

JAERI-Review

2001-043



JP0250004



環境中における安定および放射性塩素同位体研究
の現状と課題

2001年12月

榎田 浩平

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2001

編集兼発行 日本原子力研究所

環境中における安定および放射性塩素同位体研究の現状と課題

日本原子力研究所国際原子力総合技術センター

櫛田 浩平

(2001年10月29日受理)

本調査報告は、塩素の安定同位体および放射性同位体に関する研究について、その初期の研究を含め特に最近の研究報告に主眼をおいて総括したものである。始めに塩素の一般的性質、存在、利用法を概観し、さらに近年問題になっている塩素系の環境負荷物質についてその現状と研究例を調べた。次に塩素安定同位体 (^{35}Cl 、 ^{37}Cl) に関する研究について、同位体比質量分析法 (IRMS) および熱イオン化質量分析法 (TIMS) の技術開発とその応用研究等について調べた。さらに塩素放射性同位体に関する研究について、加速器質量分析法 (AMS) による ^{36}Cl 測定法の開発とその地球化学その他の分野への応用研究を中心にまとめた。最後にこれまでの研究例を踏まえ、将来重要となる塩素同位体の研究課題について考察した。

Recent Research Activities and Future Subjects
on Stable- and Radio-isotopes of Chlorine in Environment

Kouhei KUSHITA

Nuclear Technology and Education Center
(Tokai Site)
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 29, 2001)

This report reviews the recent studies on the stable- and radio-isotopes of chlorine from a viewpoint of environmental science, partly including historic references on this element. First, general properties, occurrence, and utilization of chlorine are described. Secondly, current status and research works on chlorine-compounds, which attract special attention in recent years as environmentally hazardous materials, are reported. Thirdly, research works on stable chlorine isotopes, ^{35}Cl and ^{37}Cl , are described with a focus laid on the newly-developed techniques; isotopic ratio mass spectrometry (IRMS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Fourthly, recent research works on chlorine radioisotopes, ^{36}Cl etc., are described, focusing on the development of accelerator mass spectrometry (AMS) and its application to geochemistry and others. Finally, taking account of the above-mentioned recent works on Cl isotopes, possible future research subjects are discussed.

Keywords: Chlorine, Stable Isotope, Radioisotope, Environment, Isotopic Ratio Mass Spectrometry, Accelerator Mass Spectrometry, ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{36}Cl .

目 次

1. はじめに	1
2. 塩素の一般的性質・存在・利用法等	3
2.1 塩素の発見と存在	3
2.2 海水中の塩素	3
2.3 大気中の塩素	3
2.4 塩素の同位体	3
2.5 単体としての塩素	4
2.6 無機塩素化合物	4
2.7 有機塩素化合物	5
2.8 塩素の定量法	5
2.9 食塩（塩化ナトリウム）	6
2.10 生命と海、人体と塩素	7
3. 環境負荷物質と塩素	12
3.1 大気中の有機塩素／ハロゲン化合物	12
3.2 排水に関連する有機塩素化合物	12
3.3 水の塩素処理	17
3.4 環境ホルモンとダイオキシン	18
3.5 ダイオキシン等の測定	19
3.6 フロンとオゾン層破壊	19
3.7 地球の温暖化と化学物質	21
4. 塩素安定同位体に関する研究	30
4.1 安定同位体比と同位体分別係数の表わし方	30
4.2 安定同位体を用いた研究：硫黄の例	31
4.3 塩素安定同位体に関する初期の研究	31
4.4 塩素安定同位体比測定技術（1）：IRMS	32
4.5 塩素安定同位体比測定技術（2）：TIMS	35
4.6 同位体効果	36
4.7 地球科学的研究	36
4.8 水文学、地下水への応用	37
4.9 熱力学、その他	38

5. 塩素放射性同位体に関する研究	53
5.1 ^{36}Cl 測定技術に関連する研究	53
5.2 ^{38}Cl 測定技術に関連する研究	54
5.3 核実験に関連する研究	54
5.4 原子力発電/原子力廃棄物に関連する研究	55
5.5 宇宙線起源放射性塩素に関連する研究	56
5.6 年代測定に関する研究	57
5.7 水文学に関する研究	58
5.8 医学/標識に関する研究	58
5.9 その他の研究	59
6. 塩素同位体研究の課題	79
6.1 放射性塩素同位体を用いた研究課題	79
6.2 軽元素質量分析装置による塩素同位体比測定	79
6.3 安定塩素同位体を用いた研究課題	80
7. まとめ	87
謝 辞	87
参考文献	88

Contents

1. Introduction	1
2. Properties, Occurrence, Utilization of Chlorine	3
2.1 Discovery and Occurrence of Chlorine	3
2.2 Chlorine in the Ocean	3
2.3 Chlorine in the Atmosphere	3
2.4 Chlorine Isotopes	3
2.5 Chlorine as Single Substance	4
2.6 Inorganic Compounds of Chlorine	4
2.7 Organic Compounds of Chlorine	5
2.8 Analysis of Chlorine	5
2.9 Sodium Chloride	6
2.10 Life, Ocean, Human Body, and Chlorine	7
3. Environmental Pollution and Chlorine	12
3.1 Halogenide Compounds in the Air	12
3.2 Organic Compounds of Chlorine Related with Drainage	12
3.3 Chlorination of Water	17
3.4 Environmental Endocrine Disrupters and PCDDs	18
3.5 Analysis of PCDDs	19
3.6 Chlorofluorocarbons (CFCs) and Destruction of the Ozone Layer	19
3.7 Warm-up of the Earth and Chemical Substances	21
4. Studies Using Chlorine Stable Isotopes (^{35}Cl , ^{37}Cl)	30
4.1 Stable Isotope Ratio and Isotope Fractionation Factor	30
4.2 Studies of Stable Isotopes: Sulfur	31
4.3 Early Studies on Chlorine Stable Isotopes	31
4.4 Determination Method of Chlorine Stable Isotope Ratio (1): IRMS	32
4.5 Determination Method of Chlorine Stable Isotope Ratio (2): TIMS	35
4.6 Isotopic Effect	36
4.7 Geochemistry of Stable Isotopes	36
4.8 Applied Studies for Hydrology and Ground Water	37
4.9 Thermodynamics and Others	38

5. Studies of Chlorine Radioisotopes (^{36}Cl , ^{38}Cl , etc.)	53
5.1 Studies of ^{36}Cl Measurement	53
5.2 Studies of ^{38}Cl Measurement	54
5.3 Studies Related to Nuclear Bomb Experiments	54
5.4 Studies Related to Nuclear Power Generation and Nuclear Waste	55
5.5 Studies Related to Chlorine Radioisotopes Produced by Cosmic rays	56
5.6 Studies Related to Dating	57
5.7 Studies Related to Hydrology	58
5.8 Studies Related to Medicine and Labeling	58
5.9 Others	59
6. Future Research Subjects on Chlorine	79
6.1 Research Subjects Using Chlorine Radioisotopes	79
6.2 Determination of Chlorine Stable Isotope Ratio by a Light Element Mass Spectrometer	79
6.3 Research Subjects Using Chlorine Stable Isotopes	80
7. Conclusion	87
Acknowledgement	87
References	88

1. はじめに

塩素は地表圏において極めて普遍的に存在する元素である。その最大の貯蔵庫は海洋である。生命の故郷と言われる海の主成分—塩（塩化ナトリウム）は我々生物にとって欠くことのできない物質である。塩素はまさにこの「塩の素」である。（英語の chlorine は黄緑色の元素の意。）しかし生体内において、あるいは土壌その他の環境中における元素の機能、挙動を調べるという場合、食塩（塩化ナトリウム）についてはしばしばその陽イオン（cation）成分であるナトリウムに重点が置かれてきた。それも故あることではあったが、これからは陰イオン（anion）の研究についても積極的に解明してゆくべきであろう。「一陰一陽これを道という」と易経にもあるように、生命現象を含めた我々の環境、広くはこの宇宙は、陰陽のバランスの上に成り立っているのであるから。

塩素はまた様々な化学製品、化学薬品においても重要な役割を果たしている。「塩ビ」に代表されるようなプラスチック類、またかつては大量に使われたフロン、あるいは農薬や殺虫剤において塩素は重要な機能を担っている。しかし現在ではそれら化合物の特性の負の面がクローズアップされてきた。ポリ塩化ビフェニル（PCB）あるいは地上最強の毒といわれる 2,3,7,8-四塩化ジベンゾパラジオキシン（ダイオキシン）も、塩素がなければその化学的・生理的特性は全く違ってくる。「毒も薬もない。ただ適切な量があるのみである。」と言ったのはある近世の医師であるが、科学技術の発達した現在の地上において、塩素化合物の特性は諸刃の剣であり、地球規模の視点に立ってその適切な有効利用を図りつつ、同時に、その同伴する塩素の特性の負の側面についても常に考慮し、環境に対する負荷を最小限に押さえてゆかなければならない。

本報告ではまず塩素一般に関する基本的知見を2章にまとめ、塩素の環境化学的負の側面を3章にまとめた。これらは塩素の環境化学研究のごく基礎となる知見・データであり、既に塩素の化学に関わりその基礎的背景を熟知していて、特にこの分野の先端的研究動向に関心のある方は直接4章以降を参照されたい。

塩素に関する基礎化学、地球化学、環境化学、生化学等の分野においてその安定同位体（SI）を用いた研究は重要なテーマである。天然の塩素は ^{35}Cl と ^{37}Cl の二種類の SI からなり、その変動を調べるにより様々な応用研究が可能となる。だがこの塩素の SI 測定は従来他の元素の SI 測定に比べて技術的困難があり、その利用研究は極めて限られていた。しかし近年精密な塩素安定同位体比測定法が開発され、塩素 SI 利用研究はようやく始まったばかりである。この方面の研究動向を4章において詳説する。

一方塩素放射性同位体（RI）では、半減期 30 万年の ^{36}Cl が特に重要な核種である。それ以外は分あるいは秒オーダーの半減期の RI ばかりである。これら RI の測定にはそれぞれの核種に固有の困難さがあり、特に ^{36}Cl は純 β 核種で放射能測定が困難な RI であった。しかし近年加速器質量分析装置（AMS）の発達によりその利用研究が拡大した。 ^{36}Cl は宇宙線によって生成し常に環境中に微量存在する。その利用研究はいろいろな分野で有用であるが、AMS という特殊な装置を必要とするため研究上の制約も大きい。塩素の RI に関する研究については5章において述べる。

最後に6章において、世界における塩素 SI および RI を用いた研究の歴史と現状を踏まえ、今後重要と予想される研究課題について考察する。

2. 塩素の一般的性質・存在・利用法等

2.1 塩素の発見と存在¹⁾

中世紀の錬金術者は H_2SO_4 、 HNO_3 、王水などを知っていたが、王水の成分である塩酸は知らなかった。18世紀にいたって R.Glauber は NaCl に H_2SO_4 を作用させて HCl をつくることを発見し、その後 HCl の性質は多くの学者によって研究された。Lavoisier の、酸はすべて酸素原子を含んでいるとの説から、この酸も酸素を含むと考えられた時代がつづいた。1774年 Scheele は HCl と MnO_2 の反応により黄緑色の王水に似た臭気を有するガスの発生することを発見した。1811年 J.L. Gay-Lussac と Thenard は高温 C による還元の不可能なことからこのガスを単体と考え、H. Davy は成分に分けようとして失敗し、一つの元素であるとの結論を下し、このガス状元素が黄緑色であることから、この色を意味するギリシア語より *chlorine* と命名した。

自然界で HCl が少量火山ガス中に見いだされるが、 Cl はふつう塩類として存在する。地殻中の存在度は第 20 位で ($130 \mu \text{g/g}$) である。鉱物としては岩塩 NaCl 、カリ岩塩 KCl 、カーナル石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、角銀鉱 AgCl 、塩素リン灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ などがある。深成岩に含まれていた Cl が HCl として放出され、おそらく塩類が二次的に生成し、塩化物は可溶性のものが多いため地質的噴出物の多くは降水により運び去られ、河川を経て海洋にはいったと考えられる。地球上における Cl の集積場は海洋であり、場所によって異なるが、海水 1kg 中 Cl の含有量は約 19 g に達する。風の作用により海水の飛沫が陸地に運ばれ (風送塩)、降雨によって地表にばらまかれ、さらに河川を経て海洋にかえる。したがって、天然水には Cl を含まないものはないといつてよい。温泉、鉱泉中にはかなり多量の Cl を含むものがあり、人体の胃液や血液にも Cl が含まれており、前者では HCl 、後者では NaCl として存在する。

2.2 海水中の塩素

塩素の第一の貯蔵場所でありその発生源である海水中にはまた、微量なものも含めるとほとんどすべての元素が溶存している。Table 2.1 に海水中の主要成分濃度等のデータを示す²⁾。最も多い陽イオンは Na^+ イオンであり、最も多い陰イオンが Cl^- イオンである。河川中のイオンの分布と濃度は、共通点もあるが、その分布パターンは異なっており、海水が単に河川水の濃縮の産物ではないことがわかる。

2.3 大気中の塩素

日本の都市 (千葉市) で粒子状およびガス状の塩素その他のハロゲン元素の浮遊状態を調べた研究では、粒子状塩素 (および臭素) の濃度が冬季に顕著に高くなる傾向を示し、ガス状塩素では明確な季節変動が見られなかった³⁾ (Fig. 2.1)。

2.4 塩素の同位体

塩素には ^{35}Cl および ^{37}Cl の二つの安定同位体 (SI) が天然に存在し、その他に ^{36}Cl 、 ^{38}Cl を代表とするいくつかの放射性同位体 (RI) が存在する⁴⁾ (Table 2.2 参照)。放射性塩素は一般に

自然界にはほとんど存在しないが、 ^{36}Cl などが様々な機構により極微量存在している。安定同位体塩素に関する研究例は4章で、放射性塩素に関する研究例は5章で紹介する。

2.5 単体としての塩素^{5,6,7)}

単体としての塩素 Cl_2 は反応性が高く、希ガス、C、 O_2 、 N_2 の元素とは直接反応し、酸化性、漂白力、殺菌力がある。 Cl_2 は、実験室的には KMnO_4 または NaClO に塩酸滴下(室温)か、 MnO_2 と塩酸を加熱してつくり、発生した気体を水で洗浄、濃硫酸で脱水する、ポンベの Cl_2 の精製には CaO と P_4O_{10} 中を順次通した後ドライアイスで液化させる。工業的には食塩水の電解(石綿隔壁)か、 NaCl の熔融電解でつくる。海洋上の対流圏で、海水飛沫粒子とオゾンとの反応により Cl_2 が生成する反応を実験室レベルで実証した報告もある⁸⁾。

Cl_2 は刺激臭のある緑黄色気体、毒性が強く吸入は危険。3 ppm で臭いを感じ、4 ppm になると何らかの障害を引き起こし、50 ppm では30～60分で生命が危険となると言われる。 Cl_2 は加圧すれば黄色液になる。固体は淡黄色斜方晶。反応性が高く、希ガス以外の多くの金属や非金属と直接反応する。湿った Cl_2 中では Au や Pt も侵される。乾燥した Cl_2 は Fe や Pb を侵さないの、 Cl_2 は加圧液化して鉄製ポンベに詰めて市販される。 H_2 と室温暗所では反応しないが、日光や火花で爆発的に化合する。20℃の水に2.3倍容の Cl_2 が溶け、 $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$ の平衡があるが、日光では O_2 を発生する。塩素水を0℃(または9.6℃以下)にすると $\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6 \sim 8$) の包接化合物結晶(塩素水和物ともよばれる)ができる。この現象により塩素ガスを扱う場合にガスラインの閉塞の原因になることがある。塩素水は酸化性、漂白性、殺菌性があり、 Br^- 、 I^- 、 H_2S から Br_2 、 I_2 、 S を出す。 Cl_2 は H_2O_2 、 NH_3 、 CO 、 NO 、 SO_2 などと反応して O_2 、 NCl_3 、 COCl_2 、 NOCl 、 SO_2Cl_2 を生成する。

塩素 (Cl_2) は、工業的には塩化ビニル、ジクロロエチレン、 CCl_4 、 CHCl_3 などの有機塩素化合物の合成に多量使われる。漂白剤、塩酸、有機塩素化合物の合成、Ti 金属などの製錬にも使われる。水道水の殺菌、紙やパルプや繊維の漂白に使用される。

2.6 無機塩素化合物⁹⁾

無機の塩素化合物には上記の単体塩素を始め、塩化水素 (HCl) その他多くの化合物がある。塩化水素は無色刺激臭のある気体で、湿った空气中で発煙、工業的には食塩水電解でできる H_2 と Cl_2 を反応させてつくる。実験室的には濃硫酸に濃塩酸を滴下するか、 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ でつくる。融点-114.2℃、沸点-85℃、 $d = 1.187$ (-85℃液)。0℃の水100gに82.3g溶けて塩酸になる。アルコールやエーテルにも易溶。水和物 $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は $n = 1, 2, 3, 4, 6$ などがある。乾燥 HCl は比較的不活性といわれるが、通常は多くの金属や金属酸化物と反応する。目、鼻、肺の粘膜を侵す。塩酸や塩化ビニルなどの原料として大量に生産されている。

塩酸 ($\text{HCl} \cdot \text{aq}$) は HCl の水溶液で、市販の濃塩酸は37.2%、 $d = 1.19$ 、約12M、無色の劇薬。湿った空気中で発煙。工業用のものは不純物の FeCl_3 でしばしば黄色、共沸混合物は108.584℃、20.222%、約6M。強酸で(0.1Mの解離度は92.6%)多くの金属と反応して H_2 を出す。 Au 、 Ag 、白金族、 Nb 、 Ta 、 V は反応しにくい。 KMnO_4 などで酸化されて Cl_2 を出す。

その他の無機塩素化合物には、酸化塩素 (Cl_2O 、 Cl_2O_3 、 ClO_2 、 Cl_2O_4 、 Cl_2O_6 、 Cl_2O_7 、 Cl_2O_8 等)、

フッ化酸化塩素 (ClOF、ClOF₃、ClO₂F、ClO₂F₃、ClO₃F 等)、次亜塩素酸 (HClO)、次亜塩素酸塩 (MClO)、亜塩素酸 (HClO₂)、亜塩素酸塩 (MClO₂)、塩素酸 (HClO₃)、塩素酸塩 (MClO₃)、過塩素酸 (HClO₄)、過塩素酸塩 (MClO₄)、過塩素酸塩素 (ClClO₄)、フルオロ硫酸塩素 (ClSO₃F)、アジ化塩素 (ClN₃)、硝酸塩素 (ClNO₃) などがある。

2.7 有機塩素化合物⁷⁾

各種炭化水素の塩素置換により、溶剤、中間体、化成品、多くの有用な化学物質が得られるが、ほとんどは有毒であり、取り扱いには注意が必要である。

最も単純な有機塩素化合物塩化メチル (モノクロロメタン) CH₃Cl は、常温常圧では非刺激性エーテル臭で甘味臭のする無色の気体である。主な有機溶媒に混和するが、水にはほとんど溶けない。乾燥状態での液体は安定で非腐食性である。気体は可燃性で蒸気圧が大きく、空気と爆発性混合物を形成する。融点-97.7 °C、沸点-23.73 °C (1気圧)、比重 (-23.7 °C) 0.920。工業的には塩化水素とメタノールを0 °Cで液相で反応させる方法、あるいは気相でメタンの塩素化を行う方法などで製造する。毒性はかなり高い (Table 2.3 参照)。

ジクロロメタン (塩化メチレン) CH₂Cl₂ は、最も安定な塩化炭化水素溶剤のひとつで、かすかにエーテル臭のする無色透明で揮発性の液体である。沸点 39.8 °C (1気圧)、凝固点-96.7 °C、比重 1.320 (20 °C) で水にわずかに溶解する (13.2g/kg、20 °C)。蒸気は麻醉性がある。

さらに、トリクロロメタン (クロロホルム) CHCl₃、テトラクロロメタン (四塩化炭素)、その他ポリ塩化ビフェニル (PCB) やダイオキシン等様々な有機塩素化合物があるが、これらには環境汚染物質あるいは環境ホルモンとして問題になっているものが少なくない。そのいくつかについては別途3章で述べる。

自然界に存在する有機塩素化合物は100以上知られているが、多くはクロロフェノール化合物である。その例としては、菌類 (*Aspergillus*, *Penicillium* など) から見つけれられたクロルテトラサイクリンあるいはグリセオフラビン、粘菌類 (*Anaptychia*, *Buellia*, *Lecanora* など) から見つけれられたテトラサイクリンやグリセオフラビンのデプシドなどで、これらは抗生物質としての機能を持っていると考えられる。その他エンドウ豆の成長ホルモンやコウモリカズラ属の植物が生成する毒性物質、あるいは鞭毛虫その他の動物からも有機塩素化合物が見つかっている。

2.8 塩素の定量法^{9,10)}

塩素は数種の酸化状態をとり、酸化数-1 (塩化水素 HCl)、0 (塩素 Cl₂)、+1 (次亜塩素酸 HClO)、+3 (亜塩素酸 HClO₂)、+4 (二酸化塩素 ClO₂)、+5 (塩素酸 HClO₃)、+7 (過塩素酸 HClO₄) が知られている。自然界でClはほとんど塩化物として存在する。

一般的な塩素定量法には：(1)硝酸銀 AgCO₃ により塩化銀 AgCl を沈殿させる重量法、(2)硝酸銀とクロム酸カリウム K₂CrO₄ 指示薬を用いる沈殿滴定による容量法—Mohr法、(3)チオシアン酸水銀II、あるいはジフェニルカルバゾン、O-トリジン、メチレンブルーなどを用いた吸光度法、(4)選択性電極を用いるイオン電極法、(5)各種微量陰イオンの定量にすぐれたイオンクロマトグラフィー法、などがある。また、(6)として³⁷Cl(n,γ)³⁸Cl反応を利用した放射化分析法

もある。さらにボルタンメトリー、クーロメトリー、ポテンシオメトリー、蛍光X線分析、EPMA、ESCA、NMR、SIMS、ICP、ICP-MS等の手法もある。なお(1)はBr、Iなどの妨害イオンがない条件、あるいは妨害イオンを除去してから行うことが必要である。環境汚染物質としての有機塩素化合物(PCB、ダイオキシン等)の分析については3章で触れる。

大気中の有機塩素化合物による環境汚染のモニタリング法として、Kylinら¹¹⁾はまた、環境試料として生物の脂肪に含まれる有機塩素化合物、特にPCBの分析法として、Petrickら¹²⁾はHPLCシステムにより妨害因子となる脂肪類を除去し、その後ECD-GCによる感度と分解能を向上させたPCB類の測定法を報告している。

2.9 食塩(塩化ナトリウム)¹³⁾

塩素の化合物として特に重要性が高いものとして、まず第一に塩化ナトリウム(食塩)が上げられる。海水塩の主要塩としてあらゆる生命体に重要な働きを持ち、人体にとっても不可欠の化学物質である。以下、食塩について概説する。

塩生産の歴史は古く新石器時代に始まったといわれ、オーストリアのHallstattでは青銅器時代末期の紀元前1000年ごろから岩塩を採掘していた。18世紀末にルブラン法が發明され、化学工業用原料として塩の用途が開けたが、消費量はそれほど伸びず、19世紀末にソルベー法が發明されてから急速に消費量が増加し、化学工業用の重要な物資となった。以来、生産量は年々増加し、現在では1億9千万tに達している。その内訳は、岩塩31%、天日塩37%、せんごう塩6%、かん水26%である。

塩資源は、海水を含め世界中に普遍的に存在している。今後2000年までの塩生産量の増加は、年率1.9%と見込まれている。岩塩の産地はヨーロッパ、北アメリカに多く、天日塩の産地は中国、インド、メキシコ、オーストラリア沿岸であり、せんごう塩の主生産国はアメリカ、オランダ、イギリスである。

塩の品質については、岩塩は産地により純度が異なり、通常88~99%ぐらいで、純度の低いものは冬期交通確保のため融氷雪用に使われる。99%以上の透明度の高い純粋に近い岩塩は食用にも使われる。

塩の用途は塩素・アルカリ工業用が半分以上を占めており、文明、工業の発展度の高い地域ほどその比率が高くなっている。塩素・アルカリ工業の製品を原料として製造される化学製品も含めると、塩の用途は14000種にも及ぶといわれ、塩が文明生活の基幹物資であることがわかる。日本は塩国際取引量の約1/3をメキシコ、オーストラリアなどの遠国から専用船で輸入している。

製造方法には：

- (1) かん水；地下かん水を汲み上げる場合と、岩塩に水を注入して岩塩を溶かし出す溶解採鉱法によるかん水の製造がある。
- (2) 岩塩；岩塩の乾式採鉱は通常ルームアンドピラー方式で、岩塩層を支えるピラー(支柱)を残して掘り進んで行く。
- (3) 天日塩；海水から太陽熱と風により水分を蒸発させて、塩田で塩をつくることを天日製塩と称し、できた塩を天日塩という。世界最大の天日塩田は、メキシコのグェレロネグロ塩田であり、結晶池が2800ha、濃縮池が20000haあり、年産600万tの塩を生産している。

(4) せんごう塩；溶解採鉱したかん水を精製してカルシウム、マグネシウム、硫酸根を落とし、真空式蒸発缶または蒸気加圧式蒸発缶、さらにはこの両者の組合せでかん水を濃縮し塩を析出させる。

(5) イオン交換膜製塩；本法は日本で独自に開発された技術である。海水をイオン交換膜電気透析法で約7倍まで濃縮し、得られたかん水を真空式蒸発缶で濃縮し塩を析出させる。イオン交換膜法かん水からの製塩法では、塩化カリウムが析出し始める前まで濃縮して採塩する。わが国では、この方式で7社が合計して年間140万tの塩を生産している。各社とも自家発電設備をもち、高圧ボイラーの蒸気で発電し、得られた電力は電気透析、工場動力に使用し、発電後の排蒸気を真空式蒸発缶の熱源に利用して熱利用の効率化をはかっている。この製塩技術は韓国、台湾、クウェートに輸出され、それらの地でプラントが稼働している。

また海水を原料として製塩した後のにがりを利用して、種々の副産物を採取するにがり工業がある。わが国では海水濃縮法がイオン交換膜式に変わってから、現在副産物として得られているのは臭素、塩化カリウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウムなどである。海水からの主産物である塩のほかに、水酸化マグネシウムがある。海水中の二酸化炭素を除去し、石灰乳を添加して水酸化マグネシウムを得ている。

2.10 生命と海、人体と塩素

地球史的に生命を見ると、最初の生物は今から約35億年前に海で誕生したと考えられている。生命の元となるタンパク質と核酸を合成、再生産できる原始生物（バクテリア）が発生し、前核生物、真核生物へと進化してゆく過程で、一大エネルギー革命である「光合成」が始まった。最初は火山性ガスである硫化水素を用いて炭酸ガスをブドウ糖に変換する光合成が主であったが、やがて水の水素を利用する光合成生物が現れ、その結果「酸素」が生産されるようになった。30億年ほど前から始まった酸素の増加により、大気中酸素濃度は今から約4億2000万年前に現在の酸素濃度（21%）の約10%まで増加し、その結果大気上層に「オゾン層」が形成された。このオゾン層により地表に到達する紫外線強度が低下し、海中で進化してきた生物は地上へ進出することが可能となった。やがて海中、地上の植物による光合成活動の増大により、3億5000万年程前には大気中酸素濃度が現在とほぼ同じになり、その後若干の変動はあるもののほぼ一定の濃度に保たれ、現在に至っている。

海中生活の中である程度進化を遂げ、4億年ほど前に陸地に進出してきた生物を分ければ、植物と動物の二種類に分けられる。この二つの生命形態を区別する大きな違いの一つとして、海から地上へ生命活動の場を移したときに、動物は「海」という環境を体内に保持して上陸し、植物はそれを脱ぎ捨ててきた、ということが挙げられよう。植物にとって「塩分」すなわち塩素とナトリウムは生育を妨げるマイナス因子にしかならない。一方塩素とナトリウムは動物にとって重要な必須元素であり、ヒトを含む動物一般にとって **Table 2.1** に挙げられている海水中の主要成分はすべて必須元素である。**Table 2.4** に示すように細胞内部は、NaとClを排除したカリウム型になっている。植物もこの点は同じである。一方細胞外液はナトリウム型であり、ヒトの細胞は生命の原始環境と同じように「海（食塩水）」に浮かんでいるのである¹⁴⁾。細胞外液の食塩水濃度は海水の約3分の1であるが、体内でこの濃度は一定に保たれており、そのバランスが崩れ

れば生命の維持が困難になる。塩はヒトおよび動物にとって生命の故郷であり、その関係を切り離して考えることはできない。

この塩（特に塩化ナトリウム）の人体内挙動とその機能に関して、これまでに Na^+ （および K^+ ）等のカチオンの生体内における機能等は精力的に研究されてきたが、 Cl^- 等のアニオンの生体内挙動についての研究は比較的遅れていた。アニオン特に Cl^- の人体内における機能の解明、さらには動物一般および植物に関連した Cl^- 生体内挙動の研究が待たれるところである。

Table 2.1 Main chemical components in the sea water²⁾

海水の主要成分濃度と平均滞留時間

成分	平均塩素量に 対する比	塩分 35 ‰の水の 平均濃度		平均的河川 水中濃度 (mg/kg)	海水中 滞留時間 (年)
		(mg/kg)	(mmol/kg)		
		Na	0.5561		
Mg	0.06679	1,294	53.2	3.9	1.0x10 ⁷
Ca	0.02127	412	10.2	15.0	8.5x10 ⁵
K	0.0206	399	10.2	2.1	5.9x10 ⁶
Sr	0.00041	7.9	0.090		4 x10 ⁶
Cl	1.0000	19,350	545.0	8.1	7.3x10 ⁷
SO ₄	0.1400	2,712	28.2	10.6	7.9x10 ⁶
HCO ₃	0.00749	145	2.38	55.9	8.0x10 ⁴
Br	0.003473	67	0.84		1 x10 ⁸
B	0.000240	4.6	0.39		1 x10 ⁷
F	0.000067	1.3	0.068		5 x10 ⁵

(上記以外にも海水中には N: 15 mg/kg, Si: 2.9 mg/kg を始め、その他多くの微量成分が存在する。)

Table 2.2 Isotopes of chlorine⁴⁾

塩素の同位体

核種	半減期 (存在比)	質量过剩 Δ(MeV)	スピン・ パリティ	壊変型	主な放射線エネルギーと強度(MeV)、 および中性子に対する反応断面積(b)
³³ Cl	2.511 s	-21.004	3/2 ⁺	β ⁺	β ⁺ 4.51; γ 0.841 (0.54) 他
³⁴ Cl	1.5262 s	-24.440	0 ⁺	β ⁺	β ⁺ 4.50
^{34m} Cl	32.23 m	-24.294	3 ⁺	β ⁺ 53%, IT47%	β ⁺ 2.47[34] 他, γ 2.128 (42), 0.146 (IT) 他
³⁵Cl	(75.77 %)	-29.014	3/2 ⁻		σ 43, I 15; σ 0.48, I _p 0.59; σ α [*] 0.08 mb
³⁶ Cl	3.01x10 ⁵ y	-29.522	2 ⁺	β ⁻ 98%, EC2%, β ⁺	β ⁻ 0.709; β ⁺ 0.2; no γ
³⁷Cl	(24.23 %)	-31.762	3/2 ⁺		σ (0.7 s)0.005, σ (37 m)0.43, I 0.32
³⁸ Cl	37.24 m	-29.798	2 ⁻	β ⁻	β ⁻ 4.91 (58), 2.77 (11), 1.11 (31); γ 1.642 (40), 2.168 (55)
^{38m} Cl	0.715 s	-29.127	5 ⁻	IT	γ 0.671 (99.95)
³⁹ Cl	55.6 m	-29.804	3/2 ⁻	β ⁻	β ⁻ 1.91 (85) 他; γ 1.267 (54) 他
⁴⁰ Cl	1.35 m	-27.540	2 ⁻	β ⁻	β ⁻ ~ 7.5, ~ 3.2; γ 1.461 (77) 他

