は，George らのデータが，除染の際の参考になるかもしれないと期待して，一応，豚皮を実験に供することにした。実験は，(1)汚染後の経過時間と除去率，(2)洗浄時間と除去効果，(3)経過時間と洗浄時間と除去効果，(4)毛孔数と除去効果，について行われた。又，この際，ラジオトレーサーに核分裂生成物を用いたので，汚染，除染に関してエネルギースペクトルの測定を行った。

4.2 実験材料及び方法

(1) 試料は生後4～5カ月のヨークシャ種を，屠殺直後生のままで皮をはぎ，約1時間後実験室で背中の部分を30×40cmに切りとる。豚，尻の部位は皮膚病，内出血が多いのでさけた。なるべく一頭の豚で1種類のデータをとるように留意した。1つの試料は直径36mmの円板状に切抜いた直後にリンゲル液に浸漬した。

(2) 汚染にもちいた核分裂生成物は，Oak Ridge National Laboratoryにて生成されたものを用い，約6カ月経過し，イオン交換樹脂により成分比の概略を分析してみた。

(3) 測定装置は端窓型 GM 管（マイカ窓厚15～17 mg/cm²），1000進法計数装置（神戸工業製），および多重波高分析器 256 channel（東芝製）を使用した。

(4) 実験方法は，核分裂生成物を水で稀釈して，ほぼ中性にし，その0.02 ml（約5×10⁻² μc）を試料の中央にマイクロピペットで滴下し，風乾後，放射能を測定し，これらを放射性汚染試料とした。

測定データのばらつきは，汚染後の経過時間の短いものほど，ばらつきが多く数時間経過したものは少なく，ばらつきの頻度より試料数は3～10個程度選んだ。

汚染試料を水道水で洗浄する。方法は水道の蛇口に直径30mmの円板に19個の細孔（径1mm）をあけたシャワーをとりつけ，1分間4ℓとした。1回の洗浄

は，その流水中に30秒放置することを標準にした。

また人間の皮膚のシュミレータとしての有効性には程遠いが，汚染の状態が最も重要視されるのは皮膚の乾燥状態によるので，少くとも豚皮の測定にあつては屠殺直後の状態において実験を行なうよう温度の補正につとめ，乾燥状態の測定には，Vacuum Tube Volt Ohm Meter（三和SPD-2）の電極端子に径3mmの白金板をつけ1cm間隔で電気抵抗を測定し，その都度その補正につとめた。

4.3 実験の結果

(1) F.P. 滴下より水洗までの経過時間と汚染除去率については Table 14 に示す。

Table 14 The relations between the interval from contamination to removal and the percent removal

Interval	2min	4min	6min	8min	10min
Removal %	87%	84%	82%	85%	85%

Interval	20min	4 hr	18 hr	24 hr
Removal %	80%	60%	41%	50%

(2) 洗浄時間と除去率との関係を Table 15 に示す。

Table 15 The relation between the times of washing and the percent removal

time	30sec	1 min	1.5min	2 min	2.5min	3 min
Removal %	1%	26%	29%	29%	30%	30%

(3) 経過時間と洗浄時間と除去率との関係を Table 16 及び Fig. 23 に示す。

Table 16 The relation between the times of washing and the percent removal for the interval of contamination

time (min) Interval	0.5min	1 min	1.5min	2 min	2.5min
2 min	83%	85	85	87	87
10 min	75	81	82	85	85
4 hr	58	66	71	73	74
24 hr	31	39	44	51	52

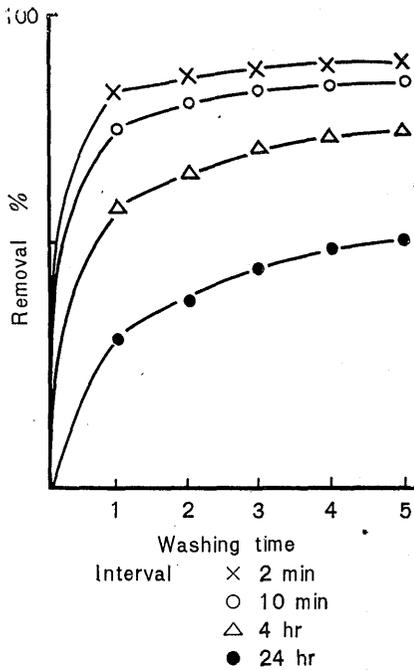


Fig. 23 Pig skin surface contaminated with F.P. was washed with water under the flow rate of 4 l/min

(4) 豚皮の毛孔の数と除去率との関係を Table 17 に示す。

Table 17 The relation between the number of holes of pig skin and the percent removal

Sample No.	numbers/cm ²	1 Removal %	2	3
No. 3	29.2	14	14	14
9	27.4	24	29	37
6	26.7	10	20	20
7	25.8	10	13	30
4	23.5	17	37	40
1	22.8	8	11	15
5	21.6	13	34	35
10	21.1	12	14	23
2	19.2	26	37	48
8	15.4	20	35	32

(5) 除染前後の核分裂生成物の核種毎の除去率についてγ線スペクトルによって Fig. 24 の如き結果を得

た。

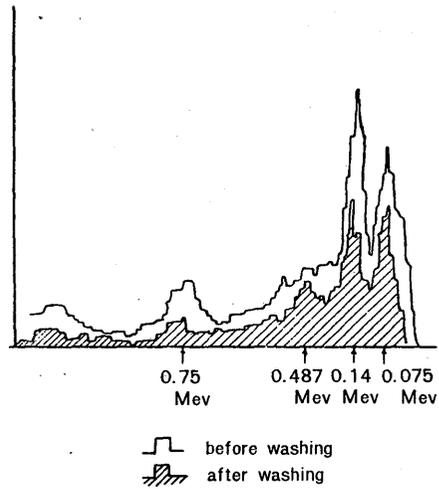


Fig. 24 Gammaray spectrum of ontaminants of before and after washing Pig skin contaminated with F.P.