注: σ はカドミウム cutt off エネルギーを持つ中性子の捕獲断面積、σ_α は熱中性子による (n, α) 反応の断面積、σ_{α*} は原子炉内でのスペクトル分布を持つ中性子との (n, α) 反応断面積、I は 0.5eV 以上の熱外中性子に対する共鳴積分、I_p はその中で (n, p) 反応の共鳴積分、() 内は%, [] 内は相対強度。

Table 2.3 Symptoms of poisoning by methyl chloride¹⁵⁾

塩化メチルの中毒症状

- (1)初期症状： 食欲不振、悪心、嘔吐、下痢、腹痛、しゃっくり、頭痛、めまい、嗜眠。
 (2)精神症状： 嗜眠、不眠、記銘障害、見当識障害、自発性低下、不安、易刺激性、興奮、錯乱、せん妄、幻覚、妄想。
 (3)神経症状： 歩行失調、協調運動失調、眼振、構音障害、企図振戦、昏睡、全身痙攣。
 (4)眼症状： 霧視、散瞳、視野狭窄。

ラット・吸入・4時間 LCLo = 3000 ppm. (LCLo = 最小致死濃度)

Table 2.4 Na, K, and Cl concentrations in the human body¹⁴⁾

ヒトの体内水分*中のナトリウム、カリウム、塩素濃度

元素 (mg 当量)	細胞外液		細胞内液
	血漿	組織間液	筋細胞
陽イオン	Na	151	8
		(12)	
	K	4.3	160
	(95)	4	37
その他	8.6	4	
<hr/>			
陰イオン	Cl	109.7	2
		(53)	
	その他	54.2	203**
		114	
		38	
<hr/>			
Na/K 比	35	36	0.05
	(0.13)		

() 内は赤血球の値。

* 体内水分は体重の 60%を占めるが、それは細胞内液 (45%) と細胞外液 (血漿 5%、組織間液 10%、合計 15%) に分けられる。

** 炭酸 8、リン酸 110、硫酸 10、有機酸 5、タンパク質 70

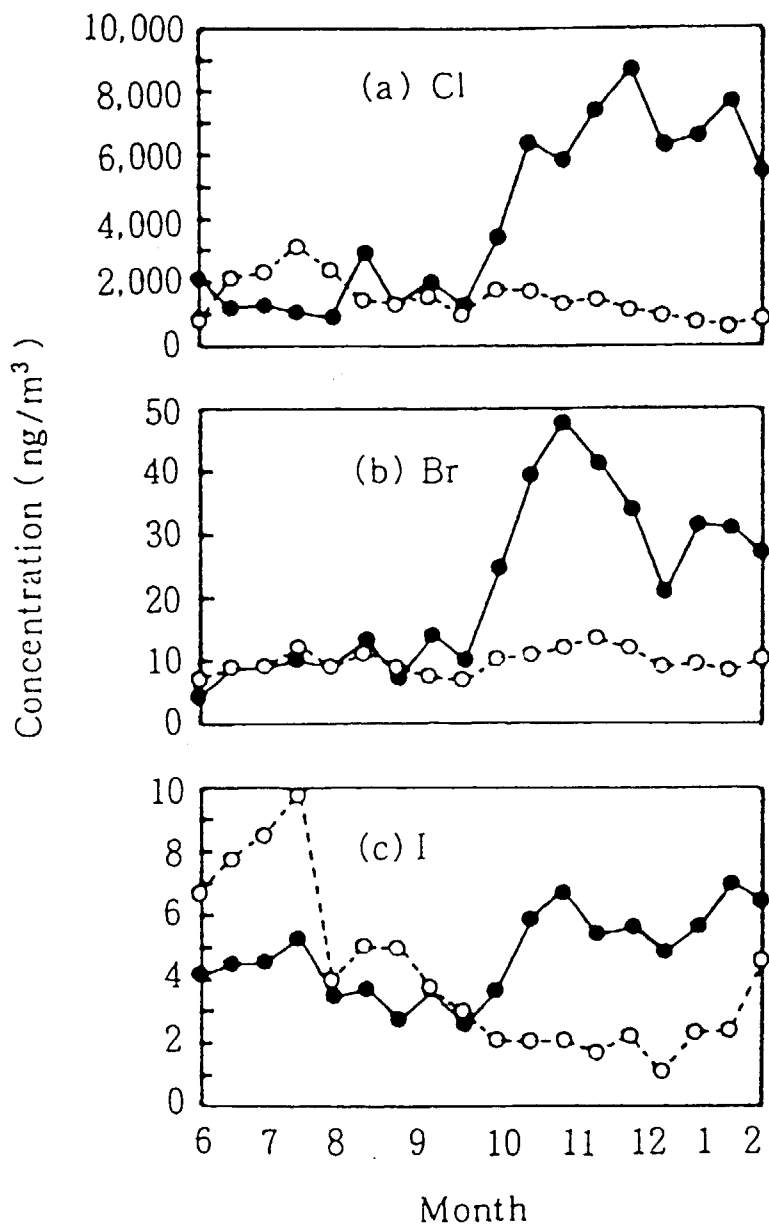


Fig. 2.1 Atmospheric particulate (●) and gaseous (○) Cl, Br and I concentrations from June 1991 to February 1992 in Chiba city, Japan.³⁾

3. 環境負荷物質と塩素

塩素およびその化合物が環境負荷物質として考えられるのは、まず(1)放射性塩素の場合、そして(2)安定同位体塩素の化合物が化学的・生物的毒性を持つ場合である。(3)としてこの両者が相乗効果を現すケースもありうるが、現実にはほとんど考えられない。ただし一般の塩素化合物の挙動や毒性等を調べる場合に放射性塩素の標識化合物を利用するケースは少なくない。

(1)の放射性塩素については、天然に極微量存在する ^{36}Cl は年代測定や水文学の分野で有用な RI であるが、それが直接人体あるいは生物一般に有害となることはほとんど無い。問題となるのは特に原子炉の運転に伴って生成した人為起源の ^{36}Cl が環境中に放出される場合である。また医学、理学、農学、工学等の分野で研究的応用的に用いられる ^{36}Cl あるいは ^{38}Cl が適切に処理されずに環境中に放出された場合も環境汚染として問題となるであろう。これら放射性塩素については5章で詳しく述べることとして、ここでは一般の(非放射性の)塩素化合物が関与する環境汚染に関する事項を以下に述べる。

3.1 大気中の有機塩素／ハロゲン化合物

一般に大気中には有機塩素を含め有機ハロゲン化合物が存在している¹⁶⁾。クリーニングの溶剤や消火剤、スプレー剤など、人間活動が出すものに加え、天然の生物活動が出す物質も多い。いちばん量の多いクロロメタン CH_3Cl は、土壌微生物の代謝やバイオマスの燃焼で出るほか、海の生物もかなり出しているらしい。海の生物は有機の臭素化合物とヨウ素化合物も出す。そのうちヨウ化メチル CH_3I は、大気中の光分解でヨウ素 I_2 になってから雨に溶けて地面に落ち、土壌→植物→動物のルートで、哺乳類に必須元素のヨウ素を恵む。だから海から遠い内陸部ではヨウ素欠乏による甲状腺腫の発症が多い。

大気中の有機塩素化合物による環境汚染のモニタリング法として、Kylin ら¹¹⁾は松葉中に含まれる有機塩素系殺虫剤および PCB の分析法を報告している。彼らはジクロロメタンにより油脂成分を抽出し、シリカゲルカラム等により HCP (hexachlorobenzene)、PCB (polychlorinated biphenyls) と DDE (1,1-dichloro-2,2-bis-4-chlorophenyl-ethene)、およびその他の極性有機塩素系殺虫剤成分に分類し、ガスクロマトグラフィー (GC) 法により 65-90%の回収率でこれらの成分を分析した。

3.2 排水に関連する有機塩素化合物

工場あるいは家庭から放出される排水中に含まれる各種化学物質について、環境基本法第 16 条に基づき、環境基準および排水基準が設けられている。最近の日本及び世界の環境汚染状況の変化に伴い、平成 5 年 3 月 18 日付け環境庁告示第 16 号により、新しい環境基準の告示が発表された。また新しい排水基準は平成 5 年 12 月 27 日付けで公布され、平成 6 年 2 月 1 日から施行された。Table 3.1 に排水基準の対象となる化学物質を示す。

Table 3.1 の中から、ここでは塩素に関わる化学物質の主なものとして、(1)トリクロロエチレ

ン、(3)四塩化炭素、(4)ジクロロメタン、(22)PCB、および(23)クロロホルムについて、その1)物理化学的性状、2)生産量及び用途、3)環境中での挙動、4)毒性、5)水生生物への影響、6)法規制等に関するデータを示す¹⁷⁾。

(1) トリクロロエチレン Trichloroethylene

CAS Registry Number = 79-01-6

1) 物理化学的性状

無色透明の液体、不燃性で、溶剤としての溶解力はガソリンに比べ5～7倍ある。クロロホルムに似た臭気がある。金属を腐食することは少ない。水に溶けにくく、有機溶媒とは混和する。

化学式：CHCl₂CCl₂。分子量：131.40。比重：1.465。融点：-86.4℃。沸点：86.7℃。蒸気圧：69.0 mmHg (25℃)。水溶解度：1,100 mg/L (25℃)。引火点：32.2℃。爆発限界：2.5～90%。蒸気密度：4.54。気中飽和濃度：10.2% (25℃)。

2) 生産量及び用途

エチレンの塩素化により生産。1990年の生産量は56,850 t。主な用途は、金属機械部品などの脱油脂洗浄、生ゴム、染料、塗料、溶剤、有機合成中間体。

3) 環境中での挙動

トリクロロエチレンの発生源はそれを使用する工場である。環境への侵入後は、蒸気圧の高さの為に、揮散して主に大気へ移行する。一方、比重が重く土壌吸着能が低いために地下水汚染を引き起こす。トリクロロエチレンの水中の生分解性は低い嫌気的な条件が揃うと、ゆっくりとした分解が起こる。8週間で40%が分解したとの報告がある。トリクロロエチレンの高濃度汚染域において、1,2-ジクロロエチレンのトランスとシス異体性が確認され、これらはトリクロロエチレンの生分解によって生成したとされる。大気中のトリクロロエチレンは、OHラジカルとの反応により分解し、半減期は5日程度と見積もられている。環境庁が河川等の表層水395検体について調査した結果では、75検体で検出され、その濃度範囲は0.29～12 μg/Lであった。また、1982年の環境庁による全国15都市の地下水調査では、トリクロロエチレンは1,360検体のうち379検体から検出され、0.5～1.0 μg/Lの範囲が179検体、1.0～10 μg/Lが195検体、10～100 μg/Lが73検体、100～1,000 μg/Lが13検体、1,000～10,000 μg/Lが1検体の結果を得ている。平成3年度の公用水域での検出状況は11,528検体中0.03 mg/Lを超過した検体は1検体。平成3年度の地下水概況調査で6,158検体中27検体が0.03 mg/Lを超過し、また同定期モニタリングでは2,571検体中289検体が0.03 mg/Lを超過した。

4) 毒性

ラットの経口LD₅₀ (50%致死投与量)は4.92 g/kg。B6C3F1マウスに工業用トリクロロエチレン(純度99%以上、エピクロロヒドリンや他の化合物を含む)を週5日、78週強制経口投与すると、有意な肝細胞ガンの発生が雄雌で認められた。(NCI)発ガン性評価は、IARC：3、USEPA：B2サルモネラおよびyeastを用いた変異原性試験で陽性の結果が報告されているが弱い。

人の急性暴露では中枢神経系に対する抑制作用が強く、高濃度の蒸気を吸入した場合、意識を失う。人の致死量：857 mg/kg。

5) 水生生物への影響

Daphnia magna	(オオミジンコ)	48-h LC ₅₀	94 mg / L
Salmo gairdneri	(ニジマス)	48-h LC ₅₀	120 mg / L

(LC₅₀ は 50%致死濃度)

6) 法規制等

化審法：2-105。労働安全衛生法：許容濃度 50 ppm。航空法：毒物。水質汚濁防止法：環境基準 0.03 mg / L。排水基準 0.3 mg / L。

(3) 四塩化炭素 Carbon tetrachloride

CAS Registry Number = 56-23-5

1) 物理化学的性質

無色透明の液体で不燃性。水に溶けにくく、有機溶媒と混和する。

化学式：CCl₄。分子量：153.82。外観：無色透明液体。融点：-22.9 °C。沸点：63.4 °C (760 mmHg)。比重：1.594。蒸気圧：115.2 mmHg (25 °C)。水溶解度：805 mg / L (20 °C)。蒸気密度：5.3。

2) 生産量及び用途

メタンの塩素化、エチレン塩化物との併産、二硫化炭素の塩素化により製する。1990年の生産量は50,547 t、輸入量が19,868 t。用途は、主にフルオロカーボン類の原料、不燃性の溶剤。

3) 環境中での挙動

蒸気圧が高く、大気に移行する割合が高い。水中での分解はゆっくりである。微生物により、十分な馴化を行えば75～95%の消失が得られている。地表面の四塩化炭素は一部は地下に浸透し、土壌には吸着されずに地下水に達する。地下水中の四塩化炭素の残留期間は数カ月から数年間と見積もられている。対流圏では、四塩化炭素は光化学的酸化にきわめて安定であり、Coxらは寿命が330年以上、Molinaらは30～50年と見積っている。対流圏で分解されない四塩化炭素は拡散によって成層圏へ移行しオゾン層破壊を行う。公共用水域における検出状況は、平成3年度3922検体中4検体が、また地下水概況調査では1965検体中0検体、地下水定期モニタリング調査で803検体中20検体が、評価値0.003 mg / Lを超えて検出されている。

4) 毒性

ラットの経口LD₅₀は2800 mg / kg。マウス、ラット及びハムスターに30 mg / kg bw以上を6ヶ月以上投与すると、肝細胞ガンが発現することが報告されている。サルモネラ及び大腸菌の変異原性試験、および染色体異常試験では陰性であるが、一部の試験で陽性結果も得られている。発ガン性の評価はIARC：2B、USEPA：B2。

人の中毒として、中枢神経に対する作用及び肝障害、腎障害が著しい。四塩化炭素の肝毒性の発現には、過酸化脂質及び関連するラジカルの関与が考えられている。

5) 水生生物への影響

オオミジンコ	48時間 LC ₅₀ (mortality)	35 mg / L
ニジマス	96時間 LC ₅₀	1.97 mg / L

6) 法規制等

消防法：貯蔵などの届出を要する物質。毒物劇物取締法：劇物。化審法：2 - 38。労働安全衛生法：有機溶剤。有害物質;名称等を表示すべき有毒物 許容濃度 10 ppm。危険物船舶運送及び貯蔵規則：有毒物。航空法：有毒物。港則法：危険物;有毒物。

本物質はオゾン層保護に関するモントリオール議定書により、今後生産が中止されるものと考えられる。

水質汚濁防止法：環境基準 0.002 mg / L。排水基準 0.02 mg / L。

(4) ジクロロメタン Dichloromethane

CAS Registry Number = 75-09-2

1) 物理化学的性状

無色、透明の液体。エーテル様の臭気を持つ。およそ 50 倍容の水にとけ、有機溶媒とは混和する。不燃性で湿気があると徐々に加水分解を起こすので、市販品には多様な安定剤が添加されている。空気中ではほとんど引火せず、常温下では金属と反応しない。

化学式：CH₂Cl₂。分子量：84.94。融点：-96.8。沸点：39.75 °C。比重：1.335。蒸気圧：349 mmHg (20 °C)。水溶解度：13,000 mg / L (25 °C)。気中飽和濃度：55 % (25 °C)。蒸気密度：2.93。

2) 生産量及び用途

メタンや塩化メチルを塩素化して製する。1990 年実績での、生産量は 77,466 t。

3) 環境中での挙動

揮発性が高いことから大部分は大気に揮散する。ジクロロメタンの水中での分解は、遅い。大気ジクロロメタンはOHラジカルとの反応によってゆっくりと分解され、その半減期は 53 ~ 127 日と算定されている。オゾン破壊係数はフロン₁の 1 / 1000 程度である。1982 年度に環境庁地下水汚染調査、井戸水 1360 検体中 6 検体からジクロロメタンが検出され、その濃度範囲は 2-6 μg / Lであった。1983 年度の化学物質環境安全性総点検調査では、大気 101 検体のうち 99 検体から 0.002 ~ 5.6 ppb の範囲でのジクロロメタンが検出されている。公共用水域の検出状況は、昭和 63 年度~平成 4 年度までで 527 検体中 98 検体から検出され、その範囲は 0.00004 ~ 0.012 mg / L。

4) 毒性

マウスの経口 LD₅₀ は 1987 mg / kg、ラットで 2,136 mg / kg。F344 ラットに 78 週、5 ~ 250 ppm のジクロロメタンを飲水投与した実験で、肝の腫瘍性結節と肝細胞ガンの合計は雄には変化ないものの、雌では投与量依存的に有意に増加しているとしている。Ames 試験では陽性。人体急性暴落の主な症状は麻酔作用である。20,000 ppm 30 分間の暴露で麻酔される。1,000 ppm 2 時間の暴露で、軽度のめまい及び発音障害などの中枢神経抑制作用がみられている。発ガン性評価は IARC : 2 B、USEPA : B 2。

5) 法規制等

化審法：2-36。労働安全衛生法：許容濃度 100 ppm。危険物船舶運送及び貯蔵規則：有毒物。

(22) PCB Polychlorinated Biphenyl

CAS Number = 92-52-4

1) 物理化学的性状

無色液体～樹脂状固体 有機塩素臭

PCB は塩素化ビフェニルの混合物であり、理論的に 210 種の異性体の存在が可能である。低塩素化物はさらっとした液体で塩素数が増加すると共に粘度が増し、水あめ状から樹脂状となる。

PCB は塩素含有量に応じて性質が少しずつ異なり、それぞれの最適の方面に使われる。カネクロール(KC)、アロクロール(Ar)、フェノクロール等の製品がある。

種類	主成分	比重	蒸留範囲
KC - 200, Ar. 1232	二塩化物	1.223 ~ 1.243	270 ~ 360
KC - 300, Ar. 1242	三塩化物	1.310 ~ 1.322	325 ~ 360
KC - 400, Ar. 1248	四塩化物	1.376 ~ 1.389	340 ~ 375
KC - 500, Ar. 1254	五塩化物	1.460 ~ 1.475	365 ~ 390
KC - 600, Ar. 1260	六塩化物	1.539 ~ 1.555	385 ~ 420

溶解度 水に難溶 有機溶媒に可溶

化学的安定性 極めて安定

生物分解性 難分解性

2) 生産量及び用途

1971年までの生産量 57,330 t、輸入量 590 t とされる。生産が頂点に達した 1970 年は生産量は 11,000 t。主な用途は、トランス、コンデンサー等の絶縁油、熱媒体、機械油、可塑剤、塗料、複写紙等である。1972 年以降生産が中止され、閉鎖系のトランス等は保管されている。保管されていたはずの PCB の紛失等により、環境中への漏出が懸念されている。

3) 環境中での挙動

PCB は環境を広範囲に汚染する難分解性蓄積性物質であり、水生生物への濃縮性は、数万倍に達する場合がある。土壌及び底質中の PCB は移動しにくく、分解されにくい。

4) 毒性

急性毒性は比較的弱い、蓄積性があるため慢性毒性があらわれる。マウスを用いた投与実験で 500 ppm 投与群に 32 週後肝細胞ガンの発生をみている。PCB の中に含まれるコプラナー PCB 及び塩化ジベンゾフランは強毒性であり、注目されている。

5) 水生生物への影響

エビ LC₅₀(48h) 0.3 ~ 10 mg / Lカイ LC₅₀(48h) 3 ~ 10 mg / L

6) 法規制等

水質汚濁防止法：第一種特定化学物質。労働安全衛生法：特定化学物質 許容濃度 0.1 mg / m³。食品暫定指針値：肉類 0.5 ppm、牛乳 0.1 ppm、乳製品 1 ppm、育児用粉乳 0.2 ppm、卵 0.2 ppm、魚（遠洋沖合）0.5 ppm、魚（内海内湾）3 ppm、容器包装 5 ppm。

(23) クロロホルム Chloroform

CAS Registry Number = 67-66-3

1) 物理化学的性状

無色透明の液体で特異な芳香を有し、味は甘い。強力な麻酔作用を有している。不燃性で水には溶けにくい、有機溶媒には混和する。日光の下で酸素と反応して徐々に分解し、ホスゲンを生成するため、市販品は普通 0.5 ~ 1 % のエチルアルコールを安定剤として加えている。

化学式：CHCl₃。分子量：119.3。比重：1.48。融点：-63.5℃。沸点：61.7℃。蒸気圧：246 mmHg (25℃)。水溶解度：7.950 mg/L。引火点：なし。蒸気密度：4.1 (25℃)。

2) 生産量及び用途

メタン、塩化メチルの塩素化、あるいはアセトン、アセトアルデヒド、クロラールと次亜塩素酸との反応により製する。1990年の生産量は推定で 37,000 t、フロン製造に最も多く用いられる。塩素処理によって副生し、水道水中ではトリハロメタンとして現れる。パルプの塩素漂白時にも生成する。

3) 環境中での挙動

クロロホルムは揮散性が高く、環境中に侵入したクロロホルムは大気中に移行する。大気中に放出されたクロロホルムは主に対流圏に存在し、OHラジカルとの反応により分解する。その半減期は 80 日である。生物への濃縮性は無視できる程度である。クロロホルムの土壌への吸着性は小さく、地下水層に到達する。クロロホルムの生分解性については全く相反する報告がなされている。

環境庁が河川 139 地点において検出率は 29 % で、検出範囲は 0.1 ~ 13 μg/L である。1982 年の環境庁による全国 15 都市の地下水調査では、クロロホルムは 1,360 検体のうち 305 検体から検出され、0.5 ~ 1.0 μg/L の範囲が 112 検体、1 ~ 10 μg/L が 182 検体、10 ~ 100 μg/L が 11 検体の結果を得ている。

4) 毒性

ラットの経口 LD₅₀ は 908 mg/kg。2 年の強制経口投与で雄ラットに腎上皮細胞腫瘍が、雌雄マウスに肝細胞ガン増加を示した。(NCI 1976) Ames 試験では陰性。

成人の場合、クロロホルム 200 ml の誤飲は致死的であり、1,000 ppm 7 分間の暴露により、めまい、頭重、吐き気を覚え、数時間後にも疲労感、頭痛などが残る。

5) 水生生物への影響

Salmo gairdneri (ニジマス) LC₅₀ 66.8 mg/L

3.3 水の塩素処理

排水中の汚染物質とともに、さらに生活に密着した視点から、毎日摂取している水道水の塩素消毒と副成する各種有機塩素化合物の問題も重要な課題である¹⁸⁾。日本の水道では、水道法第 22 条および水道法施行規則第 16 条に基づき、水道水の塩素剤による消毒が義務づけられている。平常時の遊離残留塩素で 0.1 mg/L、結合残留塩素で 0.4 mg/L を確保しなければならない。我が国で消毒に用いられている塩素剤は主として液体塩素と次亜塩素酸ナトリウムであるが、諸外国では二酸化塩素やオゾン、紫外線など塩素以外の消毒も行われている。

塩素処理の副成生物として、水道水中には様々な塩素・ハロゲン化有機物が存在する。代表的なものとしては、トリハロメタン(クロロホルム、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタ

ン、ブロモホルム等)、ハロ酢酸 (クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等)、ハロアセトニトリル (トリクロロアセトニトリル等)、ハロケトン (1,1-ジクロロプロパノン等)、アルデヒド類、クロロフェノール類、などがある。Table 3.2 にそれらの構造式と生体影響を示す。

3.4 環境ホルモンとダイオキシン

農薬などの化学物質がもたらす環境問題に警鐘を鳴らしたレイチェル・カーソンの古典的著書「沈黙の春」¹⁹⁾が1962年にアメリカで発表されて以来、化学物質がもたらす大きな影響が化学・科学会のみならず社会、政治の世界でも強く意識され、環境汚染の防止対策がなされてきた。しかしその努力は十分とは言えず、近年ではいわゆる環境ホルモン (Environmental hormon) すなわち外因性内分泌攪乱化学物質 (Environmental Endocrine Disruptors) と呼ばれる有機化合物 (一部無機化合物も含む) が大きな問題となっている²⁰⁻²⁴⁾。それらの多くは、近年特に注目を集めている猛毒のダイオキシンを含め、有機塩素化合物である。

1998年には環境庁から「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン計画; SPEED'98」と題する文書が出され、今後の環境ホルモンに対する対策方針が打ち出された²⁵⁾。それによれば、まず「外因性内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン)」とは、

“動物の生体内に取り込まれ得た場合に、本来その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質”

と定義されている。人体内に分泌されるホルモンにはアンドロジェン (男性ホルモン)、エストロジェン (女性ホルモン)、副腎皮質ホルモン、甲状腺ホルモン、成長ホルモン、インシュリン等があり、これらはおおまかにステロイドホルモン、アミノ酸誘導体ホルモン、ペプチドホルモン等に分類される。環境ホルモンは生体内においてこれらの正常な働きを阻害する。1998年現在で内分泌攪乱作用を有すると考えられる化学物質として Table 3.3 に示す約70種が上げられている。その多くはベンゼン環をもち、また塩素化合物でもあるが、その代表がダイオキシンといえるだろう。

ダイオキシンとは、75種類の異性体を持つポリ塩化ジベンゾーパラジオキシン (PCDD) のことであるが、ダイオキシン類と総称して、PCDDに135種類のポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) と、13種類のコプラナー PCB (Co-PCB) を含む。そしてこの中で2,3,7,8-テトラクロローパラジオキシン (2,3,7,8-TCDD) が最も強力な毒性をしめすので、ダイオキシン類の毒性あるいはダイオキシン類による環境汚染を評価する場合に、この2,3,7,8-TCDDの毒性を1とした相対毒性影響評価値 (TEQ; Toxicity Equivalent Factor) を用いることが多い。

ダイオキシン、PCB その他のいわゆる環境ホルモンに関する研究や図書²⁰⁻²⁴⁾の発表件数は近年急激な増加を見せている。その中からいくつかの研究例を以下に述べる。

橋本ら²⁶⁾は日本の都市の土壌、大気、生物 (ハト) を試料として PCDD および PCDF を異性体別に測定し、環境におけるダイオキシン類の分布と汚染経路を調べた。汚染経路としては、焼却場などの燃焼過程を主な汚染源として、CNP や PCP などの農薬を付加的な汚染源と推定した。

韓国における市販魚類のダイオキシン類汚染レベルとその影響評価をした研究では²⁷⁾、濃度レベルは DDT>PCBs>HCHs>HCB>PCDFs>PCDD の順で、その濃度は脂肪含有量と有意な相関性を示した。すなわち脂肪量が多いサバと太刀魚の濃度が、イシモチやタラなどより高い傾向を示

した。PCDDs/PCDFs の総摂取量を評価すると、韓国人は（日本人と同様に）魚類の摂取がこれらの供給源として主要な割合を示していると判断された。

湖（琵琶湖）の底質を ^{210}Pb 法により年代測定を行い、底質に含まれるダイオキシン類蓄積の歴史トレンド解析を行った研究²⁸⁾では、すでに 19 世紀半ばの底質相からダイオキシン類の存在が見られ、その後 20 世紀後半に濃度が大きく上昇したことが判明した。

3.5 ダイオキシン等の測定

環境試料として生物の脂肪に含まれる有機塩素化合物の効率的な分析法として、Petrick ら¹²⁾は HPLC システムにより妨害因子となる脂肪類を除去した後 ECD-GC により PCB 類を測定する方法を報告している。また Quintanilla-Lopez ら²⁹⁾は、これまでに報告されている ECD-GC による脂肪中の有機塩素系殺虫剤の分析法を比較検討し、88%以上の回収率で 36-80 ppb レベルでの測定が可能であり、決定的な優劣は見いだせなかったとしている (Fig. 3.1)。

Nakano ら³⁰⁾は、40 種のイオンを同時測定可能な HRGC-MS/SIM（高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置—イオン選択検出器）を用いて、神戸市内における PCDD、PCDF、PCB 等の有害有機塩素化合物の空气中濃度を測定した (Table 3.4 参照)。その結果、空气中の平均濃度は PCB で 2.8 ng/m^3 、PCDD および PCDF はそれぞれ 8.6 pg/m^3 、 8.8 pg/m^3 であった。この PCDD と PCDF の濃度レベルはドイツの都市での測定例と同レベルだという。また彼らは、これらの有機塩素化合物の異性体パターンの解析から、各物質の起源を議論している。

3.6 フロンとオゾン層破壊

1974 年カリフォルニア大学ローランド教授およびモリーナ博士によって、フロンガス類の放出によって成層圏オゾン層が減少し、地上への紫外線放射が増加し、生態系や人の健康に影響を与える可能性が指摘された³¹⁾。事態を重くみた米国政府は、エアロゾル噴射剤としてのフロンの段階的禁止を 1977 年に開始し、さらに翌年にはフロンを噴射剤とするエアロゾル製品の製造禁止に踏み切った。その後国際的にもこの問題が議論されるようになり、1980 年 EC は構成国に、フロン 11 および 12 製造設備の増強を行わないこと、エアロゾル製品に使用するフロン 11 および 12 を 1981 年末までに 1976 年実績に対して少なくとも 30%削減させることを勧告した¹⁵⁾。問題となる主なフロン類とオゾン破壊能（フロン 11 のオゾン破壊能力を 1 としたときの相対的オゾン破壊能力係数）を Table 3.5 に示す。

1985 年 3 月、オゾン層の保護に関するウィーン条約が採択された。これは国際的に協力して、オゾン層およびオゾン層破壊に関連する物質に関する研究の推進、各国が適切と考える対策の実施を定めている。さらに、将来議定書が合意されたら、それに従い各国共通の対策を行うことを記しており、参加各国の協力を一般的に定めた枠組み条約の性格をもつものであった。この 1985 年には、イギリスのファーマンらが南極上空の“オゾンホール”を発見し、続く 1986 年には米国 NASA がニンバス衛星によるオゾン濃度計測結果を処理して、映像によってオゾンホールの存在を確認し、世界に衝撃を与えた。

これらの科学的発見によって、フロン類の規制強化を求める世論が強まり、1987 年には“オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書”が採択され、5 種類のフロンと 3 種類の

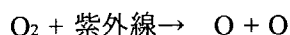
ハロンを規制対象にしている。フロンについては、各国の生産量と消費量を 1989 年～1998 年にかけて段階的に削減し、1986 年の実績に比べて 50 % の水準まで減少させようとするものである。開発途上国は、1 人あたり使用量が少ないため、一定期限まで議定書上の義務は免除されることになった。

しかし、オゾン層は年々減少しているため、国際的規制はさらに強化される方向になっている。1990 年にロンドンで開かれた第二回締結国会議では、条約加盟国を拡大し、規制対象となっているフロン類を遅くとも 2000 年までに全廃することになり、可能な限り早急にハロン類も全廃、未規制オゾン層破壊物質の規制、途上国での対策促進のための資金援助などについても検討された。さらに、1992 年にオゾン層の顕著な減少が北半球でも観測され始めたこともあって、フロン類を 1996 年までに、ハロンを 1994 年までに全廃することとし、四塩化炭素と 1,1,1 - トリクロロエタンも 1996 年までに全廃することにした。また、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロブロモフルオロカーボンと臭化メチルも規制対象に加えられた。

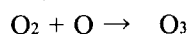
一方フロンに代わる、HCFCs (partially halogenated hydrochlorofluorocarbons)、HFCs (hydrofluorocarbons) 等の、より環境に低負荷の化学物質 (代替フロン) も合成され使用されるようになってきているが、これらの大気中での化学反応も予めよく把握しておく必要がある。Wu ら³²⁾は、これら代替フロンの光分解によるラジカル発生と塩素との反応を調べている。

成層圏の「オゾン層」は有害な紫外線から地表を守ってくれている。その成層圏のオゾン層は常温常圧の純気体とすると厚みはたった 3 mm しかない。フロンの影響でこの薄いオゾン層に穴ができていのが見つかって以来、フロン対策はより真剣なものになった^{16, 33)}。

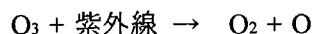
オゾンは、波長 242 nm 以下の紫外線を吸収した酸素分子 O_2 が分解して 2 個の酸素原子 O になり、



この酸素原子が酸素分子と結合してオゾンができる。



本来大気中オゾンの濃度は一定だから、生成と分解の速さは等しい。分解反応のうちでいちばん大きいのは紫外線が進める光分解だろう。

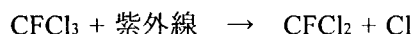


しかしオゾンの分解ルートは紫外線以外にもいろいろある。水素化合物、窒素化合物、塩素化合物はどれも化学反応の過程で触媒のはたらきをしてオゾン O_3 を分解する。

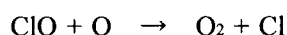
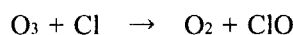
塩素は自然界では主に、海や陸地の生物がつくる揮発性の塩化メチル CH_3Cl の形で、対流圏をゆっくり上昇して成層圏に入るが、その量は、成層圏に入る塩素全体のせいぜい 25 % くらいしかない。

オゾン層を破壊する人工化学物質の代表がフロン (正式名クロロフルオロカーボン = CFC) である^{31, 34, 35)}。フロンは、1970 年代初めからスプレーの噴射剤や冷蔵庫の冷媒にどんどん使われ、対流圏にばらまかれた、たいへん安定な分子だから、対流圏ではほとんど分解しない。ところが、やがて成層圏に達すると、強い紫外線を受けてこわれる。たとえば、 $CFCl_3$ (フロン-11) と CF_2Cl_2 (フロン-12) は、波長 190 ~ 220 nm の紫外線を吸収して次のように分解し、反応性

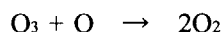
の高い塩素原子 Cl を生む。



そして次に、この塩素原子がオゾンと反応する

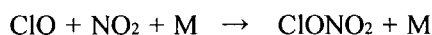


2つを足すと、単純な反応



になるが、途中でできた塩素原子 Cl がまた反応するのでオゾンの分解はどんどん進む。1 個の塩素原子が 1 万～10 万個のオゾン分子をこわすという。

もっとも酸化塩素ラジカル ClO は、酸素原子 O とだけ反応するわけではない。なにか適当な物質 M (反応の第三体) が共存すると、二酸化窒素 NO₂ のような窒素化合物と結合し、



のような反応も起きる。オゾン破壊の主な経路を Fig. 3.2 に示す。

オゾンの分解には、大気中の浮遊微粒子の表面や細かい水滴を反応場にした反応 (不均一反応) もかなり効くといわれる。

3.7 地球の温暖化と化学物質

地球温暖化に寄与する化学物質としては二酸化炭素も重要であるが、Table 3.6 の温暖化指数が示すように、フロンなどの有機塩素化合物の寄与も少なくない。

地球温暖化防止に関する国際的取組みは、1970 年代の終わりに研究面から始まり、1980 年代後半になって急速に政治的に取り上げられ、1992 年のリオデジャネイロの“国連環境と開発会議”では 155 カ国が“気候変動枠組み条約”に署名したことによって、本格的な防止対策に各国が取り組むことになった¹⁵⁾。

1988 年 6 月、モントリオールに集まった科学者/政策決定者の会議で、温暖化の防止に向けて、先進国は二酸化炭素の排出を 20 %削減すべしという宣言が提案され、温暖化の問題は一躍国際的に脚光を浴びることになった。

1990 年の第二回世界気候会議の報告によれば、このまま温室効果ガスの放出をつづけると、21 世紀末には全世界平均で現状より 3℃程度の温度上昇がみられ、その結果多大な被害がとくに途上国にみられるという。1992 年 6 月の“国連環境と開発会議”で、“枠組み条約”がほとんどの国によって署名された。

しかし、温室効果ガスの主体である二酸化炭素の削減は、各国の産業を支えるエネルギー消費と直接に関係し、経済活動の抑制につながるなどから、各国の足並みはそろわず、合意を得るのはきわめて困難な状況にある。1991 年時点の対立点の一つは、温暖化の進行は先進国の責任にあるとする途上国と、途上国の人口、経済の伸びによる温暖化の加速をおそれる先進国との対立であり、もう一つは、いまだ温暖化については不確実な点が多く、ただちに削減策を打つのは経済的ダメージが大きすぎるとする米国と、予防的対策を提唱する欧州との対立がある。

日本政府は、1990 年 10 月“地球温暖化防止行動計画”を策定し、環境保全型社会の形成をメ

インテーマに二酸化炭素排出を 2000 年までに 1990 年のレベルに落ちつかせることを宣言し、その対策に向かって研究開発、政策検討を行っている。

温暖化を促進するのは二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、フロン類、対流圏オゾンなどのガスである。IPCC 第一次報告書によると、これらの寄与率は 1980～90 年で二酸化炭素 55 %、メタン 15 %、亜酸化窒素 6 %、フロン類 24 %などとなっており、それぞれの反応速度などを考慮した温室効果ポテンシャルは **Table 3.6** のように推測されている。

IPCC 報告では、大気中の温室効果ガス濃度を現状にとどめるには、各ガスの放出量を、二酸化炭素で 60 %以上、メタン 15～20 %、亜酸化窒素は 70～80 %以上削減する必要があるとしている。世界の人口増、経済発展を考慮すると、このままのなりゆきでは、2025 年には二酸化炭素排出量は約 2 倍強になるとみられ、温度の安定化には相当量の、特に化石燃料使用量の削減を必要とするが、その実施には相当の政策的困難が伴うと予想される。その推進のためにも、この現象の確かな科学的理解と正確な将来予測が望まれる。

Table 3.1 Chemicals listed in the drain standard and water environment standard²⁵⁾

排水基準および水質環境基準であげられている物質一覧

I 新基準項目	III 要監視項目
(1) トリクロロエチレン	(23) クロロホルム
(2) テトラクロロエチレン	(24) トランス-1,2-ジクロロエチレン
(3) 四塩化炭素	(25) 1,2-シクロプロパン
(4) ジクロロメタン	(26) p-ジクロロベンゼン
(5) 1,2 - ジクロロエタン	(27) イソキサチオン
(6) 1,1,1 - トリクロロエタン	(28) ダイアジノン
(7) 1,1,2 - トリクロロエタン	(29) フェニトロチオン (MEP)
(8) 1,1-ジクロロエチレン	(30) イソプロチオラン
(9) シス - 1,2-ジクロロエチレン	(31) オキシ銅 (有機銅)
(10) 1,3 - ジクロロプロペン (D - D)	(32) クロロタロニル (TPN)
(11) チラウム	(33) プロミザミド
(12) シマジン (CAT)	(34) EPN
(13) チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	(35) ジクロロボス (DDVP)
(14) ベンゼン	(36) フェノブカルブ (BPMC)
(15) セレン	(37) イプロベンホス (IBP)
	(38) クロロニトロフェン
	(39) トルエン
	(40) キシレン
	(41) フタル酸ジエチルヘキシル
	(42) ホウ素
	(43) フッ素
	(44) ニッケル
	(45) モリブデン
	(46) アンチモン
	(47) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素
II 既定項目	
(16) 鉛	
(17) ヒ素	
(18) カドミウム	
(19) シアン	
(20) クロム (六価)	
(21) 水銀及びアルキル水銀	
(22) PCB	

Table 3.2 List of possible environmental endocrine disruptors²⁵⁾

内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質

No.	物質名	環境調査	用途
1	ダイオキシン類	●	(非意図的生成物)
2	ポリ塩化ビフェニール類 (PCB)	●	熱媒体、ノンカーボン紙、電気製品
3	ポリ臭化ビフェニール類 (PBB)	○	難燃剤
4	ヘキサクロロベンゼン (HCB)	●	殺菌剤、有機合成原料
5	ペンタクロロフェノール (PCP)	●	防腐剤、除草剤、殺菌剤
6	2,4,5 - トリクロロフェノキシ酢酸	○	除草剤
7	2,4 - ジクロロフェノキシ酢酸	○	除草剤
8	アミトロール	○	除幕剤、分散染料、樹脂の硬化剤
9	アトラジン	○	除草剤
10	アラクロール	○	除草剤
11	シマジン	○	除草剤
12	ヘキサクロロシクロヘキサン、 エチルパラチオン	●	殺虫剤
13	カルバリル	○	殺虫剤
14	クロルデン	●	殺虫剤
15	オキシクロルデン	●	クロルデンの代謝物
16	trans - ノナクロル	●	殺虫剤
17	1,2 - ジブromo - 3 - クロロプロパン	○	殺虫剤
18	DDT	●	殺虫剤
19	DDE and DDD	●	殺虫剤 (DDTの代謝物)
20	ケルセン	○	殺ダニ剤
21	アルドリン	○	殺虫剤
22	エンドリン	○	殺虫剤
23	デイルドリン	●	殺虫剤
24	エンドスルファン (ベンゾエピン)	○	殺虫剤
25	ヘプタクロル	●	殺虫剤
26	ヘプタクロルエポキサイド	●	ヘプタクロルの代謝物
27	マラチオン	○	殺虫剤
28	メソミル	○	殺虫剤
29	メトキシクロル	○	殺虫剤
30	マイレツクス	○	殺虫剤
31	ニトロフェン	●	除草剤
32	トキサフェン	○	殺虫剤
33	トリブチルスズ	●	船底塗料、漁網の防腐剤
34	トリフェニルスズ	●	船底塗料、漁網の防腐剤

35	トリフルラリン	○	除草剤
36	アルキルフェノール (C 5 から C 9)		
	ノニルフェノール	●	界面活性剤の原料/分解生成物
	4-オクチルフェノール	●	界面活性剤の原料/分解生成物
37	ビスフェノールA	●	樹脂の原料
38	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	●	プラスチックの可塑剤
39	フタル酸ブチルベンジル	●	プラスチックの可塑剤
40	フタル酸ジ (n-ブチル)	●	プラスチックの可塑剤
41	フタル酸ジシクロヘキシル	○	プラスチックの可塑剤
42	フタル酸ジエチル	○	プラスチックの可塑剤
43	ベンゾ (a) ピレン	●	(非意図的生成物)
44	2,4-ジクロロフェノール	○	染料中間体
45	アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	●	プラスチックの可塑剤
46	ベンゾフェノン	○	医療品合成原料、保香剤等
47	4-ニトロトルエン	●	2,4-ジニトロトルエンなどの中間体
48	オクタクロロスチレン		(有機塩素系化合物の副生成物)
49	アルディカーブ		殺虫剤
50	ベノミル		殺菌剤
51	キーボン (クロルデコン)		殺虫剤
52	マンゼブ (マンコゼブ)		殺菌剤
53	マンネブ		殺菌剤
54	メチラム		殺菌剤
55	メトリブジン		除草剤
56	シベルメトリン		殺虫剤
57	エスフェンバレレート		殺虫剤
58	フェンバレレート		殺虫剤
59	ペルメトリン		殺虫剤
60	ビンクロゾリン		殺菌剤
61	ジネブ		殺菌剤
62	ジラム		殺菌剤
63	フタル酸ジペンチル		
64	フタル酸ジヘキシル		
65	フタル酸ジプロピル		
66	スチレンの二量体及び三量体		スチレン樹脂の未反応物
67	n-ブチルベンゼン		合成中間体、液晶製造用

備考 (1) 上記中の化学物質のほか、カドミウム、鉛、水銀も内分泌攪乱作用が疑われている。

(2) 環境調査では、●は検出例のあるもの、○は未検出、印のないものは環境調査未実施。

Table 3.3 By-products of water chlorination and their effects on people¹⁸⁾

塩素処理副成生物とその生体影響

消毒副生成物	構造式	生体影響
クロロホルム	CHCl ₃	肝毒性, 腎毒性, 発癌性
ブロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	肝毒性, 腎毒性, 発癌性
ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	肝毒性
プロモホルム	CHBr ₃	肝毒性
クロロ酢酸	CH ₂ ClCOOH	肝肥大
ジクロロ酢酸	CHCl ₂ COOH	血清中グルコース酪酸の増加, 神経毒性, 精子無形成, 眼障害, 肝毒性
トリクロロ酢酸	CCl ₃ COOH	肝毒性, ペルオキシゾーム生産, 染色体異常誘起性
1,1-ジクロロプロパン	CH ₃ CH ₂ CHCl ₂	肝障害
ジクロロアセトニトリル	CHCl ₂ CN	変異原性, 染色体異常誘起性
ジブロモアセトニトリル	CHBr ₂ CN	染色体異常誘起性, 発癌性
ブロモクロロアセトニトリル	CHBrClCN	変異原性, 染色体異常誘起性, 発癌性
トリクロロアセトニトリル	CHCl ₃ CN	染色体異常誘起性, 催奇形性
塩化シアン	CNCl	?
クロロピクリン	CCl ₃ NO ₂	変異原性
トリクロロアセトアルデヒド (抱クロラール)	Cl ₃ CCHO	変異原性, 染色体異常誘起性
2 - クロロフェノール	C ₆ H ₆ Cl	胎児毒性, 腫瘍プロモーター
2,4 - ジクロロフェノール	C ₆ H ₄ Cl ₂	胎児毒性, 腫瘍プロモーター
2,4,6 - トリクロロフェノール	C ₆ H ₃ Cl ₃	発癌性
ホルムアルデヒド	HCHO	変異原性, 発癌性
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	変異原性, 発癌性
MX [3-クロロ-4(ジクロロメ チル) - 5ヒドロキシ - 2(5H) - フラノン]		変異原性
臭素酸塩	HBrO ₃ , BrO ₃ ⁻	発癌性
過酸化水素	H ₂ O ₂	?

Table 3.4 Levels of chlorinated compounds in urban air of Kobe, Japan ³⁰⁾

神戸市大気中における塩素化合物

Compound	Range	Average (ng/m ³)
PCBs	0.9 - 11.7	2.8
trans-chlordane	0.06 - 0.30	0.16
cis-chlordane	0.04 - 0.22	0.12
trans-nonachlor	0.03 - 0.17	0.09
cis-nonachlor	0.001 - 0.035	0.014
chlordanes*	0.12 - 0.50	0.34
α-HCH	0.01 - 0.29	0.14
β-HCH	0.01 - 0.52	0.16
HCB	0.01 - 0.15	0.04
p,p-DDE	0.003 - 0.010	0.006
PCDDs	0.0014 - 0.037	0.0086
PCDFs	0.0022 - 0.022	0.0088

chlordanes* : chlordane + nonachlor

Table 3.5 CFCs and their ozone-depletion factors

主なフロン類とオゾン破壊能 ¹⁵⁾

物質名	オゾン破壊係数
フロン 11 (CCl ₃ F)	1.0
フロン 12 (CCl ₂ F ₂)	1.0
フロン 113 (CCl ₂ FCClF ₂)	0.8
フロン 114 (CClF ₂ CClF ₂)	1.0
フロン 115 (CClF ₂ CF ₃)	0.6
ハロン 1211 (CF ₂ BrCl)	3.0
ハロン 1301 (CF ₃ Br)	10.0
ハロン 2402 (C ₂ F ₄ Br ₂)	6.0
四塩化炭素 (CCl ₄)	1.06
1,1,1-トリクロロエタン	0.10

Table 3.6 Principal anthropogenic green-house gases and GWP¹⁵⁾

人間活動に伴うおもな温室効果ガスとその温暖化指数

	二酸化炭素	メタン	フロン 11	フロン 12	一酸化二窒素
大気中濃度	ppmv	ppmv	pptv	pptv	ppbv
産業革命以前(1970-1800)	280	0.8	0	0	288
現在(1990)	353	1.72	280	484	310
現在の年変化率	1.8 (0.5%)	0.015 (0.9%)	9.5 (4%)	17 (4%)	0.8 (0.25%)
大気中における寿命 [y]	50 ~ 200	10	65	130	150
1980 ~ 1990 年にかけて の放射強制力の寄与	55%	15%	17%	17%	6%
100 年スケールでみた地球 温暖化指数(GWP*)	1	21	3,500	7,300	290

* global warming potential : 各ガス単位重量あたりの相対的放射強制力の大きさ

注) ppmv : parts per million by volume, ppbv : parts per billion by volume, pptv : parts per trillion by volume

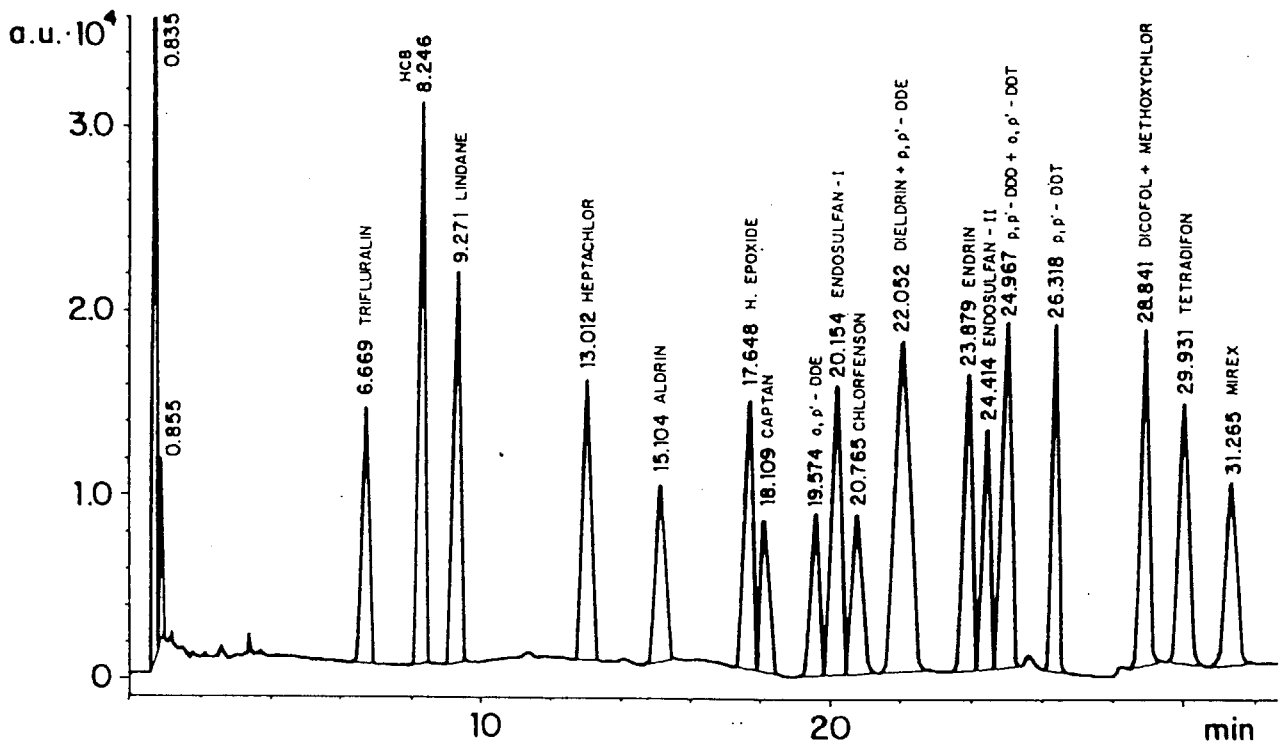


Fig. 3.1 An example of gas chromatogram of organochlorine pesticides²⁹⁾.

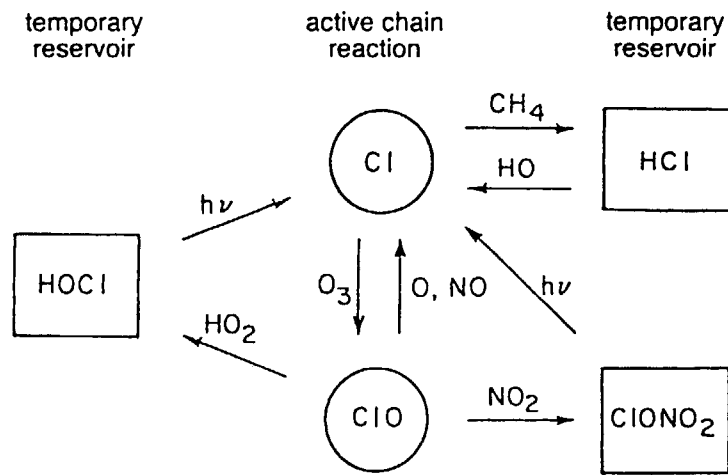


Fig. 3.2 The most important chemical transformations among inorganic chlorine species in the stratosphere except during the polar winter. Ozone depletion occurs only while chlorine is in the forms of Cl and ClO³⁴⁾.

4. 塩素安定同位体に関する研究

水素、炭素、窒素、酸素あるいは硫黄の安定同位体を用いた研究の歴史は比較的長い、塩素の安定同位体を利用した研究は、主に地球科学的研究に関して最近始まったばかりと言える³⁶⁾。このテーマによる最初の研究としては、後で述べる Kaufmann らによる報告例がある³⁷⁾。

塩素はハロゲン元素の一つであるが、ハロゲン元素の中でその安定同位体を利用できるものは塩素および臭素だけである。これらはいずれも二つの安定同位体：³⁵Cl; 75.77%と³⁷Cl; 24.23%、⁷⁹Br; 50.69%と⁸¹Br; 49.31%）を持つ。フッ素 (F) とヨウ素 (I) は一つの安定同位体だけが存在し、アスタチン (At) には安定同位体がない。

$\delta^{37}\text{Cl}$ は、Standard Mean Ocean Chloride (標準平均海洋塩素、SMOC) との比較で表される。SMOC は公式の標準ではないが、海洋中の $\delta^{37}\text{Cl}$ 変動は極めて小さく、測定誤差内ではほぼ一定している。

塩素同位体比測定法には主に二つの方法がある。安定同位体比ガスクロマトグラフ質量分析法 (stable isotope ratio gas chromatographic mass spectrometry: IRMS) および熱イオン化質量分析法 (thermal ionisation mass spectrometry: TIMS) である。IRMS では、測定に通常 CH_3Cl を利用するが、TIMS では CsCl を利用する。これらの測定法については後で詳しく述べる。

4.1 安定同位体比と同位体分別係数の表わし方

わずかな同位体組成の変動をわかりやすく表わすためには同位体組成比そのものより、ある標準試料に対する同位体比の千分率偏差 (‰, パーミル) を用いた方が便利である³⁸⁾。主な軽元素の安定同位体組成を **Table 4.1** に示したが、ここで水素の場合を例にとろう。水素化合物 A の重水素 (D、あるいは ^2H と表記) の同位体比は次式で定義される δ (デルタ値) で表わされる。

$$\delta D = [(R_A/R_S) - 1] \times 1000 \text{ ‰}$$

但し、 R_A , R_S はそれぞれ A と標準試料 S の同位体比 D/H である。同じ表現が他の元素についても用いられる。但し同位体が 3 種以上ある元素では最も存在度の高い同位体が R の分母となる。国際的な比較を可能にするためには R_S としては国際的に認められた共通試料の同位体比が用いられる。**Table 4.2** にそれぞれの元素について一般的に用いられる標準試料をまとめた。**Table 4.1** の同位体組成はこれらの標準試料に対するものである。

また、 $\alpha_{B-A} = R_B/R_A$ を物質 A と B の間の同位体分別係数と呼ぶ。A と B の間に同位体交換平衡が成立している場合には特に同位体交換平衡定数と呼ぶこともある。同位体分別係数は一般に 1 に近い数値をとる。 $\Delta/1000$ を 1 より十分小さい数とすれば、同位体分別係数を、炭素を例として、次のように表わすことができる。

$$\ln \alpha_{B-A} = \ln(1 + \Delta_{B-A}/1000) \cong \Delta_{B-A}/1000$$

また千分率偏差を表す式から

$$\alpha_{B-A} = (1 + \delta^{13}\text{C}_{B-A}/1000)/(1 + \delta^{13}\text{C}_A/1000)$$

であるから、一般に次の近似式が成り立つ。

$$1000 \ln \alpha_{B-A} \cong \Delta_{B-A} \text{ (‰)} \cong \delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_A$$

4.2 安定同位体を用いた研究：硫黄の例

ふつうの化学分析では、大気中の SO_2 も SO_4^{2-} も、どこから来たのかはわからない。ところが硫黄の安定同位体比 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ のずれ ($\delta^{34}\text{S}$) を測るやりかたで、発生源をつきとめることができる³⁵⁾。

火力発電所の煙突から出る SO_2 は、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が $0 \sim +5\text{‰}$ CDT になる (北米東部とイギリスでの実測。CDT は Table 4.2 を参照)。一方、海水に溶けた SO_4^{2-} (植物プランクトンがジメチル硫黄 DMS をつくる原料) の $\delta^{34}\text{S}$ はほぼ $+20\text{‰}$ CDT とずいぶん違う。この性質を利用すれば、大気に含まれる硫黄化合物の起源がたやすくわかる。

一般に、環境試料 (エアロゾル、雨水、表層水) 中の硫黄は、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が $+20\text{‰}$ CDT なら DMS が出発原料、また $0 \sim +5\text{‰}$ CDT なら化石燃料由来だと思ってよい。中間的な値になったら、海から出た硫黄と化石燃料の硫黄が一定の比率で混ざっている。ただし、現状では不確定要素が 2 つある。ひとつは、どんな化石燃料もほぼ同じ $\delta^{34}\text{S}$ 値になるかどうかで、断定するには測定例がやや足りない。そしてもうひとつ、海水中で進む $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{DMS}$ と、大気中で進む $\text{DMS} \rightarrow (\text{SO}_2, \text{SO}_4^{2-})$ という化学変化の途上で $\delta^{34}\text{S}$ 値が一定のままかどうかということだ。当面はどちらも問題なさそうだが、もっとよく調べて確かめる必要がある。

このように、いろいろな場所からの発生量が分かっていなくても、あるいは不確定性の高いモデル計算をしなくても、硫黄の同位体比を測れば、硫黄の発生源が分かる。このような安定同位体を用いた手法は、今後環境研究にますます活用されるだろう。

4.3 塩素安定同位体に関する初期の研究

1919 年に Cavendish 研究所の Aston は Nature 誌に安定同位体に関して短い報告をしている³⁹⁾。当時すでにネオン (Ne) が質量数 20 および 22 の同位体から成ると報告され、元素の「純粋性」について関心を集めていた。Aston は報告の中で、水素、炭素、酸素については他の同位体がない「純粋」な元素であるとしているが、塩素 (および水銀) は複数の同位体から成り立っており、塩素については、塩酸 (HCl) あるいはホスゲン (COCl) の質量比からも示唆されるように、質量数 35 および 37 の同位体から構成されていると述べている。

塩素安定同位体に着目した初期の地球化学的研究として、1923 年に Dorenfeldt は、Bample の Ödegaarden 鉱山で採取されたアパタイト (apatite) 鉱石中の塩素同位体比が、通常塩素同位体対比と異なっているのではないかという観点から同位体分析を行っている⁴⁰⁾。手法は、標準の塩化ナトリウムおよびアパタイト試料から調製した飽和食塩水の「比重、D」を測定するというものだが、 $D(\text{for standard NaCl}) = 1.202867$ 、 $D(\text{from apatite}) = 1.202855$ というデータから、二者の間に差は見られなかったとしている。

1926 年に Harkins は、隕石およびいくつもの地中鉱物中の塩素同位体対比を、海水中のそれと比較して分析している⁴¹⁾。手法は化学操作により各試料から調整した塩化銀の精密重量測定であるが、結果は、apatite、wernerite、sodalite 中の塩素から得られた原子量が 35.45755 ± 0.0002 、隕石からは 35.4580 ± 0.0005 、という値で、有意の差はないとしている。

その後 Hoering らも 1960 年に、ダブルコレクター検出器を持つ質量分析装置を用い、試料中

の塩素を最終的に HCl の化学形で測定する手法により、様々な起源の塩素同位体を測定した⁴²⁾。HCl の形で質量分析を行うことは残留効果 (memory effect) の問題はあがあるが、クラッキングパターンが単純であるという利点がある。彼らは HCl と Cl₂、NH₄Cl と HCl、NaCl と Cl⁻、PtCl₆²⁻ と Cl⁻、などの系における同位体交換反応の同位体分別係数を求め、1.0002 から 1.0038 の値を得ている。さらにいろいろな海域の海水、油井からの塩水、各種無機塩化物、鉱物、そして隕石を含め 100 以上の試料について塩素同位体比を測定したが、すべて ± 1 ‰ 以内の変動しかなかったと報告している。

Nier らは初めて電子衝撃イオン化方式の質量分析装置を用いて、塩素の同位体比測定を行った⁴³⁾。HCl のイオン化により、HCl⁺、HCl²⁺、H⁺、Cl⁻、Cl²⁺、Cl³⁺、Cl⁴⁺、Cl⁵⁺、および Cl⁻ イオンを検出し、そのイオン化エネルギーを求め、³⁵Cl/³⁷Cl 比を 3.07 ± 0.03 、すなわち ³⁵Cl = 75.4%、³⁷Cl = 24.6% という値を得ている。Fig. 4.1 に彼らの得たマススペクトルを示す。その後も塩素同位体比組成についてはいくつかの実験が続いた⁴⁴⁾。

一方 1947 年に Urey はすでに各種安定同位元素に関する熱力学的特性を計算し、その応用分野について議論している⁴⁵⁾。これについては後述する。

1954 年に Langvad はイオン交換クロマトグラフィーにより塩素同位体の分離を試みている⁴⁶⁾。彼らは硝酸形の Amberlite IRA 400 という強塩基性の樹脂を用い、43 m のカラムを通して KCl 溶液中の Cl⁻ イオンを溶出し、保持時間の異なるフラクション中の塩素を塩化メチルの形で質量分析し、塩素ピーク中の各フラクション中の塩素同位体組成の違いを調べた。分離は十分ではなかったが、塩素のフラクションごとに異なる ³⁵Cl/³⁷Cl 比組成を確認した。後に Konstantinov らも塩素化合物 (LiCl、NaCl、HCl 等) の電気泳動により塩素同位体の分離を試みている⁴⁷⁾。

1962 年に Shields らは、熱イオン化質量分析法により同位体測定を行い、今日のデータとほぼ等しい ³⁵Cl = 75.770%、³⁷Cl = 24.229% という値を得ている⁴⁸⁾。