(6) 各種洗浄法による除染率の関係について、まず水洗のみで飽和に達するまで洗浄し、つぎに刷毛を水洗と併用して洗浄し、更に飽和値に達した所で、洗剤を用いて洗浄した。その結果は Fig. 25 に示す。

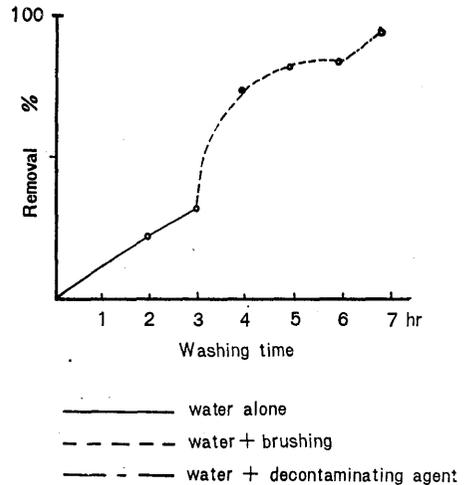


Fig. 25 Removal effects of contaminant on the Pig skin by various methods

4.4 実験結果の検討

洗浄時間と除去については、水洗2分間ではほぼ除染の飽和値に達する値がみられる。汚染後除染までの経

過時間が大となれば、除染が困難となってくる。それには汚染面積乾燥度が大きな因子となるが、30分程度が限界と考へられる。各経過時間に対する洗浄時間と除去率との関係は、経過時間が短かければ短時間の洗浄で除去率は大きな値で飽和値に達するが、経過時間が長くなれば、飽和値に達するまでの洗浄時間も長くなり、さらにその飽和値も小さい。核分裂生成物の各核種については、エネルギースペクトル分析を行ったが、水洗前後の波高分布は、大体相似していた。このことは、豚皮上における汚染において、 Zn^{65} 、 Nb^{95} 、 Rh^{106} 、 Ce^{144} などの核種が水洗の際、平均して除去されることを示している。

4.5 本章の結論

人間の場合、皮膚における放射性表面汚染が行われる可能性は、原子炉事故時、原子爆弾投下時等の極めて特殊な場合を除いて、その殆どは、化学又は生物学実験室においてであろう。であるから対象となる汚染物質は、 H^3 、 C^{14} を初め、 P^{32} 、 S^{35} 、 Sr^{90} その他あらゆる核種である。しかも、皮膚汚染の場合は、半減期を待つというようなことは感覚的にあり得ないし、又、エネルギーに多少の差がある核種でも、とにかく一様に、なるべく早く除染が行われるべきである。汚染の条件は、その性質上、酸、アルカリその他いろいろの化合物の形で行われる宿命を持っている。だから、本実験のようにほぼ中性にして行われた結果から直ちに、汚染の機構や実用的除染法が決定し得ないのは当然であろう。更に、広範囲に亘る研究が必要なこととは言うまでもないが、本実験で、水洗による除染の

場合、汚染後30分以内、約2分間の流水で約80%が除去され得ることが認められた。又、刷毛による除染の有効なことが示され、皮膚表面の凹部における汚染物質の除染が果されると考へることが出来る。又、洗剤の使用は、皮膚表面の脂肪を除去することが同時に、放射性汚染の除去になるのであろう。しかし、この場合、洗浄時間によっては、かへって皮下組織への透過性の増加を促す、という問題もあって、その機構は、可成り複雑である。これまで、皮膚の透過性の研究はよく行われて来たが、その除染の研究が少いのは、その複雑性によることが大きい。しかし、放射性表面汚染及び除染の問題の中で、最も直接的に人体に掛り合いを持つ皮膚汚染の問題は、単に医学的見地からだけでなく、もっと生物物理化学的見地からのアプローチが必要ではないかと思う。今後、我々は、この問題に対して、出来るだけ詳細に、例へば、電気生理学と皮膚除染の関連、脂肪量と透過性などの事点において皮膚上又は皮下の放射性汚染とその除染の問題に取り組みたいと考へている。

— 第四章の文献 —

- 1) E. W. Jackson et al. *Mature*, 171, 442 (1953)
- 2) 和達嘉樹ら, *日本原子力学会誌* 5, 11 (1963)
- 3) " " 5, 12 (1963)
- 4) G. Michon, *AECTR-2679* (1963)
- 5) Ya. Nosek et al, *Med. Radiol.*, 4, 74 (1959)
- 6) L. A. George, JR., et al, *HW-44526* (1956)
- 7) 金安淑子ら, *日本原子力学会年会講演* (1964)
- 8) " " (1965)
- 9) 西岡 一, *慶応医学*, 42, 6, 637 (1965)