同位体研究の歴史において、1980 年代までに自然界における同位体比の変動を調べた研究では、炭素や硫黄の同位体変動と比べて塩素のそれは驚くほど一定であるというのが通説になっていた。しかしそれまでの分析精度は ± 1 ‰ 程度であったが、後に述べるような測定技術の進歩により Kaufmann らは 1984 年に、分析精度を ± 0.24 ‰ まで高めた手法で様々な海水 (メキシコ湾および太平洋、深さ 600 m まで)、あるいは地下水、温泉水、塩水、堆積塩化物等について塩素同位体比を測定し、初めて自然界におけるその変動を確認した³⁷⁾。海水については場所によらずほぼ一定で、³⁷Cl/³⁵Cl 比として 0.324、 $\delta^{37}\text{C}$ 値の変動として ± 0.12 ‰ ($\sigma = 0.05 \text{ ‰}$) という値を得ており、これを基準値すなわち標準平均海水塩素の同位体比 (SMOC; Standard Mean Ocean Chlorine) としている。その他の試料ではこの SMOC ($\delta^{37}\text{C} = 0$) に対して -1.29 から +0.8 までの変動があることを見出し、塩素同位体比の変化が地球化学的研究に利用できる可能性を示した。

4.4 塩素安定同位体比測定技術 (1): IRMS

塩素同位体比測定法には、近代的な精密測定法としてはすでに述べたように主に二つの方法がある。安定同位体比ガスクロマトグラフ質量分析法 (stable isotope ratio gas chromatographic mass spectrometry: IRMS or GCMS) および熱イオン化質量分析法 (thermal ionisation mass spectrometry:

TIMS) である。以下、主にこれらの測定法の技術的側面とその応用に関して述べる。まず IRMS に関連する研究例から。

同位体比測定の際の塩素の化学形はいくつかの候補が考えられる。HCl、Cl₂、COCl₂、あるいは CH₃Cl などである。この中で残留効果の問題が少ないのが CH₃Cl (塩化メチルまたは塩化メタン) である。塩化物から塩化メチルへの化学変換操作にはいくつかの方法があるが、ジメチルサルフェイトと塩化アンモニウムから作る方法、あるいはヨウ化メチルと塩化銀を反応させる方法などである。Taylor⁴⁹⁾らは正/負イオン質量分析装置を用い、塩化メチルに変換した塩素試料の同位体測定を行っている。電子衝撃によりイオン化した塩化メチルを、+3000 V および -3000 V で加速し、各フラグメントを測定した。得られたフラグメンテーション分布を **Table 4.3** に示すが、彼らは B.G. の低さなど負イオン測定法の利点を論じている。またイオン電流計測の電気回路の改善として、capcitive integration circuit により精度を上げる試みが Willey らによってなされ、塩化メチルの測定で標準偏差 13×10^{-6} すなわち $\pm 0.013 \%$ を得ている⁵⁰⁾。

Long らは 1993 年の論文⁵¹⁾で、化学操作も含めて塩素の精密同位体比測定法を報告している。彼らの報告によれば、化学操作を含めた総合的分析精度は $\leq \pm 0.09 \%$ で、地表付近の様々な試料中の塩素同位体比 ($\delta^{37}\text{Cl}$) の変動は 3.5% であった。以下彼らの述べている方法をやや詳しく述べる。

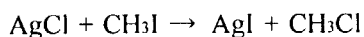
〈塩化メチルの測定〉：質量数 50 と 52 の陽イオンを測定。標準試料の CH₃Cl は一日二回、海水から調製した塩化メチルと比較した。

〈塩素溶液の調製〉：固体試料は粉碎し、水あるいは硝酸などの適当な溶媒で溶解した。精度のよい測定のためには最低 3 mg の Cl が必要である。濃度が $< 3 \text{ mg Cl/L}$ の溶液は加熱して濃縮した。

〈AgCl の調製〉：ビーカー中の Cl 溶液は硝酸を加え pH2 とし、数分煮沸して CO₂ を除去する。これは Ag₂CO₃ の生成を防ぐためである。これに AgNO₃ 溶液を加え、AgCl の沈殿を得る。この時、沈殿の光分解を防ぐためビーカーをアルミフویلで包み、暗所に 2 時間ほど放置する。以下の操作においても、光に当てることは極力避ける。溶液が澄んできたら、AgNO₃ 溶液を数滴たらし、新たな沈殿が生成しないことを確認する。その後、47mm ϕ 、0.45 μm の硝酸セルローズフィルターで吸引ろ過し、希硝酸で (純水ではなく)すすぐ。

〈硫酸の除去〉：油井の塩水のような硫酸イオンを多く含む試料については、沈殿を NH₄OH で溶解し、硝酸バリウムを用いて硫酸バリウム沈殿を除き、塩化銀沈殿の操作を繰り返し行って精製する。最終的に塩化銀を含む溶液は conc.NH₄OH と conc.HCl を用いてイオン強度を高めておくことが、後の操作での収率を高くする。

〈CH₃Cl への変換〉：3-10 mg 程の秤量した AgCl を **Fig. 4.2** に示すような真空ラインの末端に入れ、注入する CH₃I との交換反応により CH₃Cl を得る。CH₃I 溶液は黄色い色をしている場合があるが、これは遊離 I₂ である。この場合、液体窒素を用いた真空蒸留により、約 75% ほど CH₃I を精製して用いる。この CH₃I を、シリコンキャップから注入する。この時、系内は $< 20 \text{ mTorr}$ に排気しておき、試料チューブ部分は液体窒素で冷却しておく。また CH₃I の量は下記の化学反応の約 8 倍当量を注入する。



例えば、10 mg の AgCl には CH₃I を 0.02-0.03 mL 用いる。また注入用シリンジは毎回新しいものを使用する。

CH₃I 部分まで十分液体窒素で冷却し、残留する空気を排気した状態で、T ジョイントの下部 5 cm 辺りをメタン/酸素バーナーで封じる。封じたガラスチューブをまずアニーリングし、アルミフイルで包み、横にしてオープンに入れ、110-125 °C で 2 日間おいて十分反応させる。

〈CH₃Cl と CH₃I の分離〉：試料調製用ガスクロマトグラフにより CH₃Cl と CH₃I を分離する。GC 系を含む真空ラインを Fig. 4.3 に示す。カラムは Porapak Q、80-120 mesh、9 mm φ x 1.5 m。キャリアガスは He。熱伝導度検出器により得られた CH₃Cl の量をモニターする。収率は >99% である。また CH₃Cl 標準ガスも同様の操作で精製して使用する。

〈質量分析〉：CH₃Cl において、C も H も質量数が 2 違う安定同位体は存在しないので、質量数 50 と 52 のイオンはすべて ³⁵Cl/³⁷Cl の違いに由来するものである。したがって、

$$\delta^{52}(\text{in } \text{‰}) = [(52/50)_{\text{sample}} / (52/50)_{\text{reference}} - 1] 10^3$$

であり、

$$\text{CH}_3\text{Cl}_{\text{SMOC}}(\text{in } \text{‰}) = \delta^{52}(\text{sample}) - \delta^{52}(\text{SMOC})$$

である。ただし、SMOC: Standard Mean Ocean Chloride。

質量分析測定に際しては毎日標準ガス、SMOC 試料を測定し、安定性を確認する。試料は最低 5 個を測定して、 $\sigma \leq 0.07 \text{‰}$ であればよしとし、平均値をとって分析値とする。

Long らが得た $\delta^{37}\text{Cl}$ 値のデータを Fig. 4.4 に示す。

〈標準試料について〉：3 つの標準試料を用いた。すなわち、作業標準として質量分析用の CH₃Cl ガス。それに、海水から調製した CH₃Cl ガス。海水中の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は、時代や場所に関わりなく、現在の分析精度/分析誤差の範囲内で一定の値と考えられる。このことは、標準試料を容易に入手できることを意味する。この SMOC の値を $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$ とする。3 つ目として、NIST の国際標準物質として支給されている NaCl(NBS975) 試料である。各研究所が得た $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$ と NBS975 から得た $\delta^{37}\text{Cl}$ とを NIST へ報告することが望ましい。この実験で得られた NBS975 $\delta^{37}\text{Cl}$ は、 $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$ に対して $+0.52 \pm 0.02 \text{‰}$ であった。

正確な同位体比測定のためには、質量分析の精度と共に、実際の試料からの塩素抽出のプロセスも重要である。Musashi らはフッ化水素酸 (HF) を用いて岩石試料から塩素を抽出する新しい手法を試みている⁵²⁾。これは従来のアルカリ融解法⁵³⁾や強酸による溶解に比べ少量の試薬で溶解でき、また HF は酸度が低く反応性が高いのみならず、フッ素の化学的性質が塩素とかなり異なるため、後の分離操作がやりやすいなどの利点がある。HF で岩石試料を溶解した後は、強陰イオン交換樹脂 (Dowex-1) により F と Cl を分離する。その後 Cl を濃縮し、AgCl 沈殿から CH₃I との反応により CH₃Cl に変換し、デュアルインレット方式の IRMS で同位体比を測定する。この手法により得られた分析精度は $\delta^{37}\text{Cl}$ ($\pm 0.12 \text{‰}$, 2σ) であった。

大気中有害物質として注目されている塩素系揮発性有機物 (VOC: Volatile Organic Compounds) 中の炭素および塩素を CO₂ と CH₃Cl の形にして同位体分析試料とする手法を Holt らが報告している⁵⁴⁾。ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、四塩化炭素などの塩素

系 VOC は都市の大気中に一般的に見られる物質であるが、これらは発癌性や突然変異原性のある物質として注目されている。Holt らの方法は、Cl/VOC を CuO と共に 550 °C、2 h 加熱し、CO₂ と CuCl に変換する。さらに同じ反応管で、CO₂ を除いた後、Fig. 4.5 に示すように、CuCl を CH₃I と共に 300 °C、2 h 程加熱し、CH₃Cl を得る方法である。得られた CH₃Cl による δ ³⁷Cl 測定の精度は ± 0.1 ‰であった。また、CH₃Cl を CuCl に変え、再度 CH₃Cl に変換してから測定した δ ³⁷Cl は offset 値として -0.23 ± 0.05 ‰であった。各種 Cl/VOC から得られた δ ³⁷Cl および δ ¹³C を Table 4.4 に示すが、δ ¹³C の変動範囲が 34 ‰なのに対し、δ ³⁷Cl はわずかに 4.5 ‰であった。しかし δ ³⁷Cl 測定の精度が ± 0.1 ‰であり、十分その変動をモニターすることが可能である。特に δ ¹³C のデータと併せて調べることにより VOC の起源推測や環境中での挙動解明に有効な手法であると言えよう。

Jendrzejewski らは溶液系塩素化合物からの塩素および炭素の同位体測定のための CH₃Cl および CO₂ ガス調整法を報告している⁵⁵⁾。1-2 μL の塩素を含む溶液を CuO と共に 620-820 °C で加熱し CO₂ を生成させ、残った CuCl から CH₃Cl に変換し、同位体測定を行う。操作の概要を Fig. 4.6 に示す。この手法により、実際の環境汚染物質を採取して行った同位体分析でも、δ ³⁷Cl で ± 0.08 ‰、δ ¹³C で ± 0.05 ‰の精度であった。特に始めの加熱温度による δ 値の変動を確認し、従来の報告にあった 550 °C では不十分である可能性を指摘している。

4.5 塩素安定同位体比測定技術 (2) : TIMS

熱イオン化質量分析法 (thermal ionisation mass spectrometry: TIMS) に関して、Vengosh らは Cl および Br の直接導入による負イオン/熱イオン化質量分析法 (NTIMS) を試みている⁵⁶⁾。試料を事前の化学操作なしで、直接質量分析装置のイオン源に塗布して同位体比を測定する方法は、精度が ± 2 ‰と IRMS 法に比較して劣るが、試料調製化学操作が不要であることは有利な点である。

近年 (1991 年) TIMS の新しい手法として、Xiao らは黒鉛を塗布したフィラメントから加熱によって生成する M₂Cl⁺イオン (M は Rb、Cs 等のアルカリ金属) を測定して Cl の同位体比を求める方法を提案した⁵⁷⁾。黒鉛の塗布は M₂Cl⁺イオン生成のためのイオン化ポテンシャルを低減する効果を持ち、より低い温度で、MCl の分解を防いで M₂Cl⁺イオンが得られる利点がある。M として他に安定同位体のない Cs (¹³³Cs) を採用し、さらにこの手法を開発し、実試料の測定に応用した。

Xiao らはまず海水から Ba²⁺型の陽イオン交換樹脂で塩素を捕集して、標準 HCl 試料を準備した⁵⁸⁾。PTIMS (Positive-TIMS) の Ta フィラメントには黒鉛スラリー (黒鉛粉末 + 80%エタノール) を塗布した。HCl と CsCO₃ から CsCl を調製するには混合液を中性にする必要があるが、Cs₂Cl⁺イオン放出の最適条件は、pH が 2-5 の時、すなわち Cs : Cl 比が 1 : 2 の時であった。同位体比は m/e が 301 (Cs₂³⁵Cl⁺) と 303 (Cs₂³⁷Cl⁺) のイオン強度比を比較することにより得られる。この手法は、CH₃Cl を用いるガスイオン測定 IRMS より若干精度が劣るものの、従来の TIMS 法に比べて精度ははるかに高く (± 0.34 ‰)、試料調製が IRMS よりはるかに簡便だという利点がある。Xiao らの 1995 年の報告⁵⁹⁾では、PTIMS の測定精度を ± 0.1 ‰ (1 σ) としている。さらに彼らのグループは本法を用いて Qaidam 盆地 (中国) の塩水湖の δ ³⁷Cl 値を測定した^{60, 61)}。その結果

温泉水では平均+2.94 ‰、河川水では+1.35 ‰、油井塩水では-0.38 ‰、塩水湖では-0.63 ‰などの値を得た。また Fig. 4.7 に示すように、塩水湖の pH、Cl 濃度、および密度と $\delta^{37}\text{Cl}$ 値との相関関係を見出し、塩水湖出現の歴史的経過をこれらの関係から論じている⁶¹⁾。

その後 Magenheim らは、 Cs_2Cl^+ の PTIMS 測定法を用いて、塩素濃度の低いケイ酸塩やエアロゾル試料中の $\delta^{37}\text{Cl}$ 測定法を提案している⁶²⁾。試料から加熱抽出あるいは溶解抽出した試料溶液を濃縮し、 SO_4^{2-} や F を除去し、最終的に CsCl の化学形にして PTIMS により測定した。彼らの手法によれば、2 μg の Cl で同位体分析が可能である。

4.6 同位体効果

塩素の原子番号および質量数は比較的小さいので、化学現象における ^{37}Cl と ^{35}Cl 間の同位体効果が期待されるが、研究例はそれほど多くない。その一因は塩素同位体比の精密測定が技術的に困難であったことにあると言えよう。

1954 年に Bartholomew らは t-ブチルクロライド ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) と塩化銀あるいは水酸化ナトリウムとの反応における塩素の同位体効果を調べ、 ^{35}Cl の反応速度は ^{37}Cl より速く、その比は 1.008 (-0.001 ~ +0.002) という値を得ている⁶³⁾。彼らの塩素同位体比測定法は、塩化銀から塩化アンモニウム、塩化水素を経て塩素ガスを生成し、 Cl_2 の形で質量分析する手法である。また Howald は氷酢酸に溶解した無機塩化物と HCl ガスとの間の Cl 交換反応における同位体効果を調べ、氷酢酸中に取り込まれる $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比として: HCl(dissolved), 1.0050 ± 0.0002 ; HgCl_2 , 1.0061 ± 0.0009 ; $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.0039 ± 0.0003 , SrCl_2 , 1.0042 ± 0.0003 ; LiCl , 1.0040 ± 0.0003 , などの値を得ている⁶⁴⁾。

塩化メチル (CH_3Cl) のプロトン遮蔽効果における ^{37}Cl と ^{35}Cl の同位体効果を調べた研究⁶⁵⁾では、 ^1H および ^{13}C 核磁気共鳴における同位体シフトは、基本的に C-Cl および C-H 結合の距離および角度の違いによってもたらされることが分かった。 CH_3Cl 分子の ^{35}Cl を ^{37}Cl で置換したとき、C-Cl 間距離の変化をモデル計算すると -0.00041 nm となる。これらの同位体効果による同位体シフトの実験値は、提案されたモデルによる値とよい一致を示した。

Engenkamp らは IRMS の最新の手法で、海水が蒸発して形成された蒸発残留岩中の塩素同位体分離係数 (α) を調べている⁶⁶⁾。 α は、 $\alpha = -(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{precipitate}} / (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{solution}}$ で定義される分離係数であるが、彼らは NaCl、KCl、および $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とその飽和溶液間での塩素の交換反応における α 値を 22 °C で実験的に求め、NaCl では; $10^3 \ln \alpha (\text{NaCl} - \text{solution}) = +0.26 \pm 0.07$ (1σ) という値を得ている。Fig. 4.8 に示すように、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は塩の沈殿と共に変化(減少)してゆくの、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値を海水の蒸発サイクルの指標として用いることが可能である。ただし Fig. 4.8 が示すように、沈殿の最終段階において $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は不連続に変化するので、この段階では $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の利用は益がないと言える。

4.7 地球科学的研究

地球上に普遍的に存在する塩素の安定同位体を用いた地球化学的研究は早くから考えられたことであったが、硫黄などと異なり塩素は微生物その他が関与する生物代謝サイクルによる化学変化を受けないため、その同位体比の変動が小さく、これまでは地球化学の分野で $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比 (あるいは $\delta^{37}\text{Cl}$ 値) が活用される機会は少なかった。しかし最近の分析技術の進歩により測定精

度が向上し、自然界における $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比変動を観測できることが可能となり、その応用分野も拡大しつつある。

Eggenkamp らは、インドネシア Halmahera の Kau 湾の堆積物中の塩素の $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定し、自然界における塩素拡散係数の同位体効果を求めている⁶⁷⁾。Kau 湾は氷河期まで沿岸陸地にあった淡水湖であったが、氷河期が終わり海面が上昇した結果海水が流入し湾となった歴史が地質学によって解明されている。そこで海盆底の堆積物を、いろいろな深さから採取し、その中の塩素の $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定した。分析法は AgCl 沈殿から CH_3I を用いて CH_3Cl を調製し、IRMS 分析する方法である。彼らは Fig. 4.9 に示すような試料採取の深さによる $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の変動から各同位体の拡散係数を求め、 ^{35}Cl は ^{37}Cl より海底堆積物中を速く拡散し、その拡散係数の比 α ($=D_{35}/D_{37}$) は 1.0023 であると報告している。この値は 1947 年に Madorsky ら⁶⁸⁾によって実験的に求められた値 (1.00207) とよく一致している。

Magenheim らは CsCl を用いた PTIMS (精度 0.25 ‰) 法により海底岩盤地殻中の塩素同位体比を測定し、地表における塩素の起源を推定している⁶⁹⁾。地殻試料中の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値はすべて 0.2-7.5 ‰の範囲で濃縮していた。地球全体として考えると、この塩素の同位体分別の割合から、マントル中に存在していた太古の塩素の約 40%が現在地表 (地殻岩盤等) に存在している計算になるという。

一方 Markl らは、ノルウェイ Lofoten Islands の地殻深部の岩石 (花崗岩) 中の $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定し、塩素の地球化学的起源を論じている⁷⁰⁾。彼らはフッ化水素酸で岩石を溶解して CH_3Cl を調製し、IRMS 法で $\delta^{37}\text{Cl}$ を求める手法 (精度 0.12 ‰) を用いた。その結果地殻試料中からも SMOC とほぼ同じ $\delta^{37}\text{Cl}$ 値 (-0.3 から +0.11 ‰) を得た。彼らは、中/深部の地殻中の塩素は直接マントルから来たものではなく、海水中 (SMOC) と同じ同位体組成の塩素の貯蔵庫であるという仮説を支持している。またその後 Eggenkamp らも岩石 (carbonatite) 中の塩素同位体分析を行い、塩素の起源を論じている⁷¹⁾。彼らの場合は $\delta^{37}\text{Cl}$ 測定と共に $\delta^{18}\text{O}$ および $\delta^{13}\text{C}$ の測定も行っている。彼らの結果でも地殻岩石の $\delta^{37}\text{Cl}$ は SMOC と同程度であり、マントル中のそれ ($\delta^{37}\text{Cl} \approx +4.7$ ‰) よりもかなり低かった。彼らはマグマが地殻を造成した際に塩素の同位体分別が起こったと考えている。

いずれにしても地殻、海水、マントル中⁷²⁾の塩素の起源と循環については、今後さらなる研究の進展が待たれる。

4.8 水文学、地下水への応用

海水は勿論、淡水あるいは地下水にも微量ながら塩素は常に存在する。その塩素の同位体比の変動から、地下水の流れや歴史に関する情報を得ることができる。Desaulniers らはカナダ、オンタリオ州にある第四氷河期の堆積層中の塩素濃度と塩素同位体比分析を行い、地下水の移動を調べた⁷³⁾。この層は最深部に貯まった塩水が地表へと拡散してきた歴史があり、地表から深くなるに連れて塩素濃度が高くなる分布を示す特異な地層である。この拡散につれて塩素同位体比が変化している。すなわち上部の地表に近い層では軽い ^{35}Cl が濃縮され、深部では ^{37}Cl が濃縮している。同位体分析の結果、この地下水の上方への拡散は約 15,000 年かけて行われたことが推定された。これは地質学的研究から得られている第四氷河期に関する知見とも合致する結果で

ある。また、鉱石形成時のマグマに含まれる熱水に由来する鉱石中の残存塩水について塩素同位体比を測定し、その由来を論じた研究もある^{74,76)}。

地下水あるいは海水に含まれる塩素が地盤を通過、移動する時に同位体分別が起きる。この現象を Phillips らは、地盤の粘土層を半透過膜として考え、塩素（および水素、酸素）の分別を理論的および実験的に考察した⁷⁷⁾。特に塩素の場合は単なる「拡散」ではなく、Cl⁻の「イオンろ過 (ion filtration)」現象として捕らえている。イオンの動きやすさ (mobility) は電荷/質量（水溶液の場合は平均的水和物全体としての質量を考える）比と水和物の大きさに依存する。すなわち ion mobility は水和物の質量比の逆数の平方根に比例する。彼らは、Fig. 4.10 に示すように、フィールド実験データとモデル計算によって得られた理論値を比較し、よい一致を得ている。

Ransom らは太平洋および大西洋の海底岩盤中地下水について $\delta^{37}\text{Cl}$ を求め、 -8‰ までの比較的大きな変動を観測した⁷⁸⁾。彼らはその結果に基づいて地殻とマントル間の塩素（および同伴する水や二酸化炭素）の循環について考察している。

また Xiao らは Cs₂Cl⁺ の PTIMS 法を用いて、主に中国内の塩水湖 28 箇所についてその pH、比重、塩素濃度、および ³⁷Cl/³⁵Cl 比を測定し、主に中国内で採取された含塩鉱物 29 試料の ³⁷Cl/³⁵Cl 比と比較した⁷⁹⁾。平均値に後者の同位体比が重く、塩水が蒸発して含塩鉱物が形成された歴史を示していると考えられた。

地下水の自然現象のみならず、人工的塩素化合物による地下水汚染とその浄化作用の状況を塩素同位体分析によってモニターすることも可能である。Sturchio らは化学工場敷地において土壌および地下水が CAH (chlorinated aliphatic hydrocarbons; 脂肪族炭化水素の塩化物) によって汚染された場所を選定し、その近辺の地下水中の各種含有物/イオンその他 pH などの分析と共に塩素について $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定した⁸⁰⁾。CAH には四塩化エテン、三塩化エテン、四塩化炭素、三塩化エタン等があり、これらはしばしば化学工場などによる環境汚染物質として問題となる化学物質である。彼らは特に三塩化エテン (trichloroethene; TCE) と無機塩素の濃度と塩素同位体比の変化に注目し (Fig. 4.11 参照)、CAH の分解は微生物等によって粘土質不透過層上部において進行し、その下の帯水層ではほとんど分解が進まないことを示唆している。このような人為起源の塩素化合物の挙動に関して塩素安定同位体分析の手法を利用する研究は今後一層広く展開されるものと考えられる。

4.9 熱力学、その他

安定同位体 (SI) が発見され研究が始まった初期 (1947 年)、Urey は H、Li、B、Cl、Br、I 等の各種安定同位元素に関してその同位体交換反応等の熱力学的特性を計算し、当時得られていた実験値と比較し議論している⁴⁵⁾。彼は同位体効果によって起こり得る自然界での原子量の変動を予測し、塩素の場合は 0.031 という比較的大きな値を示した。さらに安定同位体比の変動値を調べることにより、地球科学的時間スケールにおける気温その他の温度条件に関する情報を得られる可能性を示唆した。

近年 (1991 年)、Tanaka らはフロン等の人工塩素化合物中の塩素同位体比を測定し、それら環境汚染物質の起源推定の可能性を論じている⁸¹⁾。彼らは塩化メチル、二塩化エタン、四塩化炭素、フレオン-12、トリクロロエチレン、クロルダン等の塩素化合物の $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定し、 -6.82 か

ら+2.61 という大きな変動を見出した。これらは温室効果ガスあるいは成層圏に上ってオゾン層破壊の原因となる物質であるが、自然界におけるこれらの化学物質あるいはその分解生成物の塩素同位体比を測定することにより、その起源を推定することが可能である。

一方 Price らは塩素同位体の医学への応用として、 ^{37}Cl と ^{35}Cl の NMR 分析によりヒト血清アルブミン (HSA) に対する塩素イオンの結合特性を調べている⁸²⁾。彼らは HSA 上の塩素結合場所として strong site と weak site が存在するモデルに基づき、その結合機構、結合エンタルピー等を求めている。

また van Warmerdam らは様々な有機塩素化合物溶液について塩素および炭素同位体分析を行い、それらの化学物質による環境汚染の起源同定と汚染経路の特定の可能性を調べた⁸³⁾。有機塩素化合物として用いたのは perchloroethylene (PCE)、trichloroethylene (TCE) および 1,1,1-trichloroethane (TCA) で、これらは四社の化学薬品会社から提供されたものである。彼らはまず有機塩素化合物を Parr 1901 Oxygen Bomb による燃焼法 (ASTM method D808-91) で塩素を分解捕集し、最終的に CH_3Cl の形で IRMS 法により $\delta^{37}\text{Cl}$ を測定し、併せて CO_2 の形で $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。この二つのファクターから、Fig. 4.12 に示すように、各塩素化合物およびその製造元によって大きな δ 値の変動と特徴的な $\delta^{37}\text{Cl}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ の相関関係を得た。このような、特に ^{37}Cl と ^{13}C の二種類の同位体比を分析することにより、塩素系環境汚染物質の汚染源、汚染経路をより詳しく追跡することが可能であることが示された。

Table 4.1 Isotopic ratios of some important light elements³⁸⁾

地球化学的に重要な主な軽元素の同位体組成

H		C		N		O		S	
¹ H	99.9844 %	¹² C	98.89 %	¹⁴ N	99.64 %	¹⁶ O	99.763 %	³² S	95.02 %
² H	0.0156	¹³ C	1.11	¹⁵ N	0.36	¹⁷ O	0.07351	³³ S	0.75
						¹⁸ O	0.1995	³⁴ S	4.21
								³⁶ S	0.02

(塩素に関しては Table 2.2 参照)

Table 4.2 International Standards for stable-isotope geochemistry

安定同位体地球化学のための国際標準試料

元素 (記号)	標準試料	備考
H (δ ² H*)	SMOW	標準平均海水 (Standard Mean Ocean Water)
C (δ ¹³ C)	PDB	米国南カロライナ州ピーディー層産箭石化石 (CaCO ₃)
N (δ ¹⁵ N)	大気窒素	大気を精製して得た N ₂ (Ar を含む)
O (δ ¹⁸ O)	SMOW, PDB	上述参照
S (δ ³⁴ S)	CDT	Canon Diablo 隕鉄中のトロイライト (FeS)
Cl (δ ³⁷ Cl)	SMOC	標準平均海水塩素 (Standard Mean Ocean Chlorine)

(* δ D と書くこともある)

Table 4.3 Mass scan of methyl chloride reference sample⁴⁹⁾

m/e	Positive ions		Negative ions	
	Relative intensity	Major species	Relative intensity	Major species
35	2.8	³⁵ Cl	100.0	³⁵ Cl
36	1.2	H ³⁵ Cl	—	
37	1.0	³⁷ Cl	32.4	³⁷ Cl
38	0.4	H ³⁷ Cl	—	
47	7.7	C ³⁵ Cl	0.25	C ³⁵ Cl
48	3.2	CH ³⁵ Cl	0.20	CH ³⁵ Cl
49	9.6	CH ₂ ³⁵ Cl + C ³⁷ Cl	0.50	CH ₂ ³⁵ Cl + C ³⁷ Cl
50	100.0	CH ₃ ³⁵ Cl + CH ³⁷ Cl	0.10	CH ³⁷ Cl
51	3.4	¹³ CH ₃ ³⁵ Cl + CH ₂ ³⁷ Cl	0.14	CH ₂ ³⁷ Cl
52	31.4	CH ₃ ³⁷ Cl	—	
53	0.5	¹³ CH ₃ ³⁷ Cl	—	

Table 4.4 Yields and isotopic data for duplicate analyses of various chlorinated compounds ⁵⁴⁾

Compd.	CO ₂ ^{*1}		CH ₃ Cl	
	yield (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	yield (%) ^{*2}	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)
CH ₃ Cl	99	-58.77	93	-0.25
	98	-58.03	91	-0.26
CH ₂ Cl ₂	nm	-34.17	91	+1.56
	nm	-34.21	91	+1.55
CHCl ₃	nm	-43.25	90	-1.51
	nm	-43.17	89	-1.53
CCl ₄	100	-47.18	91	-0.02
	100	-47.25	92	-0.01
C ₂ H ₂ Cl ₂	nm	-27.34	88	+0.35
	nm	-27.37	88	+0.51
C ₂ HCl ₃	nm	-27.17	91	-1.32
	nm	-27.19	88	-1.51
C ₂ Cl ₄	nm	-24.06	89	+0.49
	nm	-24.09	88	+0.56
C ₂ H ₃ Cl ₃ ^{*3}	nm	-25.49	80	-2.86
	nm	-25.58	79	-2.87
CuCl	na	na	99	+2.13
	na	na	98	+2.10
CuCl ₂ ·H ₂ O	na	na	95	+0.44
	na	na	97	+0.40

*1: nm; not measured, na; not applicable. *2: Uncorrected Cl yield. *3: solvent grade, containing 5% "preservative".

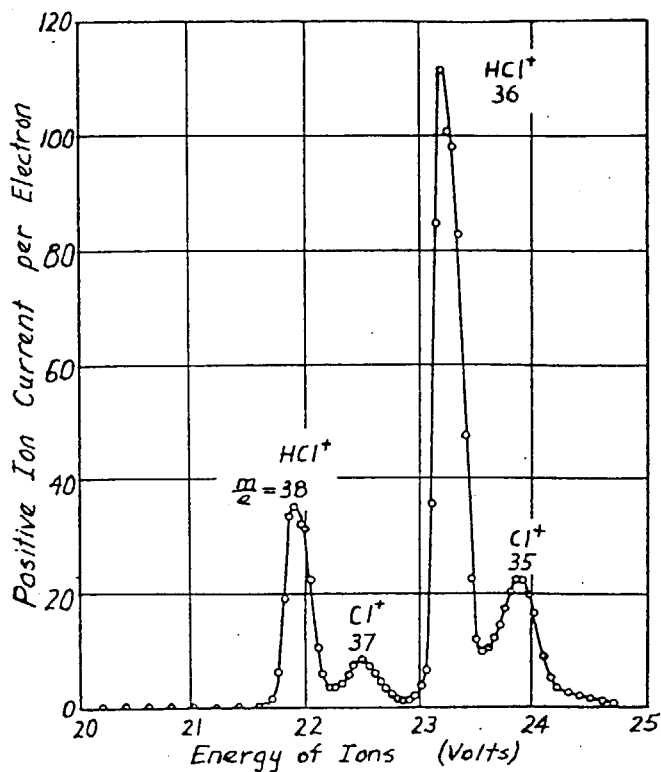


Fig. 4.1 Typical mass spectrum found in the region of HCl^+ . Accelerating voltage applied to electrons was 100 V, and magnetic field was 1175 gauss.⁴³⁾

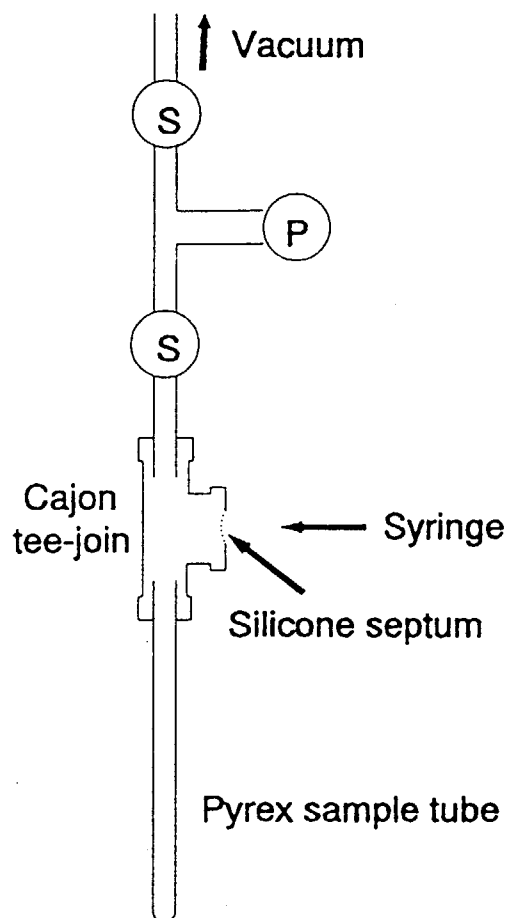


Fig. 4.2 Vacuum line for the preparation of CH_3Cl .⁵¹⁾ S = stopcock, P = pressure gauge.

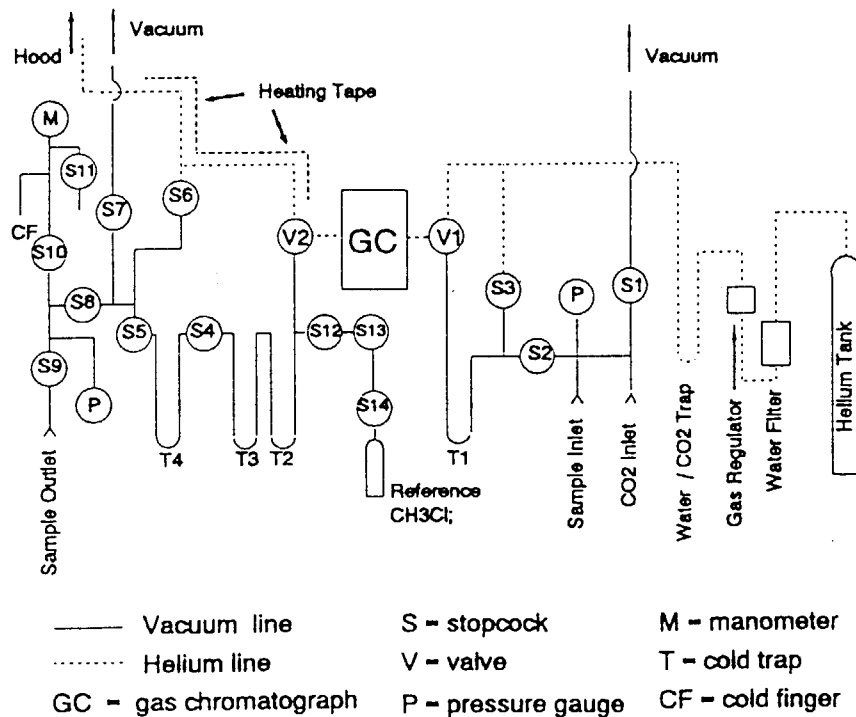


Fig. 4.3 Vacuum line for the purification of CH_3Cl .⁵¹⁾

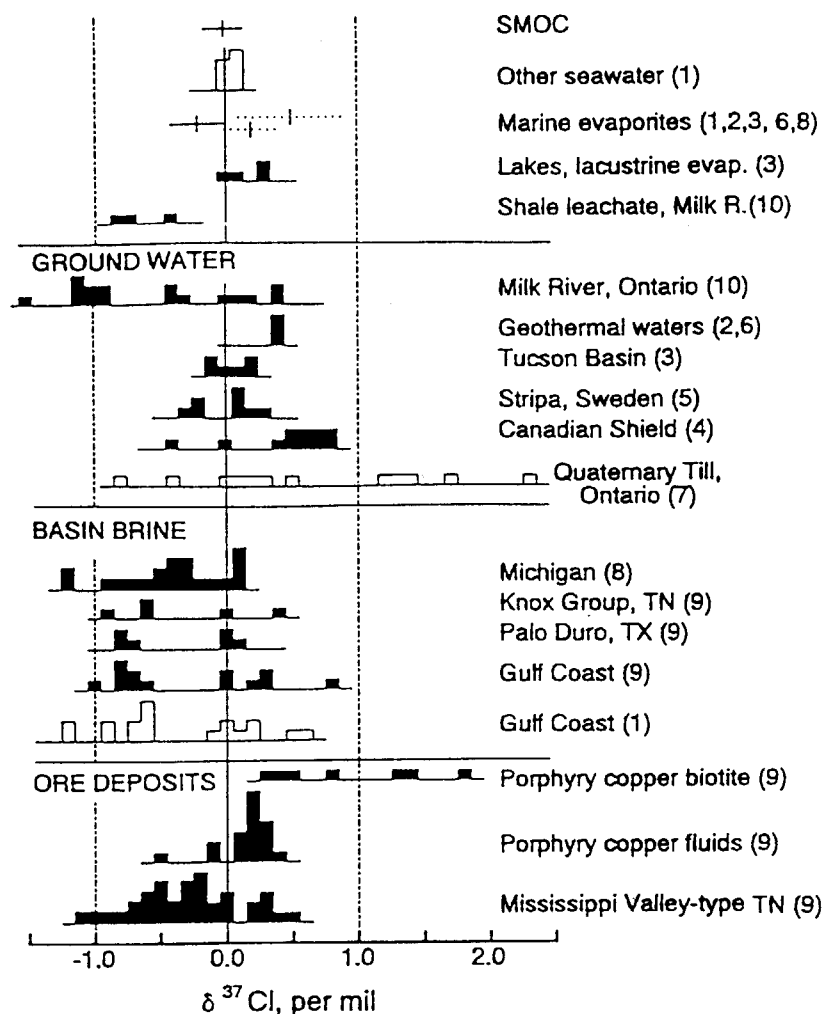


Fig. 4.4 Ranges of $\delta^{37}\text{Cl}$ in natural samples studied.⁵¹⁾ Data are presented as histograms or as mean $\pm 2\sigma$, where data are more numerous. For solid histograms and bars, precision = $\pm 0.09\text{‰}$ (1σ) or better. For others, precision = $0.12\text{--}0.24\text{‰}$ (1σ). Numbers in parentheses indicate references.

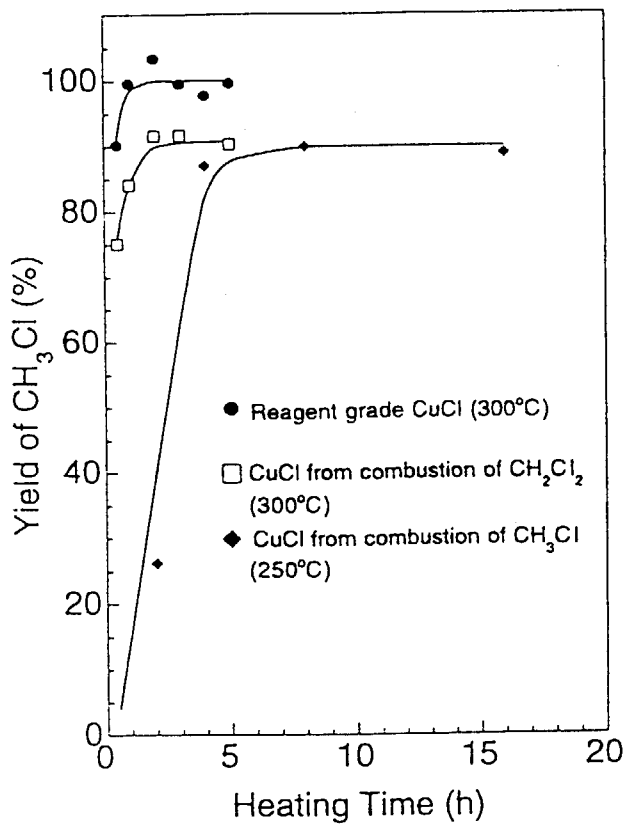


Fig. 4.5 Yield of CH₃Cl vs heating time for the reaction: CuCl + CH₃I → CuI + CH₃Cl. ⁵⁴⁾

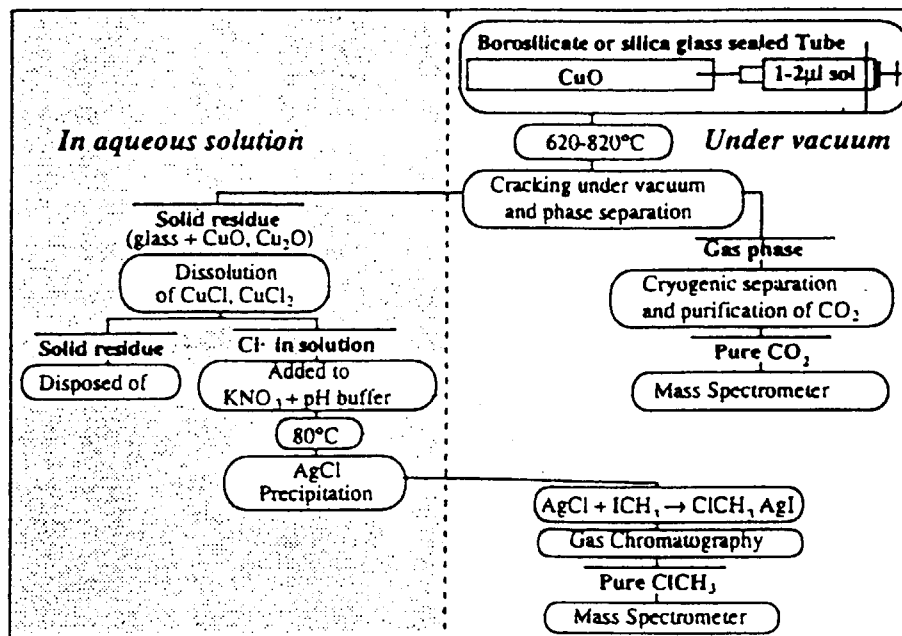


Fig. 4.6 Diagrammatic summary of the procedure for stable isotopic analysis of chlorine and carbon from chlorinated solvent samples.⁵⁵⁾ after infection of the sample, the products of the combustion at 620-820 °C are treated first under vacuum (white domain) and subsequently in aqueous solution (gray-shaded area).

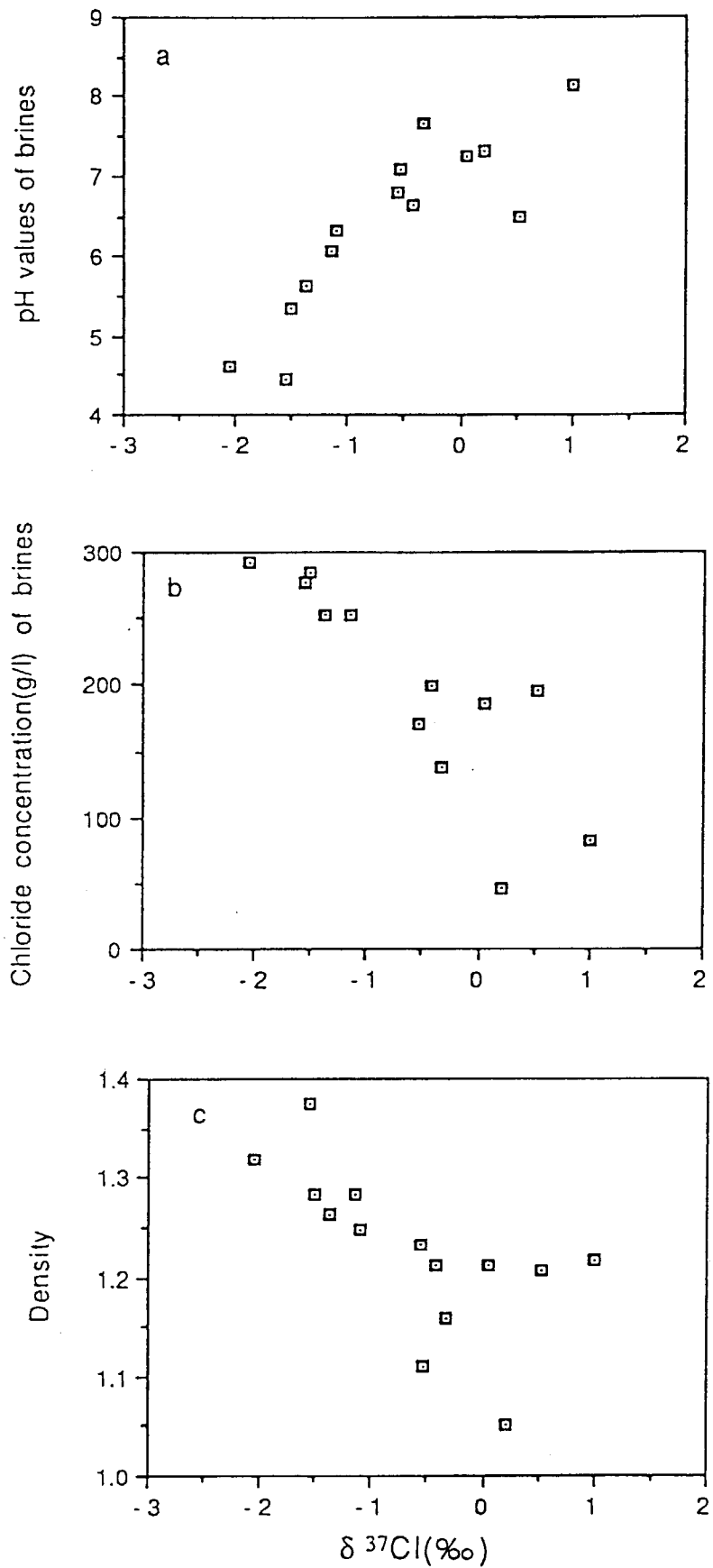


Fig. 4.7 Variation of $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) with: (a) pH; (b) chloride concentration; and (c) density of brines.⁶¹⁾

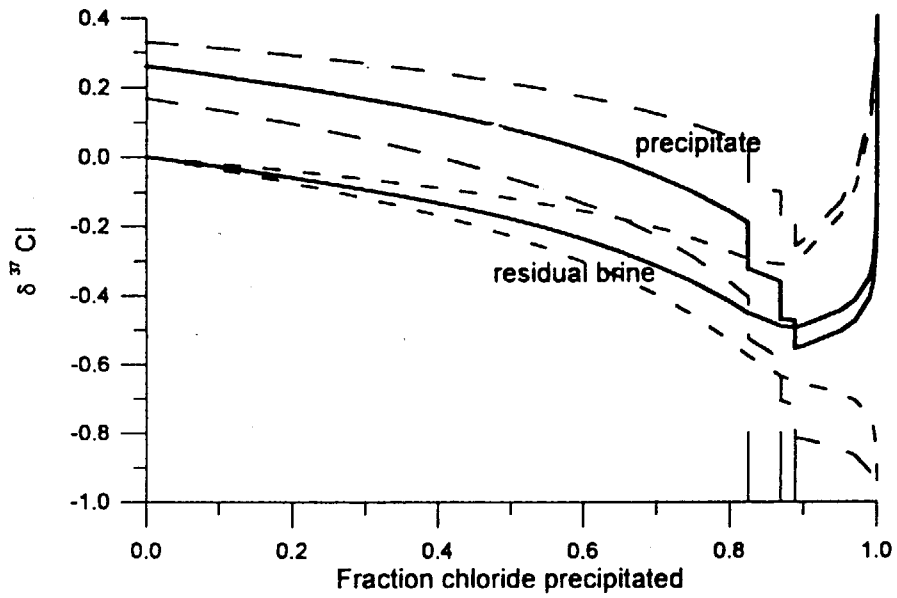


Fig. 4.8 Calculated $\delta^{37}\text{Cl}$ values of the precipitate and the remaining brine.⁶⁶⁾ The bold lines indicate the average values. The area between the short-dashed lines indicates the error for the residual brines and the area between the long-dashed lines indicates the error for the precipitates. Note the discontinuities in the curves for the precipitates.

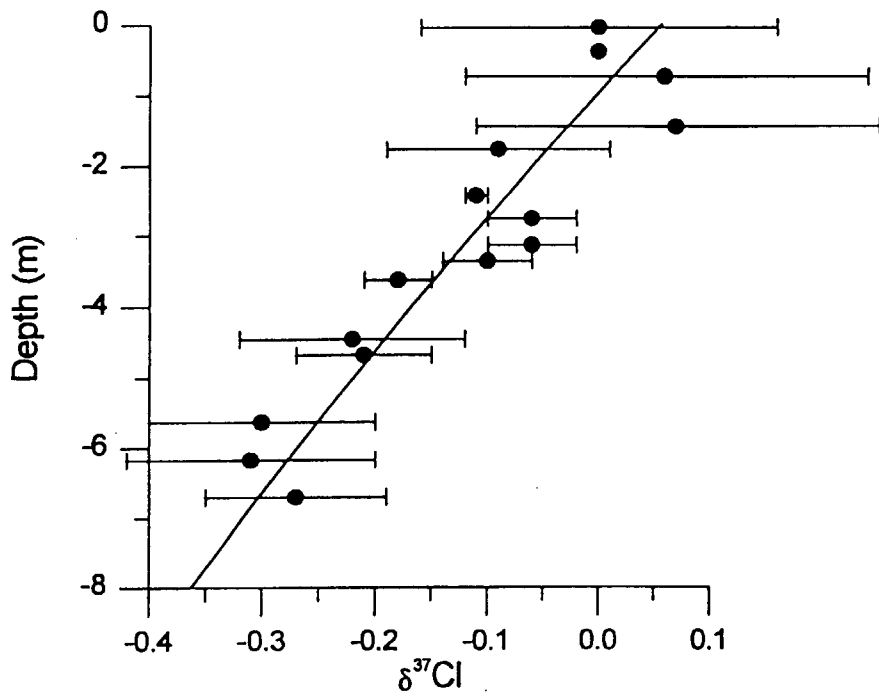


Fig. 4.9 Best-fit diffusion line for core K11 of Kau Bay, Indonesia, for the calculation of diffusion coefficient ratio.⁶⁷⁾

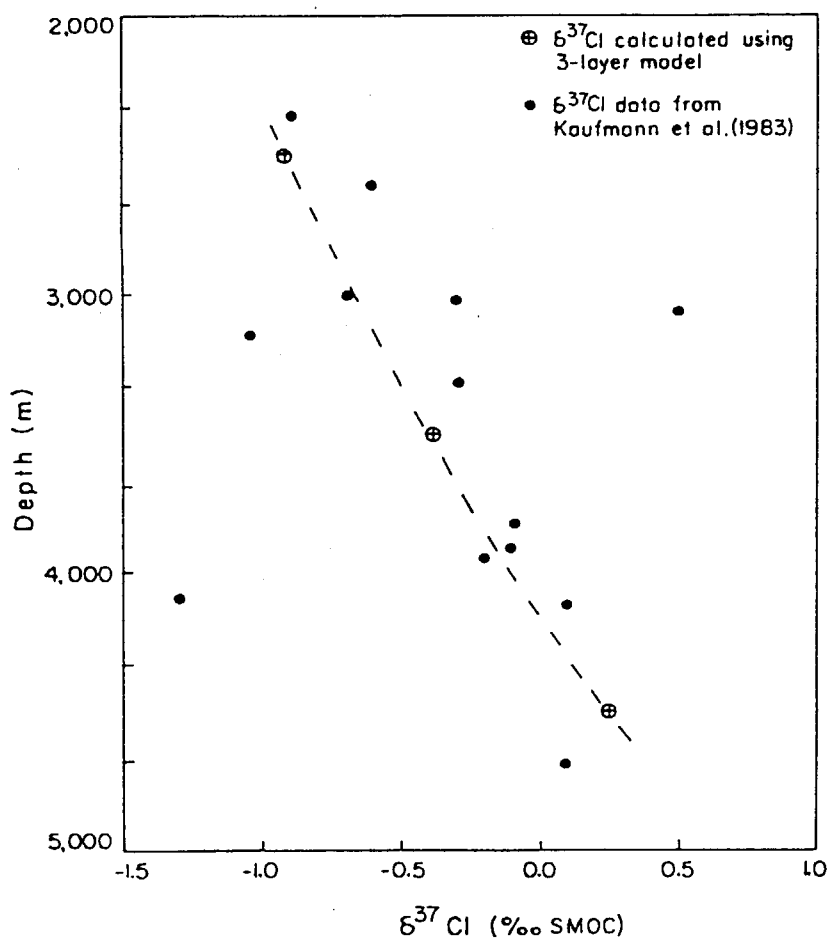


Fig. 4.10 A comparison of calculated $\delta^{37}\text{Cl}$ as a function of depth⁷⁷⁾ with data obtained by Kaufmann et al.³⁷⁾

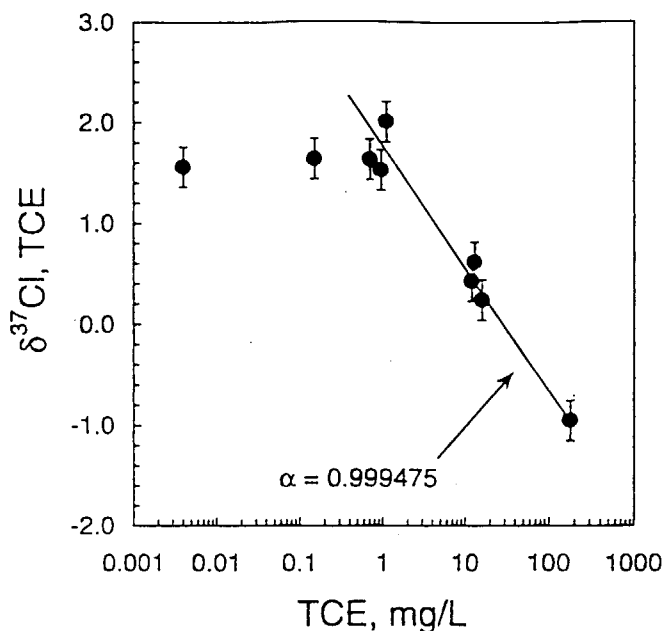


Fig. 4.11 Diagram showing $\delta^{37}\text{Cl}$ value of TCE (‰) vs TCE concentration (mg/L) in water samples.⁸⁰⁾ Solid line is exponential best-fit yielding $\alpha = 0.999475$.

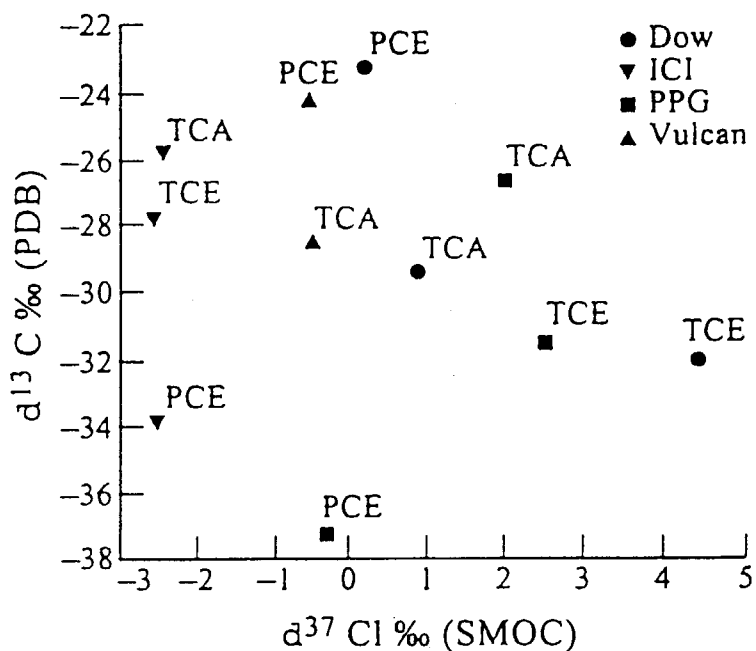


Fig. 4.12 $\delta^{37}\text{Cl}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ of PCE, TCE and TCA from 4 different manufacturers.⁸³⁾ The solvent type is noted beside the isotopic field: Dow; Dow Chemical Company, ICI; ICI Chemicals and Polymers Group, PPG; PPG Industries, Vulcan; Vulcan Chemicals.

5. 塩素放射性同位体に関する研究

放射性の塩素同位体は **Table 2.2** に示すように、半減期が約 30 万年の ^{36}Cl 、半減期 37 分の ^{38}Cl を始め、極短半減期のものも含めれば 8 つ以上の塩素ラジオアイソトープ (RI) が存在する。中でも特に応用研究の対象となる ^{36}Cl は、宇宙線による ^{40}Ar の核破砕などで生成し、原子数比として塩素全体の 10^{-15} オーダーという超極微量レベルで自然界に遍く存在している。この天然の ^{36}Cl の存在量は液体シンチレーション計数装置など通常の放射能測定法による検出限界をはるかに超えており、以下に述べる加速器質量分析装置などの特殊な方法でなければ測定できない。

放射性塩素同位体を大別すると、自然起源 (宇宙線起源) のものと、人為的に製造されたもの (基礎的核物理研究に関わるもの、原子力発電に関連するもの、および核爆弾に起源を有するもの) に分けられる。

以下、放射性塩素に関する研究をその内容によって：①測定技術、②核実験、③原子力発電/原子力廃棄物、④宇宙線起源、⑤年代測定、⑥水文学、⑦医学/放射性医薬品/標識、および⑧その他、の分野に分けて研究例を述べる。

5.1 ^{36}Cl 測定技術に関連する研究

カナダの Chalk River 研究所では、1982 年から運転をはじめたにタンデム加速器型超伝導サイクロトロン (TASCC: Tandem Accelerator Superconducting Cyclotron) を用いた加速器質量分析器 (AMS: Accelerator Mass Spectrometer) により、 ^{36}Cl の測定を開始している¹⁶⁾。Fig. 5.1 にその構成図を示してあるが、この TASCC-AMS システムには、自動データ処理および加速条件制御装置、Bragg 型検出器、ガス充填型ビームライン磁石による妨害イオン ^{36}S の低減機構などを備えている。この装置により、 ^{36}S バックグラウンドを十分下げることができたが、測定効率の低減、メモリー効果などの問題点も指摘している。その後同研究所ではシステムの機能向上を図り⁸⁴⁾、実試料測定における B.G.の低減、多試料測定用の自動化、精度の向上等を実現している。同システムの運転パラメータと性能を **Table 5.1** と **5.2** に示す。

Rochester 大学 (アメリカ) でも従来から ^{14}C 測定などに利用していた AMS を最近では特に ^{36}Cl の測定に適用している⁸⁵⁾。 ^{36}S の影響を避けるため gas-filled magnet isobar separator を付設し、 ^{36}Cl による年代測定、水文学、宇宙化学、核廃棄物の環境問題あるいは材料科学などへの適用を図っている。原研では ^{14}C 測定のためのタンデム AMS を整備し、さらに ^{129}I の測定も可能なように改造を図っているが、今のところ ^{36}Cl 測定を目指した改造の予定はない⁸⁶⁾。

Australian 国立大学 (オーストラリア) では、Rochester 大学と同タイプの AMS を改良して ^{36}Cl の測定に利用している⁸⁷⁾。Fig. 5.2 に示すように、 ^{36}S と ^{36}Cl の分離を実現し、環境中の土壌や湖水中の ^{36}Cl 測定に適用した研究を行っている。

また ANSTO (オーストラリア) の Bird らは、AMS による多数 (>700 試料) の ^{36}Cl 測定の経験に基づき ^{36}Cl の環境汚染問題を検討した⁸⁸⁾。その汚染源として、1950-1960 年代の核実験によりその年代の氷や土壌が 2 桁程度高い ^{36}Cl 濃度を持つケース、原子炉における空気中 ^{35}Cl の (n, γ) 反応による汚染、ウラン鉱床中の ^{36}Cl による汚染、ブランク試料あるいは標準試料の保管

中の汚染（原因不明）、イオン源のクロストークによる汚染、などを上げ、対策を検討した。

Zürich（スイス）の PSI/ETH AMS 施設では、 ^{36}Cl 測定用に AMS を改良し、48 MeV のビームエネルギーで 10^{-15} 以下のバックグラウンドレベルを実現し、一日に 50 試料以上の測定が可能である⁸⁹⁾。AgCl 再沈殿法による塩素試料の化学調製法を採用し、測定精度は、 10^{-15} レベル ^{36}Cl の試料（4 mg Cl）の 30 分測定で 5%、システムエラーは 1% と見積もっている。当装置はグリーンランドの Summit 山の氷柱の分析などに適用され、宇宙線による ^{36}Cl 生成の変動の観測などに適用されている。

一方 Purser は、小型のタンデム加速器を用いた ^{36}Cl の測定法を提案している⁹⁰⁾。一般に ^{36}S の妨害を避けるには、まず化学分離操作で ^{36}S を除去し、イオンを 30 MeV 以上に加速し、高分解能イオン検出器で測定する必要があるが、この方式では 4^+ イオンを 15 MeV に加速し、さらに 7^+ まで電荷を増やし、-3 MeV に保ったイオン検出器へ最終的に目的イオンを 21 MeV まで加速して測定する方法をとっている。この方式により、 ^{36}S の低減率が約 1000 を達成し、 10^{-14} レベルの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 試料を約 5/min の計数率で測定可能であった。しかしまだ 10^{-15} レベルの水文学等の環境試料への適用は難しいとしている。

5.2 ^{38}Cl 測定技術に関連する研究

Tamai らは β^-, γ 放出核種である ^{38}Cl を用いた実験における回収率、比放射能の測定のためのラジオ・イオンクロマトグラフィーの手法を開発した⁹¹⁾。分離カラムには TSK-gel IC-Anion-SW 樹脂を詰めた 4.6 mm ϕ 、50 mm のカラムを用い、pH 6.1 の 10% アセトニトリル / 10 mM 安息香酸カリウムの容離液で各種塩素イオン (Cl^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^-) を分離し電気伝導度検出器で検出した。そのすぐ後に設置された NaI(Tl) 放射能検出器で ^{38}Cl からの γ 線を検出し、 ^{38}Cl の化学形と照射条件との比較を行っている。その結果、KCl、 KClO_3 、 KClO_4 の中性子照射により生成する ^{38}Cl のほとんどは Cl^- の化学形で存在することなどが判明した。

5.3 核実験に関連する研究

Ogard らは Nevada（アメリカ）の地下核実験場付近の地下水中のトリチウム (^3H) および ^{36}Cl を、LSC および AMS の手法で測定し、陰イオンの $^{36}\text{Cl}^-$ が中性あるいは陽イオンの $^3\text{H}^+$ よりも早く拡散するという anion exclusion 現象を確認した⁹²⁾。得られた結果を基にして、従来のモデルを修正した核廃棄物の地中拡散モデルを検討している。

一方 Phillips らは New Mexico（アメリカ）の砂漠における水分と蒸気の移動を、核実験由来の ^{36}Cl と ^3H のスパイク（Fig. 5.3 参照）をトレーサ RI と見なして AMS および LSC 法により調べた⁹³⁾。Anion exclusion 現象として知られる予想に反し、 ^{36}Cl は T よりも地表近くに分布していた。これは砂漠特有の乾燥した条件と、特異な地中の温度分布、大きな温度変動などによるものと推測している。

Synal らは、Dye-3 サイトと呼ばれる ($65^\circ 11' \text{N}$, $43^\circ 50' \text{W}$) の地点の氷原の氷柱に含まれる ^{36}Cl を 1945 年から 1985 年の氷について AMS により詳しく分析し（Fig. 5.4 参照）、核実験により生成した ^{36}Cl が宇宙線起源のそれより約 3 桁程度多いこと、成層圏に拡散した ^{36}Cl の平均滞留時間が 2 ± 0.3 年であること、また ^{36}Cl の自然環境におけるトレーサとしての利用価値などについて

て論じている⁹⁴⁾。

大気中での核実験が中止された後 30 年以上、十分時間が経った時の環境中の残留核実験由来 ^{36}Cl の分布を詳しく調べた Cornett らは⁹⁵⁾、 ^{36}Cl が植物や微生物、有機物等の biosphere に有意の濃度で残留していることを検証した。彼らは Fig. 5.5 に示すような塩素移行挙動モデルを示し、核廃棄物の処理処分や水文学への適用の際に、このような biosphere による移行速度の低減化を考慮する必要性を指摘している。

また DeWayne Cecil らは、アメリカ中緯度地域の氷河から採取した氷柱の各位置の年代を ^3H であらかじめ特定し、その部分の ^{36}Cl 濃度を AMS で分析し、北米地域における核実験由来の ^{36}Cl の降下状況を推定している⁹⁶⁾。

Kato らは、広島県の爆心地にあった墓石中の ^{36}Cl を Munich 工科大学の AMS を用いて分析することにより、広島原爆の地上付近での熱中性子束を再評価した⁹⁷⁾。その結果、Fig. 5.6 に示すように、それまで Pace などによって理論的に評価されてきた熱中性子束分布とは異なる実験結果を得、放射線防護のための基礎データを見直す必要を喚起した。

Cornett らは現代および化石として残る動物（人間を含む）の骨と歯に含まれる ^{36}Cl および ^{129}I の AMS 分析を行った⁹⁸⁾。まず骨／歯からの塩素とヨウ素の抽出法を検討し、AMS 分析に十分な量を回収した。AMS 分析の結果、Fig. 5.7 に示すように、現代動物の骨／歯中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は、化石中のそれと異なる分布を示し、核実験由来の ^{36}Cl への曝露の影響が動物体内の骨／歯に残っていることを示し、また古代の動物化石の年代測定の可能性を指摘している。

5.4 原子力発電／原子力廃棄物に関連する研究

原子力発電に関連して生成する ^{36}Cl は、基本的に ^{35}Cl の中性子捕獲反応によって生成するものであるが、一般に塩素は核燃料の構成元素ではなく不純物として存在するものであり、また ^{36}Cl が純 β 核種であることから、これまで廃棄物処理処分の観点からは ^{129}I や ^{14}C ほど重要視されてこなかった。Sheppard らは使用済み燃料中で生成した ^{36}Cl の存在を確認し、その環境に対する影響を評価している⁹⁹⁾。彼らは、環境中に放出された場合の ^{36}Cl の人間に対する毒性は比較的に低く、 ^{129}I の 20 分の 1 程度と見積もっている。ただし植物への移行は ^{129}I より ^{36}Cl の方がはるかに速く、 ^{36}Cl の生物系への影響は注意深く考慮すべきであるとしている。

イギリスの Parry らは、核廃棄物処分の観点から、揮発性物質としての ^{129}I と ^{36}Cl の挙動を把握するため、原子炉構成材料特にステンレススチールあるいは Magnox 合金中の塩素の放射化学分析および化学分離／抽出による分析法を検討し、照射後汚染のない手法で 1 mg,Cl/kg,Bulk 以下の検出感度を得ている¹⁰⁰⁾。

原子炉の構成材料であるコンクリート中に生成する ^{36}Cl および ^{129}I の分析法も検討されている。Ashton らは、Fig. 5.8 に示すような装置でコンクリートから塩素とヨウ素を抽出し、塩素については 95-100%の回収率でコンクリート中の ^{36}Cl を分析した¹⁰¹⁾。原子炉遮蔽体に使用されていたコンクリートの実試料では、1-2 Bq $^{36}\text{Cl}/\text{g}$ の結果を得ている。また伊藤はコンクリートと WO_3 を 2 : 1 に混合し 900 °C で酸素を流しながら揮発してくる塩素を 6 mM Na_2CO_3 中に捕集し、乾燥・再溶解後、LSC で放射能測定を行い、原子炉材料コンクリート中に含まれる ^{36}C を定量している¹⁰²⁾。

核廃棄物由来放射能による環境汚染、特に ^{36}C の植物への移行と、それを食する動物/人間の ^{36}C 摂取量を評価するため、Sheppard らは各種野生植物および農作物中に含まれる塩素含有率を定量した¹⁰³⁾。その結果の一部を **Table 5.3** に示すが、各植物の塩素濃度の土壌中塩素濃度との比 (CR 値) が大きく異なるので、RI 環境汚染の際に特定の植物を好んで食べる動物あるいは地域住民に対する ^{36}C の曝露が大きく異なる可能性を指摘している。

5.5 宇宙線起源放射性塩素に関連する研究

宇宙線によって大気中で生成する ^{36}Cl は、高エネルギー宇宙線による ^{40}Ar の核破砕 (spallation) 反応、および低エネルギー中性子線による $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ 反応に由来するされている。その割合は、後者が前者の 1/3 程度と見積もられている。Jiang らは $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ 反応の励起関数を **Fig. 5.9** のように計算している¹⁰⁴⁾。すなわち、このパスによる ^{36}Cl の生成は、中性子エネルギーが 5-10 MeV の時に 600 mb ほどの大きな断面積をもつ。

Elmore らはグリーンランドの中の ^{36}Cl および ^{10}Be ($T_{1/2} = 1.6 \times 10^6$ y) を AMS で測定し、地球に降り注ぐ宇宙線の変動を調べようとした¹⁰⁵⁾。しかし、1700AD 頃の Maunder 黒点異常 (Maunder sunspot minimum) に対応する増加は観測されたものの、周期的変動は確認できなかった。太陽活動は 11 年周期で変動すると言われが、Priller らも、この影響をドイツの Rheingau 地方に保存されている古いワインに含まれる ^{36}Cl を分析することにより観察できるのではないかと考え、特に核実験以前のワインに注目し、ワインの製造年と ^{36}Cl 含量の関係を調べた (**Fig. 5.10**)¹⁰⁶⁾。得られたデータからは、核実験由来のピークは明らかに見られたものの、黒点の数を指標とした太陽活動の変動周期とワイン中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比との明瞭な相関関係は見られなかった。

^{36}C はまた、特に地中においては、宇宙線の一種である高エネルギーミューオンと ^{40}Ca との核反応によっても生成する。すなわち、(1) ミューオンとの直接反応: $^{40}\text{Ca}(\mu^-, \alpha)^{36}\text{Cl}$ 、および (2) ミューオンによって二次的に生成した中性子と ^{35}Cl との核反応: $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 、である。Stone らは、方解石中でのミューオンによる ^{36}Cl 生成機構を調べ、(1) のパスによる生成は μ^- 一個あたり 0.012 atom/ μ^- であり、海拔 0 m の地点では方解石中の Ca による ^{36}Cl 生成は 2.1 atom/g/a、高緯度地方では Ca の核破砕反応によるものが 11% と見積もっている¹⁰⁷⁾。

銀河系星間に存在する ^{36}Cl はほとんど核破砕によって生成したもののだが、その軌道電子はほとんどすべてはぎ取られているので、電子捕獲 (EC) 壊変が妨げられるため、星間での半減期は 3.08×10^5 年と長くなる。この星間 ^{36}Cl を Connell らは NASA-ESA *Ulysses* 宇宙船に搭載した高分解能高エネルギー粒子用望遠鏡 (HET) により観察し、星間での存在比として **Table 5.4** のようなデータを得ている¹⁰⁸⁾。また ^{36}Cl の星間での平均エネルギーは 238 MeV/u、銀河系内滞留時間 18 Myr と計算している。

大気中で生成する ^{36}Cl の約 65% は成層圏での ^{40}Ar の核破砕反応によるものと推定される。その生成量は地磁気の影響による宇宙線束勾配により緯度依存性がある。 ^{36}Cl の降下量に関しては北半球中緯度地方のデータが多いが、Keyword らは南半球での ^{36}Cl 降下量を、オーストラリア内の各地で採取した試料を AMS 分析することにより調べた¹⁰⁹⁾。南半球での ^{36}Cl 降下量は北半球に比べて 2~3 分の 1 程度であった。その原因は北半球と南半球における成層圏と対流圏の金剛速度の違いによるものであると推測している。また ^{36}Cl 降下量の季節変動、あるいは緯度依

存性についても調べている。

5.6 年代測定に関する研究

宇宙線起源の天然の ^{36}Cl を年代測定に応用した研究も多い。しばしば利用される ^{14}C の年代測定は 500 年から 50,000 年位前までの年代が対象であるが、30.1 万年の半減期を持つ ^{36}Cl を用いればより古い試料の年代測定が可能になると考えられる。

Leavy らは比較的新しい火山岩中の ^{36}Cl を AMS により分析し、 ^{36}Cl による岩石の年代測定の可能性を検討した¹¹⁰⁾。地表に近い岩石中の ^{36}Cl の起源は、 ^{35}Cl の中性子捕獲反応に依るものが主で、塩素含有量が少ない場合は ^{40}Ca と ^{39}K の核破砕反応がきいてくる。 ^{40}Ar の核破砕および ^{36}Ar の核反応は、岩石中では無視しうる。K-Ar 法その他の既存の年代測定法で推定した岩石年代と、 ^{36}Cl により推定した年代の関係を Fig. 5.11 に示す。これにより、 ^{36}Cl を用いた年代測定法の有用性が実証された。Kaufman らは東アフリカの Magadi-Natron 盆地の塩水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比をいろいろな塩濃度の試料について AMS 分析し、Magadi 湖の塩分増加は 760 k 年に渡る蒸発によるものであると推定したが、これは地質学的歴史とほぼ一致している³⁷⁾。

Plummer らは 4 万年ほど前のラットの排泄物化石中を用いて $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 分析を行い、11,000 年ほど前には宇宙線による ^{36}Cl 生成率が 50% 程度高かった可能性を指摘している¹¹¹⁾。その原因として、当時起きた異変によって ^{14}C レベルの低い二酸化炭素の放出されたケース、あるいは気候の変動による ^{36}Cl 降下の増大などを上げている。

Zreda らは他の手法で年代が確定している各種岩石中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を AMS で分析し、いろいろな経路による ^{36}Cl の生成率を求めた¹¹²⁾。岩石試料はフッ化水素酸で加熱溶解し、塩化銀の形で AMS 試料とした。Fig. 5.12 に示すように、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の計算値と実験値はよい一致を示した。彼らは、海面レベルにおける ^{36}Cl 生成量を次のように評価している。： ^{39}K の核破砕では $4160 \pm 310 \text{ atoms } ^{36}\text{Cl}/\text{y}/\text{mol-K}$ 、 ^{40}Ca の核破砕では $3050 \pm 210 \text{ } ^{36}\text{Cl}/\text{y}/\text{mol-Ca}$ 、 ^{35}Cl の中性子捕獲では $(3.07 \pm 0.24) \times 10^5 \text{ neutrons } /(\text{kg of rock})/\text{y}$ 。

^{36}Cl による地下水の年代測定を再検討した Mazor は、特に地下水の混合、蒸発、連続性、等の問題を考慮する必要性を指摘している¹¹³⁾。また彼は、 ^{36}Cl 分析による年代測定その他の現象をより正確に理解するため、Br、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^4He 等を一緒に分析し、それらから得られる情報を多角的に用いて判断することを提唱している。

岩石の風化・摩耗の歴史を、Dep らは ^{36}Cl の深度分布測定により推定する方法を検討している。特に摩耗率が 1 mm/ky 以下の場合、深さ 30 cm 程度まで岩石 g 当たりの ^{36}Cl 量がほぼ一定していることが判明し、年代測定に利用できることが分かった。

Phillips らは第四氷河期の堆積物を試料として、 ^{36}Cl および ^{10}Be を用いて 2 万年から 27 万年以上のタイムスケールで年代測定を行っている¹¹⁴⁾。

Zreda らは Hebgen Lake 断層（アメリカ）の岩石中の ^{36}Cl 測定により、断層面が 2 万から 2 万 4 千年の周期でずれていたこと、すなわち周期的に起こっていた地震活動の歴史を明らかにした¹¹⁵⁾。

Milton らはこれまで研究されてきた ^{36}Cl による年代測定法を概括している¹¹⁶⁾。彼らは植物、動物の歯や骨の化石を試料とした年代測定法の可能性を、他の測定法と比較しながら検討し (Fig.

5.13 参照)、 ^{36}Cl 年代測定法の利用価値といくつかの注意点を指摘している。

5.7 水文学に関する研究

^3H や ^{14}C と共に、 ^{36}Cl は水文学 (hydrology) の分野でも有用な RI である。その理由として、適当に長い半減期 (3.01×10^5 y)、地球化学的に単純な化学挙動、地下水中で偏在性と低い反応性、また大気から降下する量に比べて地表近くの地中での生成量を無視できること、などがあげられる。その有用性を検証するため、Bentley らはオーストラリア大陸の Great Artesian 盆地の地下水の年代測定を、AMS による ^{36}Cl の測定により行った¹¹⁷⁾。その結果 Fig. 5.14 に示すように、この盆地の地下水の年齢 (水齢) は非常に古く、源流から 1000 km 地点の地下水は 100 万年以上の時間をかけて到達していることが分かった。この例のように、 ^{36}Cl は数万年から 100 万年オーダーの古い地下水の歴史を解明するのに適した RI である。この ^{36}Cl 、および ^{129}I の水文学研究における有用性については、Fabryka-Martin らもそれまでの研究例を挙げて考察しその将来性を議論している¹¹⁸⁾。

アメリカ、ケンタッキー州西部の地域で化学工場から塩化鉄/塩酸 (pH = 0.1) 廃液が 1000 から 2200 m 地下の地中に大量に放出廃棄されたことがある。Vourvopoulos らは、その廃液貯蔵用として選ばれた地層の水が上下の帯水層の水と隔離されているのかそれとも混合しているのかを、 ^{36}Cl の水文学への応用としてしらべた¹¹⁹⁾。その結果、少なくとも廃液貯蔵層と上部の帯水層に上下の水の移動があるらしいことが分かった。

Balderer らはトルコ西部、イスタンブール南方の、構造地質学的に活動的な地層中の地下水 (温水、熱水を含む) の年代測定を、 ^{36}Cl 測定によって行っている¹²⁰⁾。基本的に ^{36}Cl の質量収支 (mass balance) は：

$$RC = R_0 C_0 e^{-\lambda t} + R_{eq} C_0 (1 - e^{-\lambda t}) + R_{eq} (C - C_0)$$

(1) (2) (3)

のように表せる。ここで、 R ; 原子数比 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 、 C ; Cl 濃度 mg/l、 R_0 ; 始めの原子数比、 C_0 ; 始めの Cl 濃度、 R_{eq} ; 溶解して平衡になった塩素の原子数比 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 、 t ; 時間、である。また、(1) 項は大気から降下して地下水に入った ^{36}Cl の減衰、(2) 項は地中での ^{36}Cl 生成、(3) 項は岩石からの ^{36}Cl の侵入、をそれぞれ表している。この式を t について解くと、

$$t = -\lambda^{-1} \ln \{ C/C_0 (R - R_{eq}) / (R_0 - R_{eq}) \}$$

となり、水の水齢を計算することができる。彼らはこの手法によりトルコ各地域の地下水の水齢を調べた結果、Fig. 5.15 に示すように数万年から 80 万年程の水齢を得ている。

5.8 医学/標識に関する研究

生体内で細胞膜を介した塩素の移動は生理学的に重要な機能に関係している。これまで細胞膜を介したイオンの移動は Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンに関心が集中していた。しかし細胞膜の陰イオンの移動は、血管平滑筋の活動や膜電位、細胞内 pH の調節などに重要な役割を果たしていることが分かってきた。Korbmacher らは A10 神経の平滑筋を介して $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ の交換が起きていることを見出したが、その機構を ^{36}Cl を用いてさらに詳しく解明している¹²¹⁾。 Cl^- の細胞内への取り込みは、SITS (4-acetamido-4'-isothiocyanatostilbene-2,2'-disulfonic acid) や DIDS

(4,4'-diisothiocyanatostilbene-2,2'-disulfonic acid) などの存在によって妨害される。また Fig. 5.16 に示すように、他のハロゲンイオン等によっても妨害されることが判明した。すなわち、これらのイオンと Cl^- イオンの細胞への取り込みが競合していることが分かった。

環境負荷物質の地表での移行に関して、フミン酸およびフルボ酸の挙動は大きな役割を果たしていると考えられる。そこで Carlsen らは ^{131}I 、 ^{125}I 、 ^{14}C および ^{36}Cl でこれらの酸を標識し、その標識法や各 RI ごとの有用性などを検討した¹²²⁾。その結果、 ^{14}C 標識体については標識効率や安定性にすぐれ、利用価値が高いと判断されるが、それ以外は環境中での安定性に欠け、標識 RI として問題が多いと指摘している。

塩素の核反応によるホットアトム効果の研究例もある。もともとホットアトム化学は Szilard と Chalmers が $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$ 反応で生成した ^{128}I を、溶媒抽出によりヨウ化エチルから分離したのが始まりである (Szilard-Chalmers 効果)。Muller らは、 $\text{K}_2\text{SnCl}_6\text{-K}_2\text{OsBr}_6$ の混合結晶の中性子照射によって生成した ^{38}Cl の化学状態を調べ、格子間空孔への捕捉、弾性衝突反応、置換と空孔の生成等の経路を経て安定化されることを明らかにした¹²³⁾。

一方 Berei らは炭化水素の塩化物系での塩素のホットアトム効果を調べた¹²⁴⁾。液体あるいは固体状の 1,1-ジクロロエタンを中性子照射し、エタノール、6 フッ化ベンゼン等のモデレータ存在下でクロロメタン、クロロエタン等の生成率を調べ、水素あるいは塩素の置換が反跳 ^{38}Cl のホットな反応によって起きることを明らかにした。

Lo らはエチレンと CF_2Cl_2 あるいは CF_3Cl の混合ガスにスクャベンジャーとして I_2 あるいは HI を加え、中性子照射して ^{38}Cl を作り、ホットアトム反応によって生成する化学種を調べた¹²⁵⁾。 ^{38}Cl 標識化合物はエチレンのモル分率および HI スクャベンジャーの多いときに生成量が増え、また CF_3Cl より CF_2Cl_2 の方が標識体供給源として有効であることなどを報告している。また彼らは ^{38}Cl 標識化合物の検出法として、ガスクロマトグラフとフローガス分離型比例計数管を連結したラジオガスクロマトグラフィー装置を製作して用いている。同様な研究は Chao らも行っている¹²⁶⁾。彼らは $\text{CF}_3\text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4$ 混合ガスに、 O_2 あるいは H_2S のスクャベンジャーを加えて中性子照射し、ホットアトム反応により生成した標識体をラジオガスクロマトグラフィーにより分析し、スクャベンジャー効果等を調べている。この研究は成層圏におけるフロンガスの紫外線励起による光化学反応をシミュレートした実験である。一方 Wang らは液相における ^{38}Cl のホットアトム反応研究を、ラジオ液体クロマトグラフィーを用いて行っている¹²⁷⁾。

5.9 その他の研究

^{36}Cl による環境放射能汚染の把握、あるいは Cl の植物内での機能解明等の理由から、植物中の塩素含有量を分析する必要があるが、Ghosh らは ^{36}Cl をトレーサとして、植物 (トウモロコシの葉) からの塩素抽出法を 11 種類について比較検討している¹²⁸⁾。冷水、熱水、沸騰水、550 °C 以上での灰化、硝酸抽出、その他の薬品による抽出法などである。その結果、ほとんどの方法で大きな違いは無かったが、簡便で十分な抽出効率を有する最もすぐれた方法として、乾燥粉碎した植物の熱水抽出法を推奨している。

塩素の放射化分析としては通常 $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$ 反応による ^{38}Cl を用いることが多いが、日本原子力研究の改造型研究用原子炉 JRR-3M に設置された放射化分析設備 (PN-3) により、秒オー

ダーの半減期を持つ RI を利用することが可能となり、塩素についても半減期 0.715 秒の ^{38m}Cl (γ 線 : 671.33 keV) の測定が可能になった (Fig. 5.17 参照)¹²⁹⁾。

Berei らは、 I_2 スカベンジャー存在下で $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$ で生成したホットアトム ^{38}Cl と臭化ベンゼン等の芳香族臭化物の臭素との交換、置換効果を調べている¹³⁰⁾。

放射性塩素の中で、陽電子放出核種である ^{34m}Cl (33.99 min; β^+ 53%; IT 47%) の利用は未開拓であるが、Table 5.5 に示すように、他の陽電子放出ハロゲン族 RI と同様に、PET 用 RI としての将来性は高いと考えられる。 ^{34m}Cl は ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{31}P 、そして ^{35}Cl 、 ^{37}Cl などへのプロトンあるいは α 粒子照射による核反応によって製造することができるが、Lagunas-Solar らは天然同位体組成塩素のプロトン照射 (ピーク収率で 30 MeV) による ^{34m}Cl 生成の断面積を調べ、 108 ± 14.6 mb という結果を得ている¹³¹⁾。また彼らは、 ^{34m}Cl の放射性医薬品への応用可能性についても論じている。

800 MeV の高エネルギープロトンを ^{56}Fe に照射し、核破砕 (spallation) により様々な核種を製造した実験で、Vonach らは塩素の RI として ^{32}Cl (半減期 0.3 s)、 ^{34}Cl (半減期 32 min)、 ^{38}Cl (半減期 37.3 min)、 ^{39}Cl (半減期 56 min)、等を検出し、その断面積を求めている¹³²⁾。

Kozub らは、 $^9\text{Be}(^{36}\text{S}, \alpha p \gamma)^{40}\text{Cl}$ の核反応で生成した中性子過剰核種 ^{40}Cl からのガンマ線を、Fig. 5.18 に示すように検出し、その壊変様式を決定した¹³³⁾。

Table 5.1 Chalk River TASC-AMS system parameters ⁸⁴⁾

Ion source	20 samples, spherical ionizer, 15 kV extraction
Injector	Two 450 magnetic analyses with 1 85 kV acceleration between magnets Mass selection variation of accelerating and focussing voltages
MP tandem	Operates to 15 MV AMS-100 MeV ³⁶ Cl ⁷⁺ , gas stripping
Velocity filter	Electric deflection plates 85 cm long, gap 1.7 cm, max. voltage \pm 40 kV Maximum magnetic field 0.3 T Homogeneity of fields \pm 0.1% over 1 cm ²
Gas-filled magnet	42.8° sector, 2 m radius, uniform field Gas, 3.1 mbar N ₂ Entrance window-100 μ g/cm ² polypropylene
Detector	Longitudinal field Active area, 11 cm x 7 cm Length, up to 30 cm Gas, 53 mbar isobutane Signals, Δ E, and residual E Range and avalanche
Operating mode	Constant magnetic field Constant terminal voltage
Stable isotope currents	Off-axis Faraday cups after analyzing magnet
Counting cycle	³⁵ Cl, 2 s; ³⁶ Cl, 15 s; ³⁷ Cl, 2 s; ³⁶ Cl, 15 s

Table 5.2 Chalk River TASCC-AMS system performance ⁸⁴⁾

Ion source	Sample wheel change time, 5 h Typical output current, 5 μ A Sample size \geq 0.5 mg AgCl Memory effects 10^{-3} - 10^{-4}
Injector	Mass resolution \sim 170 Attenuation of 35, 37 $>$ 10^6
Terminal voltage	Band pass \pm 25 kV Long-term stability $\sim \pm$ 5 kV
Velocity filter	Attenuation of 35, 37 $>$ 10^6
Gas-filled magnet	Transmission \sim 100% ^{36}S suppression $>$ 100 \times
Throughput (1992-93)	\sim 10 unknowns/24 h Total unknowns, 236
Background limits	$^{35,37}\text{Cl} <$ 10^{-18} $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ $^{36}\text{S} \leq$ 10^{-15} $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Sample preparation: Air and water, \sim 10^{-15} $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Rock samples, \sim 10^{-14} $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$
Accuracy	5-10% with repeat measurements

Table 5.3 Chloride (Cl) in agronomic plants and plant parts sampled at boreal region of Canada¹⁰³⁾

Plant and part (common name)	Cl concentration (rng/ kg)	Plant/soil concentration ratio (CR)
Barley heads	1900	66
Barley stalks	3600	120
Beet flesh	1100	18
Beet petiole and leaf	2800	43
Broccoli flower	920	14
Broccoli leaf	1300	20
Cabbage inner leaf	1000	16
Cabbage outer leaf	820	13
Cabbage stalk	520	8
Cantaloupe fruit and shell	420	7
Carrot petiole and leaf	640	10
Carrot flesh	420	7
Chives	1200	18
Corn cob	420	7
Corn leaf and stalk	370	6
Corn silk and sheath	250	4
Cucumber flesh	590	9
Cucumber vine	300	5
Dill weed	640	10
Green bean stem and leaf	270	4
Green bean	370	6
Lettuce leaf	790	12
Onion bulb	300	5
Onion leaf	450	7
Pea stem and leaf	450	7
Pea pod	320	5
Potato tuber	620	10
Potato stem and leaf	1300	20
Pumpkin fruit and shell	400	6
Tomato fruit	550	9
Tomato stem and leaf	690	10
Yellow bean stem and leaf	300	5
Yellow bean	450	7
Overall GM (GSD) ^{*a}	620 (1.9)	10(2.2)
Edible parts GM (GSD)	590(1.6)	10(1.9)
Weighted by human diet ^{*b}	790	16

*a: GM - geometric mean, GSD - geomelric standard deviation.

*b: 30% cereal, 18% polalo, 30% vegetable, 18% fruit.

Table 5.4 Observed ratios of chlorine isotopes¹⁰⁸⁾

Origin	³⁵ Cl/Cl	³⁶ Cl/Cl	³⁷ Cl/Cl	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl
Cosmic radiation	63.5	5.2	31.4	49.4
Solar system abundances	75.0	-	24.5	32.7

(in %)

Table 5.5 Comparison of selected nuclear and physico-chemical properties of positron-emitting radiohalogens.¹³¹⁾

Radiohalogen	Fluorine-18	Chlorine-34m	Bromine-75	Iodine-122
Half-life (min)	109.77	31.99	95.5	3.63
Decay modes	96.9% β^+	53% β^+	75.5% β^+	77% β^+
	3.1% EC	47% IT	24.5% EC	23% EC
Most abundant emissions*	511 keV	511 keV	511 keV	511 keV
	(193.8%)	(106%)	(151%)	(154%)
	—	2127 keV	287 keV	564 keV
		(42%)	(91.6%)	(18%)
		146 keV	141 keV	693 keV
		(31.2%)	(6.9%)	(1.33%)
		1176 keV	428 keV	793 keV
		(11.3%)	(4.5%)	(1.26%)
		3304 keV	377 keV	—
		(10.9%)	(4.1%)	
Ionic radii (Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
Electron affinities (eV)	3.448	3.613	3.363	3.063
Common radio-chemical forms	F ⁻ , F ₂	Cl ⁻	Br ⁻ , Br ₂	I ⁻ , I ₂ , I ⁺
Bond strengths (kcal/mol at 298 K)				
X — X	37.83	58.06	46.33	36.46
H — X	135.9	103.2	87.4	71.4
C ₆ H ₅ — X	125	95	80	64

*Emissions are listed in descending order of their abundances. There are several other emissions for ⁷⁵Br (112-952 keV, 1-4.5%) not listed.

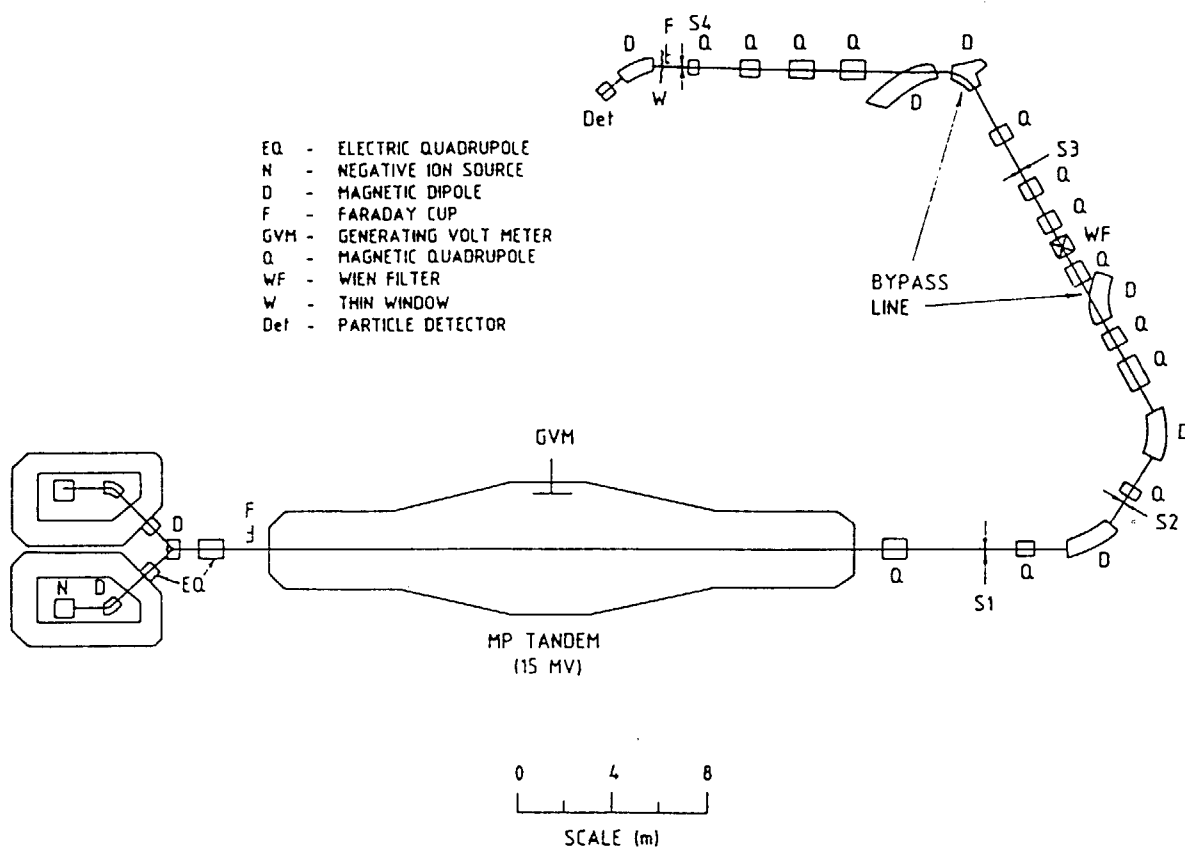


Fig. 5.1 Schematic diagram of the TASCC AMS facility.⁸⁴⁾

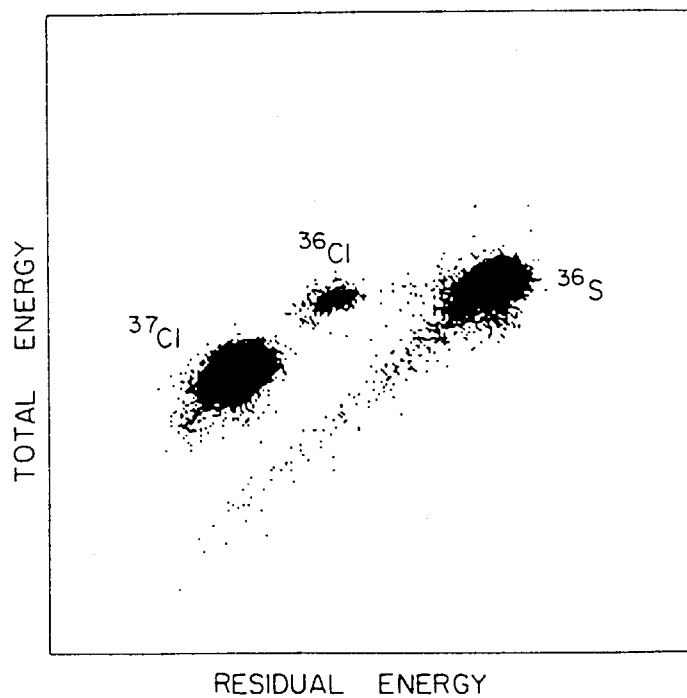


Fig. 5.2 Two-dimensional plot of total energy versus residual energy measured by the detector, showing the separation of ^{36}Cl from ^{36}S and ^{37}Cl ions.⁸⁴⁾

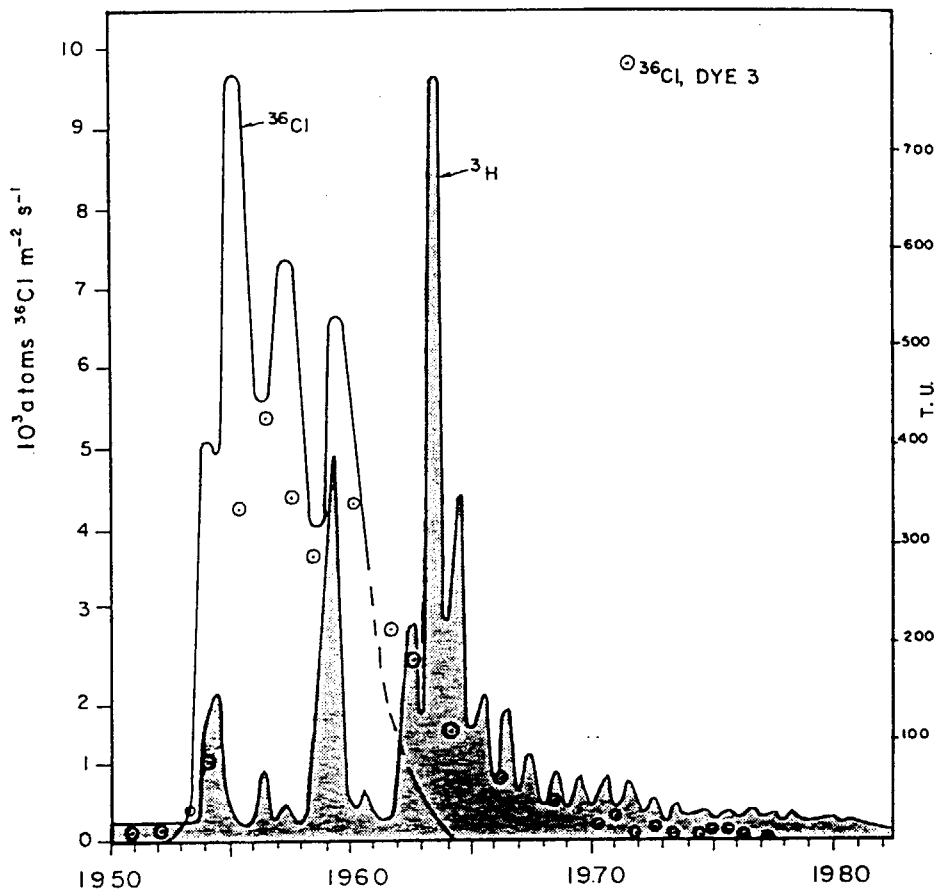


Fig. 5.3 A comparison of average northern hemisphere bomb ^3H fallout, decay corrected to 1985, with calculated mean global bomb ^{36}Cl fallout. The circles represent ^{36}Cl fallout data from Dye 3 in Greenland. The measured ^{36}Cl (kg ice) $^{-1}$ values were converted to $^{36}\text{Cl m}^{-2}$ assuming $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ precipitation.⁹³⁾

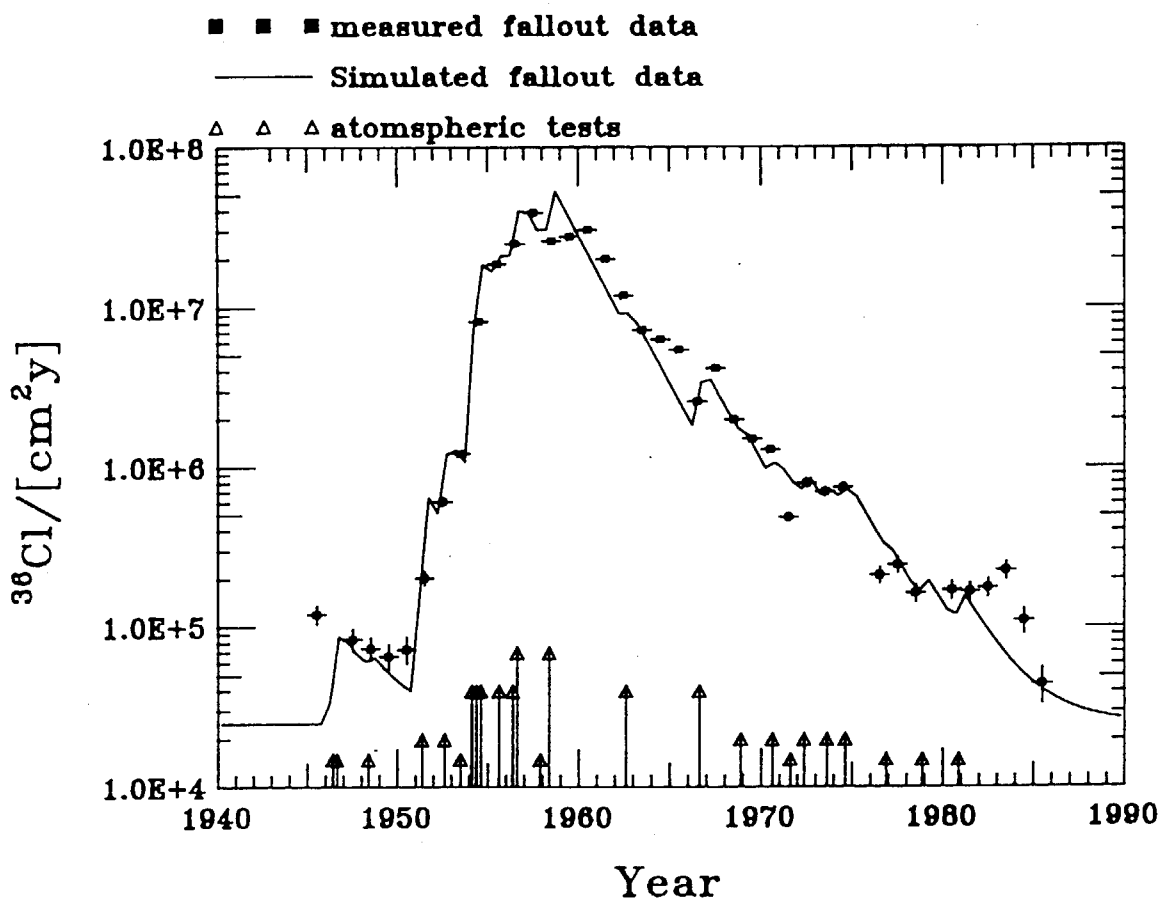
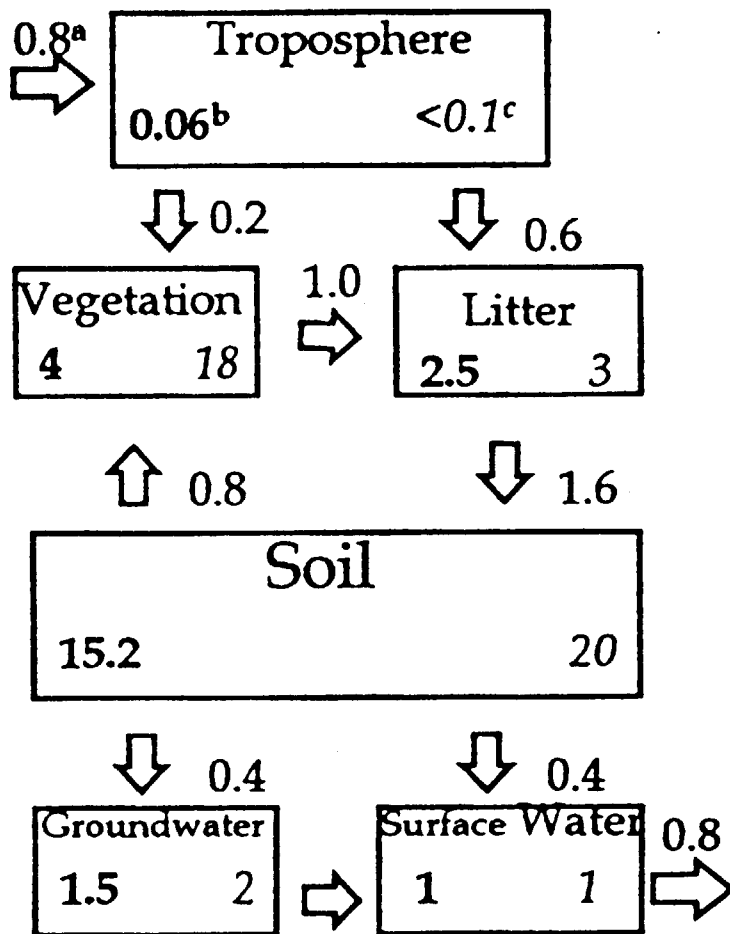


Fig. 5.4 ^{36}Cl fallout rates are compared with the results from model calculations.⁹⁴⁾ For the calculations a ^{36}Cl stratospheric residence time of 2 years has been used. The arrows indicate the dates when ^{36}Cl release to the atmosphere has been considered.

Cl- and ³⁶Cl Mass Balance



- a Flux (g Cl m⁻² yr⁻¹)
- b Inventory g Cl m⁻²
- c Residence Time for fresh fallout (years)

Fig. 5.5 Mass balance model of Cl and ³⁶Cl in the terrestrial biosphere.⁹⁵⁾ The numbers within the compartments (lower left and right hand sides) and the Cl inventory (b, g m⁻²) and the residence time (c, years). The fluxes shown beside the arrows are expressed in g Cl m⁻² year. The calculations assume a steady-state mass balance based on an input of 0.8 g Cl m⁻² year⁻¹ and mean Cl concentrations in the compartment.

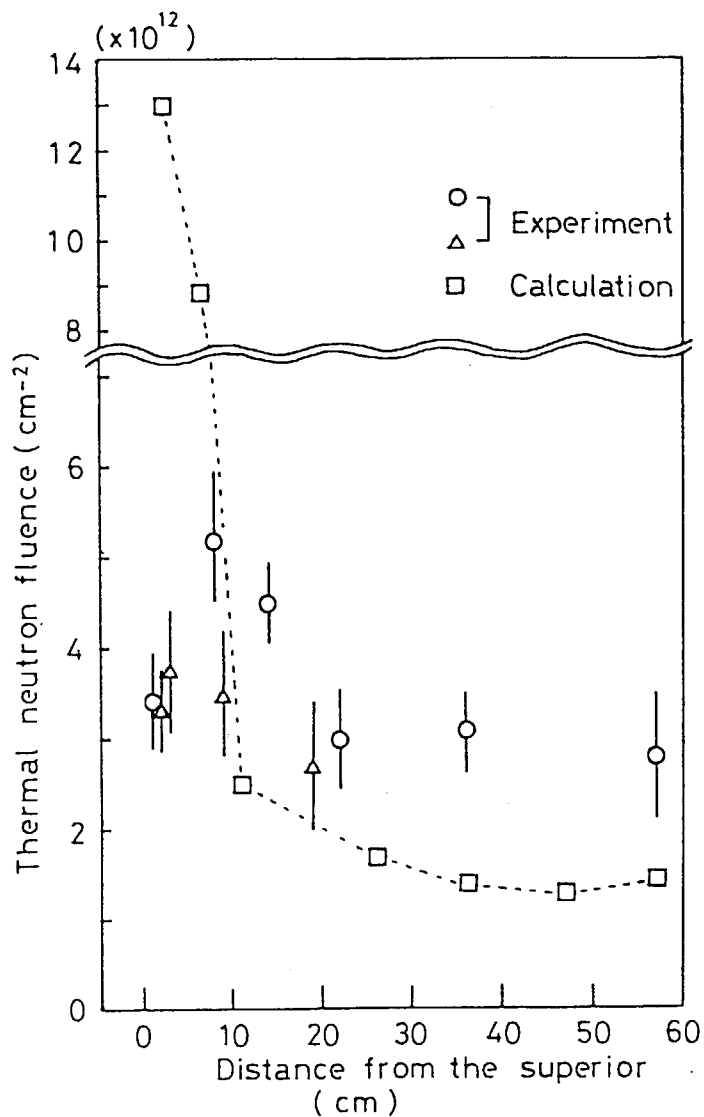


Fig. 5.6 Thermal neutron fluence in the upper part of the tombstone.⁹⁷⁾ The ordinate indicates the thermal neutron fluences derived from the ³⁶Cl/Cl ratios on the assumption that ³⁶Cl were produced only by thermal neutrons. The squares show results obtained from a preliminary Monte Carlo calculation for Pace's neutron fluence, where the energy output of the A-bomb assumed to be 15 kilotonnes.)

Cl-36 in Teeth and Bone

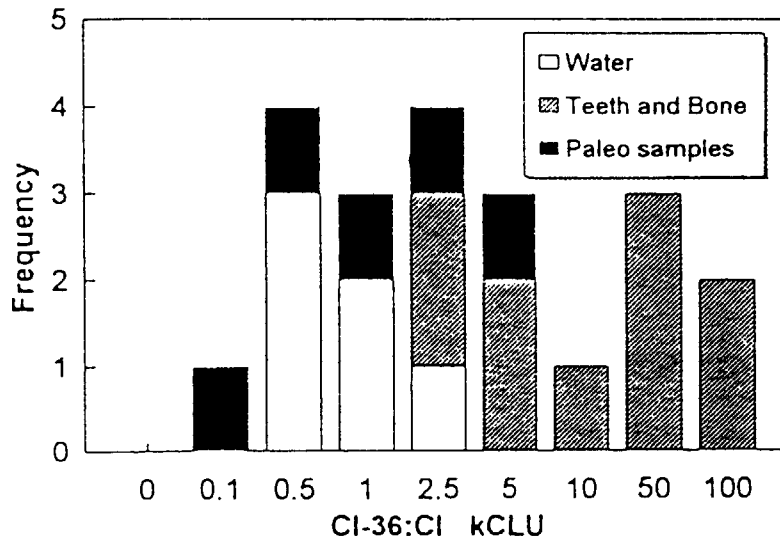


Fig. 5.7 ³⁶Cl:Cl ratios in samples of teeth and bone and in modern water samples for comparison.⁹⁸⁾

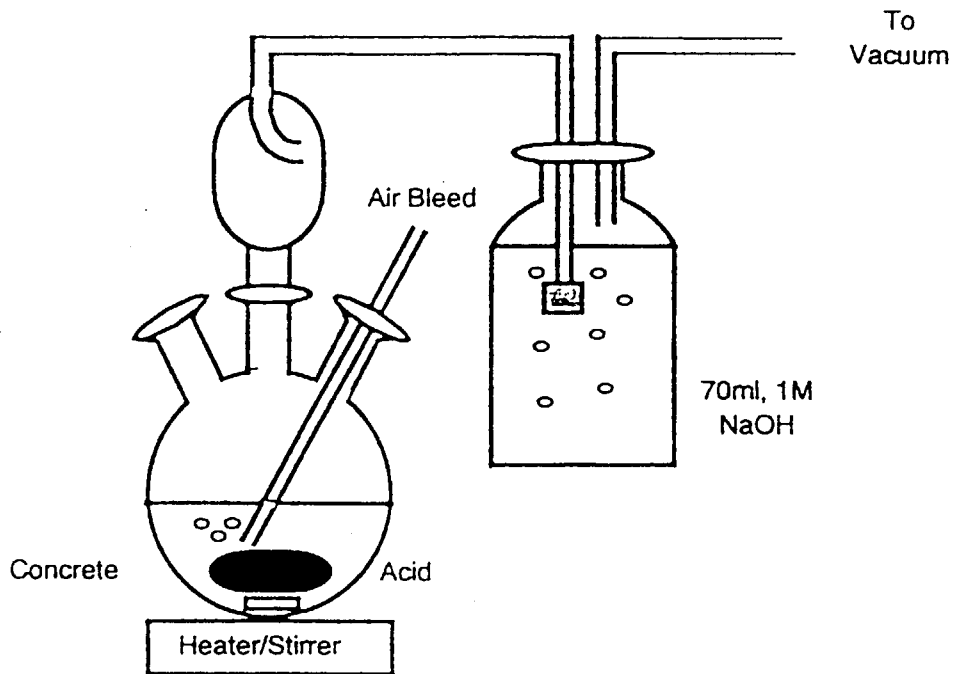


Fig. 5.8 Apparatus used for the digestion and separation of chlorine and iodine from concrete.¹⁰¹⁾ In the extraction flask, NaCl and NaI carrier are added to 3 M nitric acid at 70 °C to extract iodine. After 3 h, potassium permanganate solution is added to the flask at 70 °C to extract chlorine. To the sodium hydroxide solution containing chlorine, sodium nitrite solution is added to reduce chlorate to chloride, then silver nitrate solution is added to precipitate silver chloride.

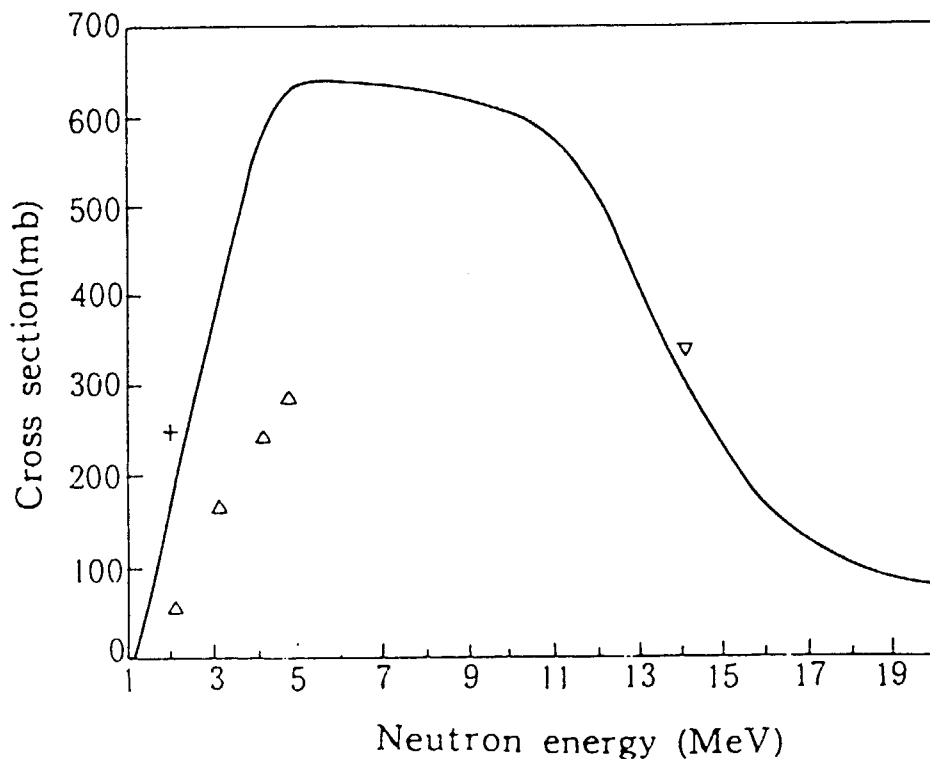


Fig. 5.9 The excitation curve of $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ reaction.¹⁰⁴⁾ △; Davis et al., +; Jiang et al., ; ▽; Levkovskii.

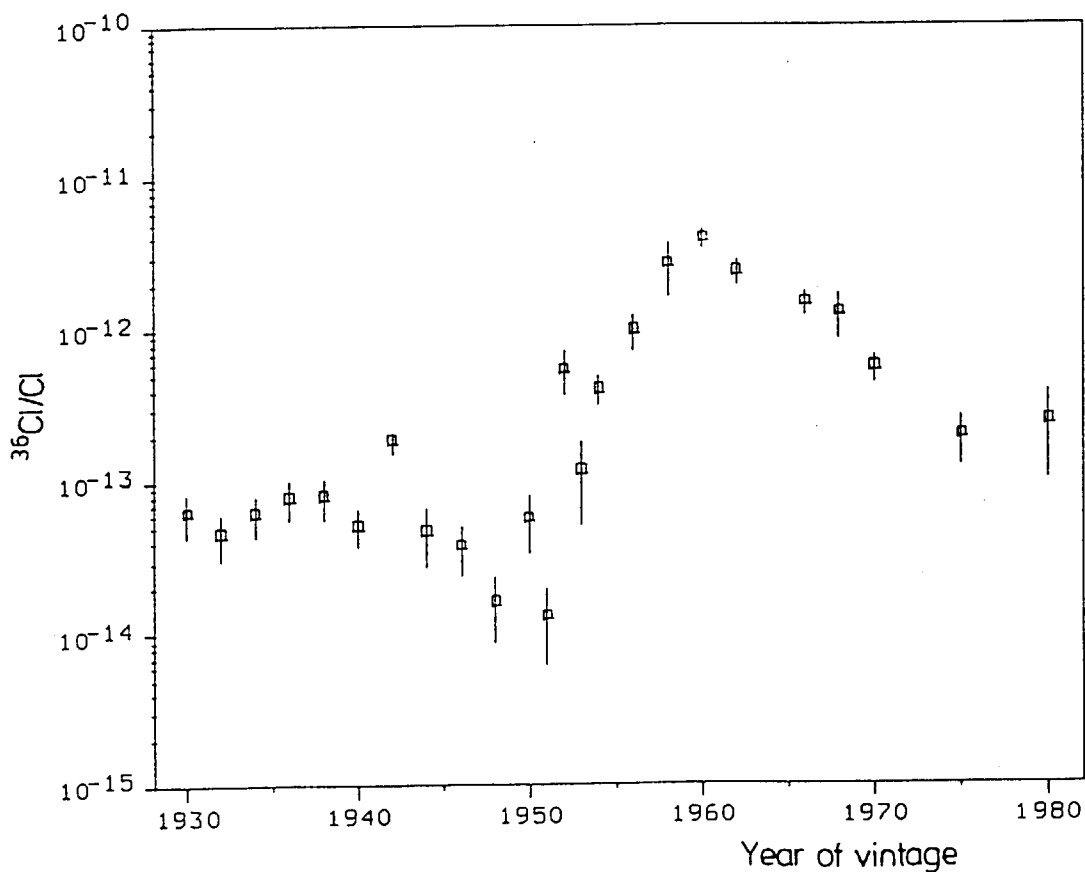


Fig. 5.10 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio of the wine samples.¹⁰⁶⁾

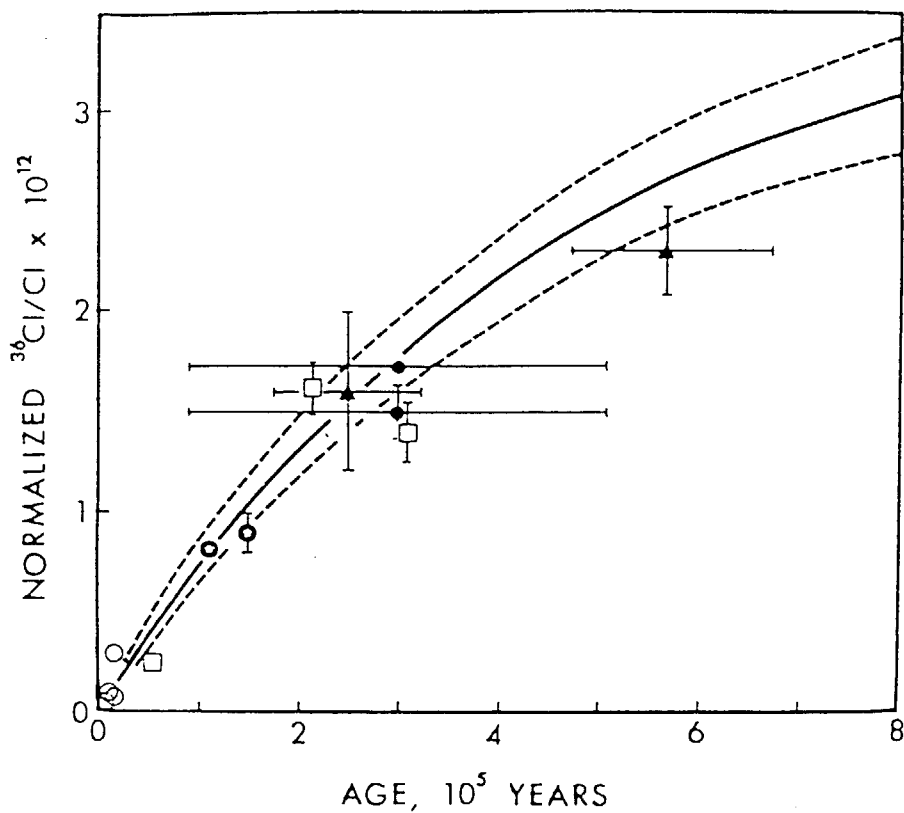


Fig. 5.11 Comparison of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio from dated samples with the calculated sea-level $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ buildup curve.¹¹⁰⁾ Solid line is buildup calculated using data cited in the text; dashed lines include the $\pm 20\%$ uncertainty for production rate of ^{36}Cl by spallation from ^{40}Ca and ^{39}K . Measured ratios are normalized for chemical composition, geomagnetic latitude, elevation, and sample depth below ground surface. Error bars represent 2σ analytical uncertainty for sample ages and 1σ for $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$. Symbols indicate the different sample localities.

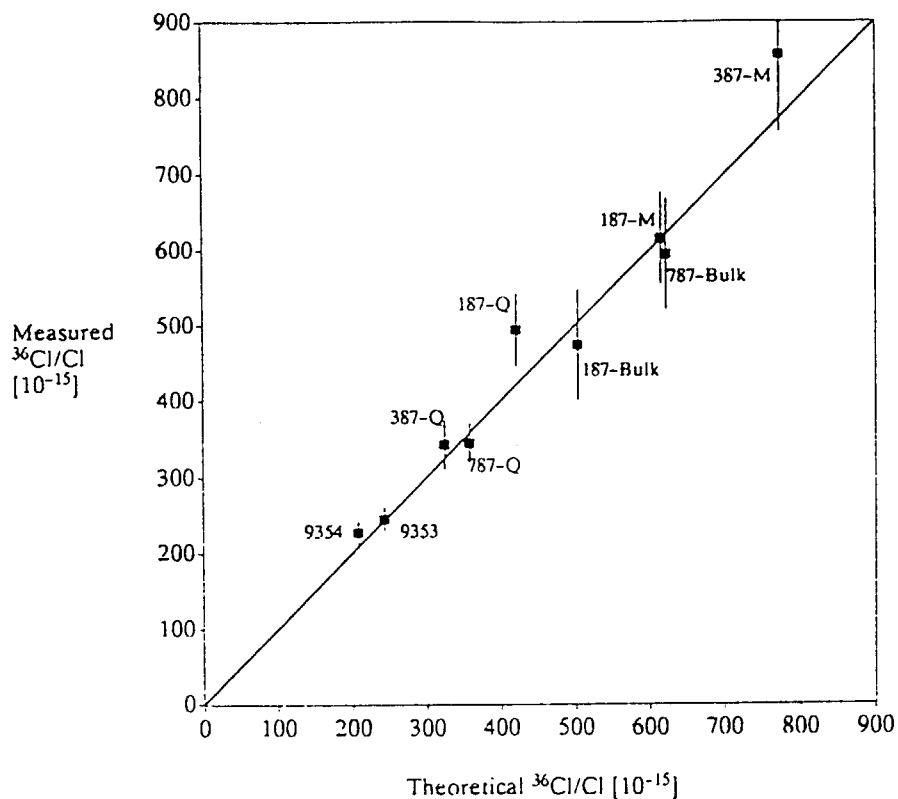


Fig. 5.12 Comparison of measured versus theoretically predicted $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ for the calibration samples.¹¹²⁾

Cl^{36} Fossil Dating

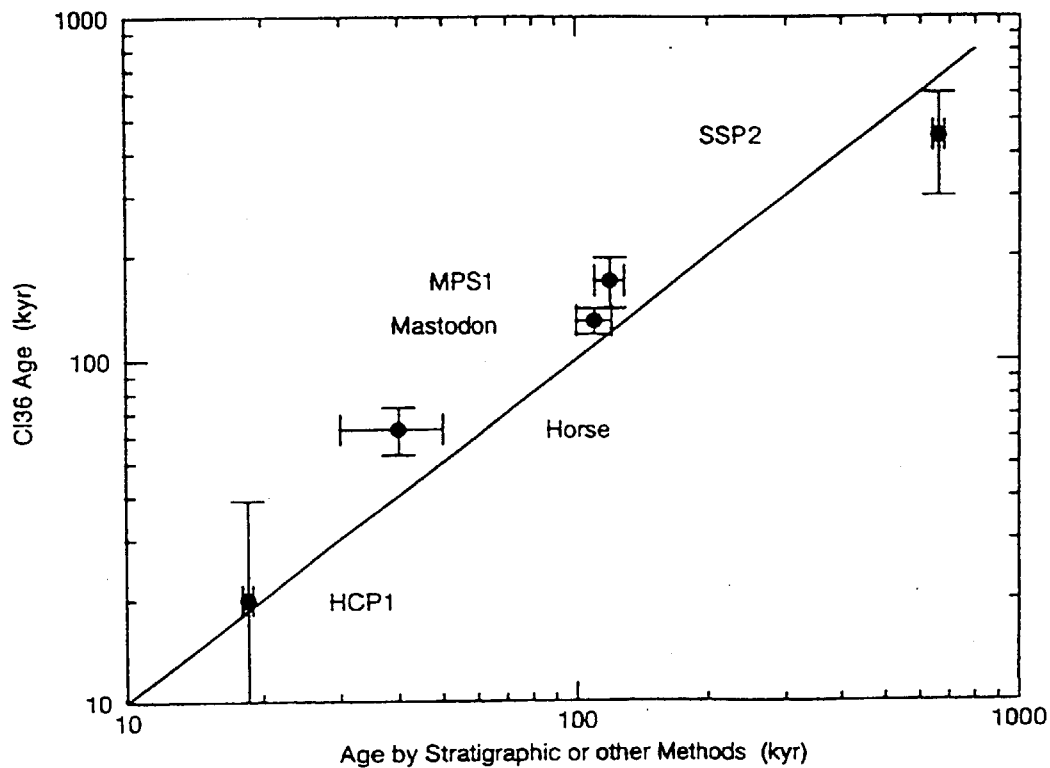


Fig. 5.13 Plot of ages determined by stratigraphic, optical and/or radiocarbon dating methods versus age estimates from ^{36}Cl .¹¹⁶⁾

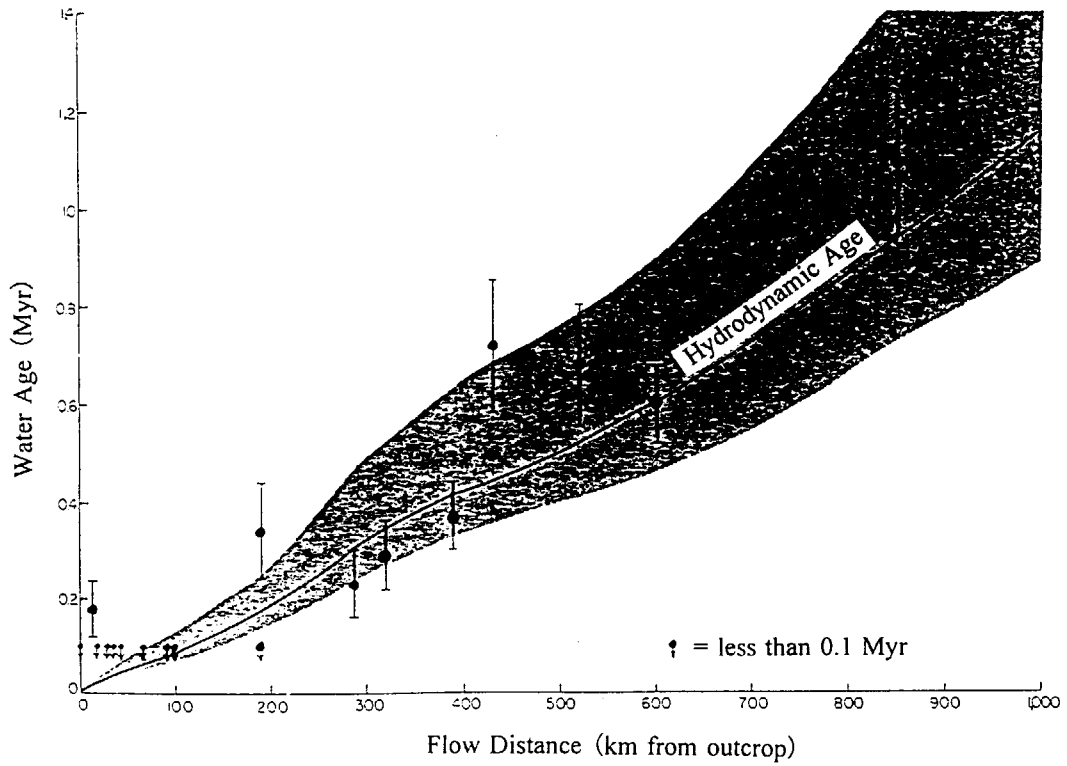


Fig. 5.14 Comparison of ^{36}Cl and hydrodynamic groundwater ages along the southern flow line as a function of flow distance from the Hooray Sandstone outcrop.¹¹⁷⁾ Shading around the hydrodynamic age line represents the age uncertainty resulting from an uncertainty of +50% and -25% in the ratio K/n .

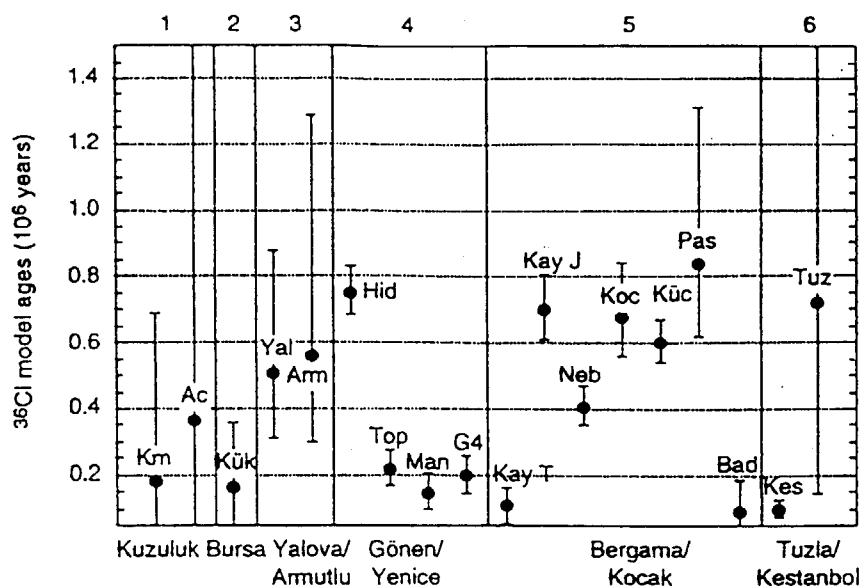


Fig. 5.15 Ages of deep ground waters from six different areas in North-Western Turkey.¹²⁰⁾

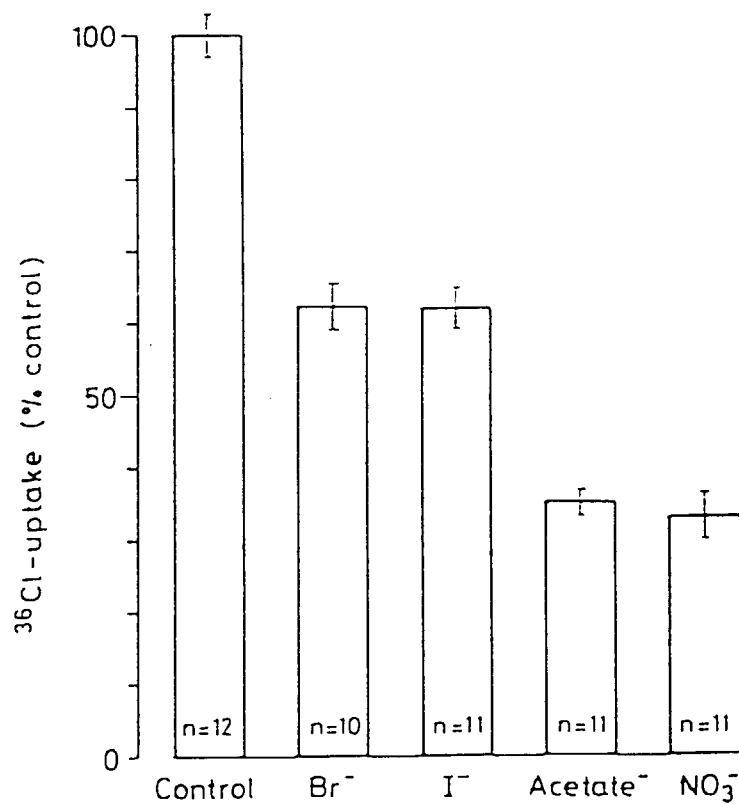
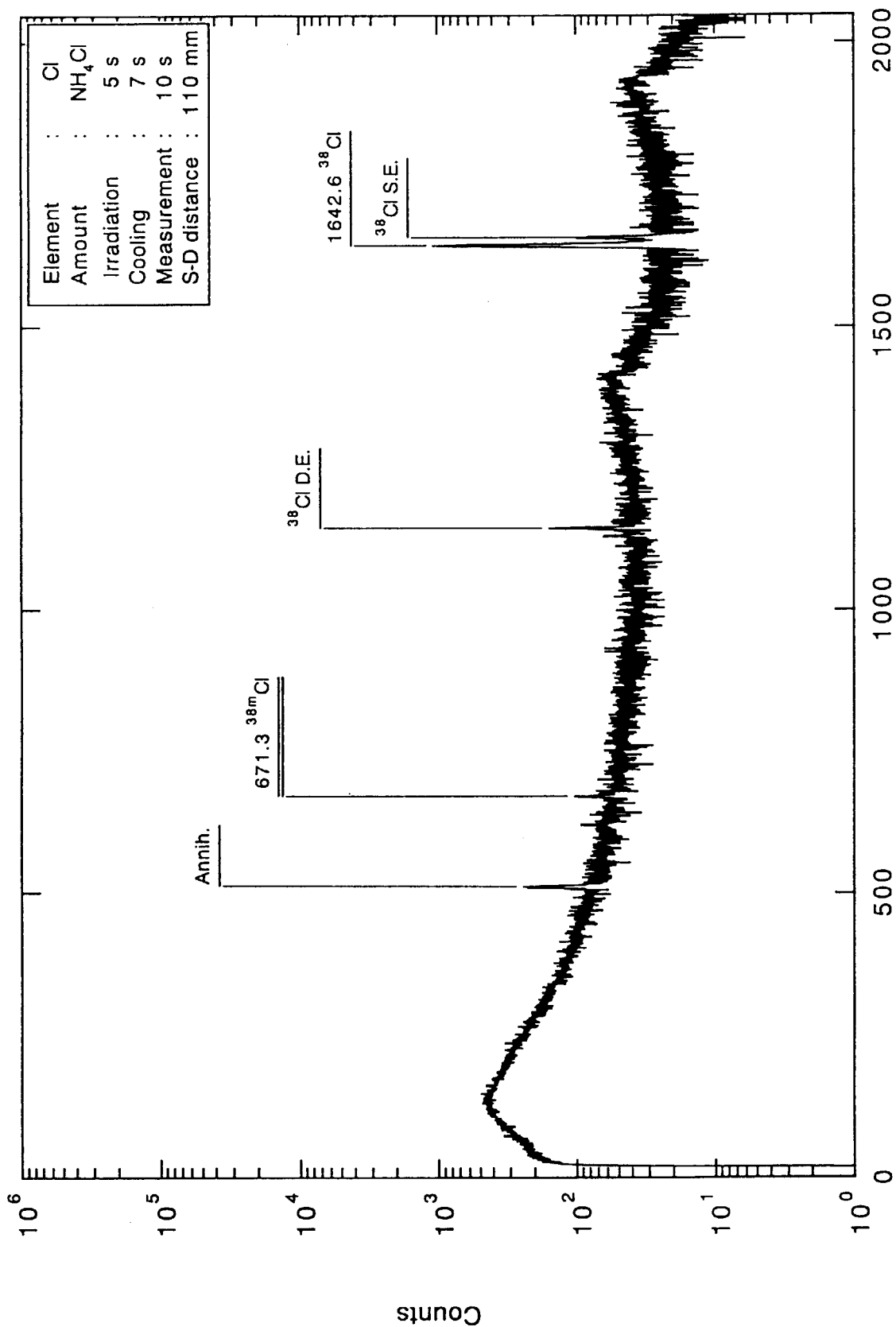


Fig. 5.16 Inhibition of ^{36}Cl uptake in bicarbonate-preincubated A10 cells by various extracellular anions.¹²¹⁾ Uptake solution was nominally bicarbonate free and contained 50 mM of the indicated anion and 5-10 kBq ^{36}Cl per ml. Uptake time was 2 min, bars indicate S.E. values.



Gamma - ray energy / keV

Fig. 5.17 Gamma-ray spectrum of irradiated Cl.¹²⁹⁾

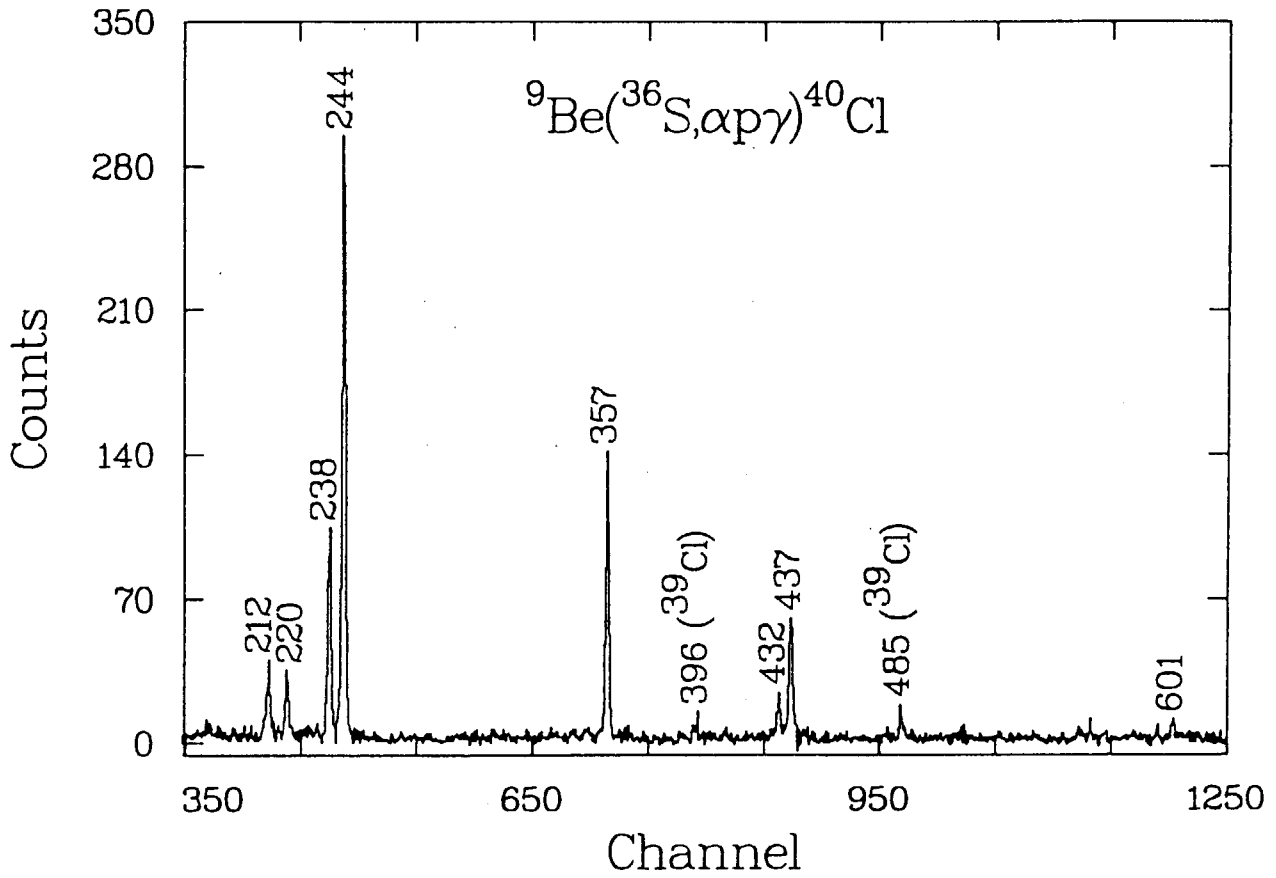


Fig. 5.18 Spectrum of γ rays in coincidence with an α particle and a proton.¹³³⁾ All labeled lines are attributed to ${}^{40}\text{Cl}$ unless otherwise noted. Energies are in keV. Random background from α xn and pxn evaporation channels has been subtracted (note zero offsets).

6. 塩素同位体研究の課題

前章までに塩素の一般的性質から始めて塩素安定同位体および放射性同位体に関する研究の歴史と現状をまとめてきたが、最後に、安定および放射性塩素の両者を含め、今後重要と思われる研究課題について考察する。

6.1 放射性塩素同位体を用いた研究課題

塩素同位体の関連する研究・技術開発の分野としては、放射能測定技術、原子力発電、核化学（ホットアトム化学を含む）、核医学（放射性医薬品を含む）、地球化学（年代測定を含む）、環境化学（原子力発電、核実験に関わる研究テーマを含む）、水文学、等が挙げられる。 ^{36}Cl と ^{38}Cl 以外の放射性塩素については本レビューでは取り上げなかったが、核化学の基礎的研究が進められている段階である。 ^{38}Cl は半減期が37.24分と短い、医学利用、あるいは農学、理学、工学等の分野においてトレーサとしての利用研究が考えられる。

これまでの放射性塩素の研究は、5章で述べたように大部分が ^{36}Cl に関するものである。これには天然に存在する宇宙線起源の ^{36}Cl と原子力発電や核実験に由来する人為的に作られた ^{36}Cl に分けられる。天然の ^{36}Cl 検出は近年加速器質量分析器（AMS）の技術が開発されて初めて可能になったもので、その測定法に関するさらなる技術開発が期待される。現在稼働中のAMSは世界でも数えるほどしかない。しかしその応用分野は、これまでの地球化学、水文学等を含め今後ますます拡大する可能性がある。研究用あるいは原子力施設から廃棄される ^{36}Cl の環境中挙動とその影響については、一部研究がなされているが、大気・海洋・地表・地中における循環移行挙動、あるいは鉱物／微生物／植物との相互作用等についてまだ未解明の点も残されており、引き続き研究課題として重要である。

放射性塩素については、その放射能を利用した「塩素」そのものに関わる研究テーマと、その放射性塩素同位体からの「放射能／放射線」に関わる研究テーマの二つがある。前者の場合は次に述べる安定塩素同位体に関する研究と重複したテーマも考えられる。すなわち理学、工学、医学、生理学、農学、環境化学等の分野における塩素研究に ^{36}Cl あるいは ^{38}Cl をトレーサとして利用する手法である。

6.2 軽元素質量分析装置による塩素同位体比測定

塩素の安定同位体の研究には、4章で述べたように大きく分けて二つの手法がある。すなわち安定同位体比質量分析法（IRMS）および熱イオン化質量分析法（TIMS）である。

軽元素用の安定同位体質量分析装置では分析する元素のとり化学形を特定し、その化学種をイオン化して同位体組成を測定する。したがって通常は目的元素を測定する特定の化学形に変換するための前処理が必要となる。例えば、水素の場合は通常 H_2 の化学形で、炭素は CO_2 、窒素は N_2 、酸素は O_2 、硫黄は SO_2 、などの化学形に変換された後にイオン化され質量分析マグネット部に導入される。化学形変換のための前処理には各元素ごとにそれぞれ標準的な化学処理法が存在する。

質量分析装置に導入されたイオンは、Fig. 6.1 に示す原理図のように、磁場によって軌道が曲げられ各元素／イオン種ごとに位置を微調整して設置してあるファラデーカップに到達し、イオン電流が計測される。例として原研に設置されている Finigan MAT 社の IRMS システム (MAT 252) の外観を Fig. 6.2 に示す。この装置は単収束 90° 扇形磁場分析系を有し、検出器は深型ファラデーカップのマルチコレクターシステムである。Table 6.1 にこの装置のシステム性能を挙げる。

一般に環境化学、地球化学での安定同位体研究の対象となる軽元素は水素、炭素、窒素、酸素、硫黄、すなわち HCNOS であるが、原研の上記装置では特に塩素 (Cl) について、 CH_3Cl および Cl^+ の形で塩素同位体比の分析が可能になるよう IRMS の仕様を変更してある。塩素の $\delta^{37}\text{Cl}/\delta^{35}\text{Cl}$ 比の測定には、塩素を含む試料から CH_3Cl を調製する必要がある。4章でこの化学操作に関する Long らの方法を述べたが、これをフローシートにまとめて Fig. 6.3 に示した。その後 Eggenkamp らは Long らの方法を改良した方法で CH_3Cl を調製している⁶⁶⁾。その手順を Fig. 6.4 にフローシートとしてまとめた。いずれにしても、他の元素に比較して分析が難しい塩素同位体比測定について高い分析精度を維持するには、試料調製の化学操作、質量分析計の安定運転、外気温度や電源の安定性維持、正確な分析手順、標準試料による分析機能安定性の確認など、様々な面から技術的ノウハウを確立しなければならない。

6.3 安定塩素同位体を用いた研究課題

すでに4章で述べたように、塩素安定同位体すなわち ^{35}Cl と ^{37}Cl を用いた研究はこれまで必ずしも多くはなかった。それは自然界におけるその $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比の変動が従来の測定技術の誤差範囲程度と小さかったため、定量的な議論が不可能だったからである。しかし近年、自然界での変動を観測するのに十分精密な同位体測定法が開発され、塩素の安定同位体を対象とした研究は徐々に広まりつつある。

安定同位体測定技術に関する開発研究も、最近 PTIMS (4章の記述参照) の登場など、意外な面からの進歩もあり、同位体測定法の技術開発は決して終結したわけではない。ブレークスルー的な革新はしばしば起こるものではないが、ほぼ確立した従来法を適用する場合でも、個々の研究テーマに応じた改良法の検討は常に必要である。

さて、塩素の安定同位体を論ずる前に、塩素そのものに目を向けると、2章および3章で述べたように実に様々な側面がある。そのような塩素に関する研究に安定同位体 (および放射性同位体) を用いることは常に考慮すべき手法である。ここではその研究課題をすべて論じることは不可能であるが、考えられる研究課題項目を以下に列挙してみると：

(塩素安定同位体比分析法を用いた；)

- ▽塩素系農薬その他塩素系環境汚染物質の環境中循環移行挙動の解明と起源推定法の確立
- ▽特にダイオキシン、PCB等の環境ホルモン物質に関わる研究への利用
- ▽塩素系化合物分子内における塩素の化学挙動解明
- ▽塩素の生体内における機能解明への応用
- ▽放射性塩素の環境中 (地表、地中) 移行挙動の解明
- ▽水文学への応用研究

▽光合成における塩素の役割解明

▽人体の中の海一液体と臓器、細胞の内外での $\delta^{37}\text{Cl}$ 値変化の観察と anion 循環機構解明などを挙げることができる。勿論これらは可能性のある研究課題のほんの一部であり、この他にも多くの課題があり得る。またどの課題でも、実際に研究を進めてゆけば思いがけない方面に研究が展開する可能性も大きいと思われる。また上記研究課題は塩素の放射性同位体を利用する手法も考えられる。ただし RI の環境中での利用には多くの制約があり、利点と不利な側面とを考え併せて最も適当な手法を採用すべきである。

安定同位体研究の方向性として、吉田らは同位体を含む化学種を、同位体の種類とその結合位置の違いによる「同位体分子種 (アイソトポマー、isotopomer)」の概念を用いて、同位体研究の拡大、高次化を提唱している¹³⁴⁾。アイソトポマーとは分子内に同位体を含む分子種である。例えば比較的単純な化学種である水 (H_2O) を例に取れば、 ^1H と ^2H 、そして ^{16}O と ^{17}O と ^{18}O の組み合わせによって、9種類のアイソトポマーが存在する。さらに C や N を含む高分子の場合は指数関数的にアイソトポマーの数が増えることになり、その化学種の持つ履歴情報源が飛躍的に増加する。このような観点から環境負荷物質の同位体特性を分析することにより、より詳細な物質循環の履歴と詳しい起源推定が可能になると考えられる。

塩素同位体の場合も、塩素の同位体比変動の情報のみならず、炭素や水素、酸素の同位体比変動の情報と合わせることによってより詳細な、高次の情報を得ることが可能になる。このことは今後の塩素同位体を用いた研究の方向性として念頭におくべき視点であろう。

Table 6.1 Nominal specifications of MAT 252 system

MAT 252 質量分析装置の仕様

質量範囲	1-150 amu (10 kV)
分解能	CNOS: $m/\Delta m = 200$ (10%谷) HD: $m/\Delta m = 25$ (10%谷) ピークトップ平坦度 $\leq 2 \times 10^{-4}$
絶対感度	1000 分子/イオン ($m/e=44$ の CO_2 に対して)
相対感度	0.5 A/mbar
アバンダンス感度	$< 2 \times 10^{-6}$ ($m/e=45$ の出力に対する $m/e=44$ の出力に及ぼす存在度)
サンプル消費量	0.1 nmol/s ($m/e=44$ でシグナル 3 ボルトの場合)

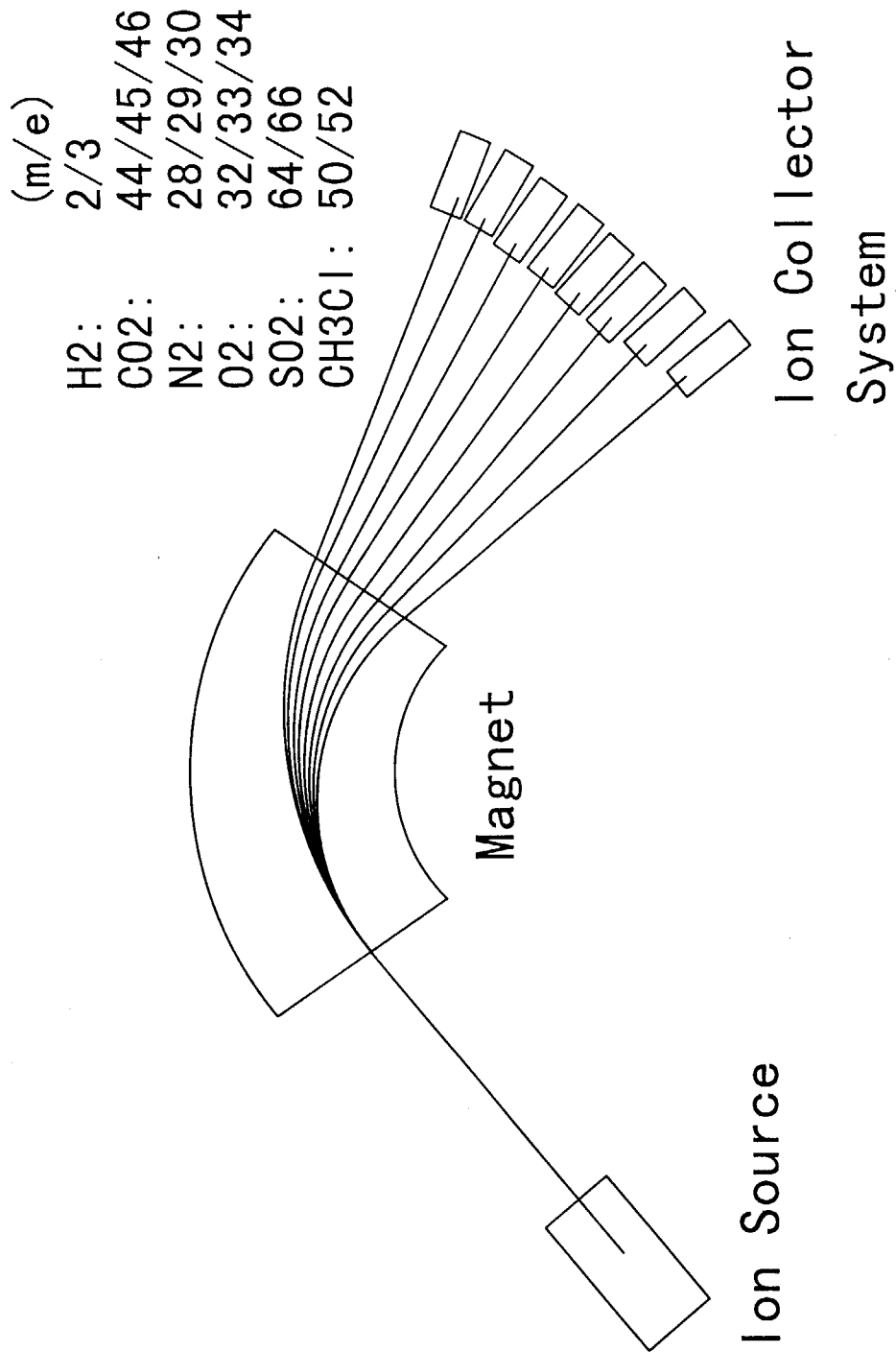


Fig. 6.1 Principle of isotope ratio mass spectrometry for the light elements.

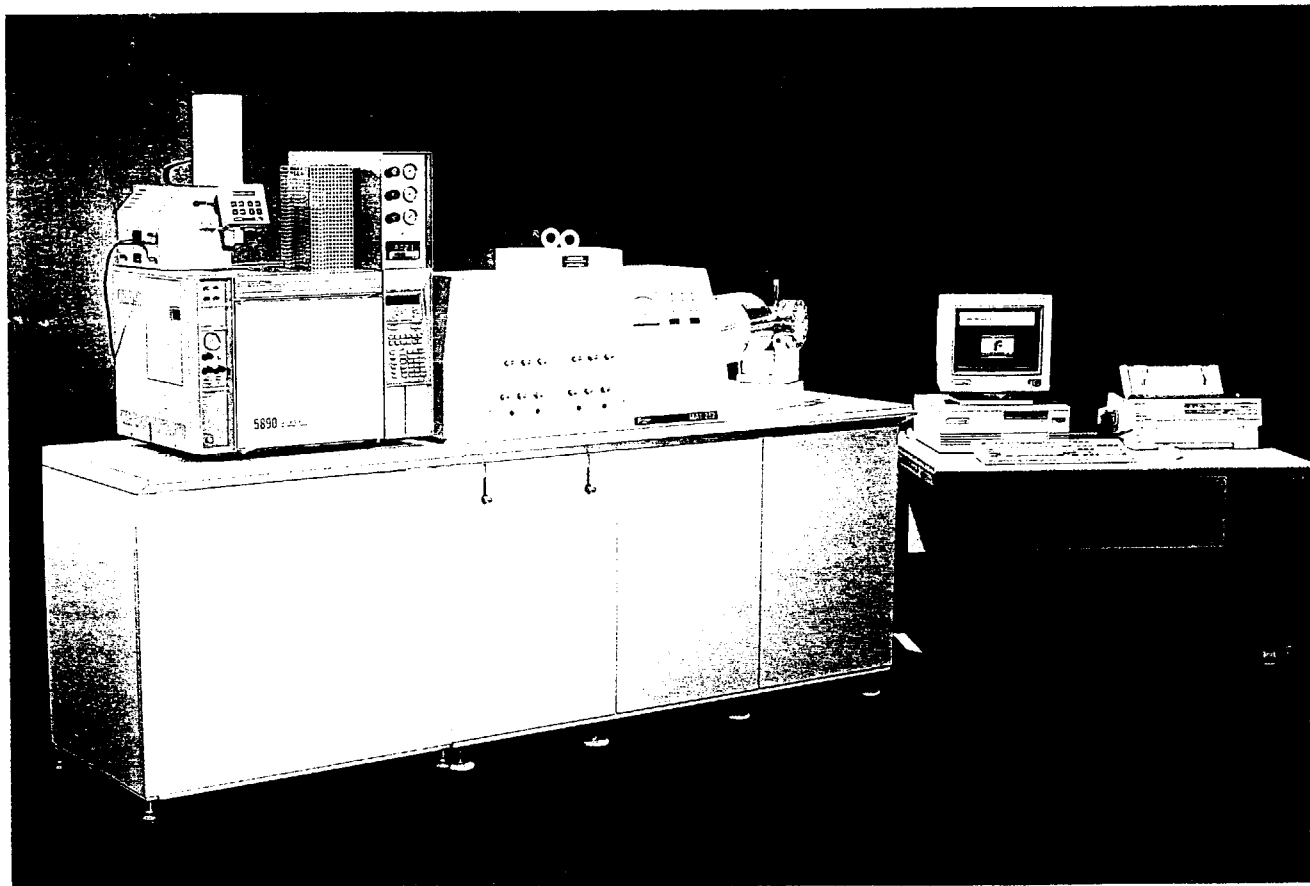


Fig. 6.2 Isotope ratio mass spectrometry system.

IRMS 分析用塩化メチル調製法フローシート I

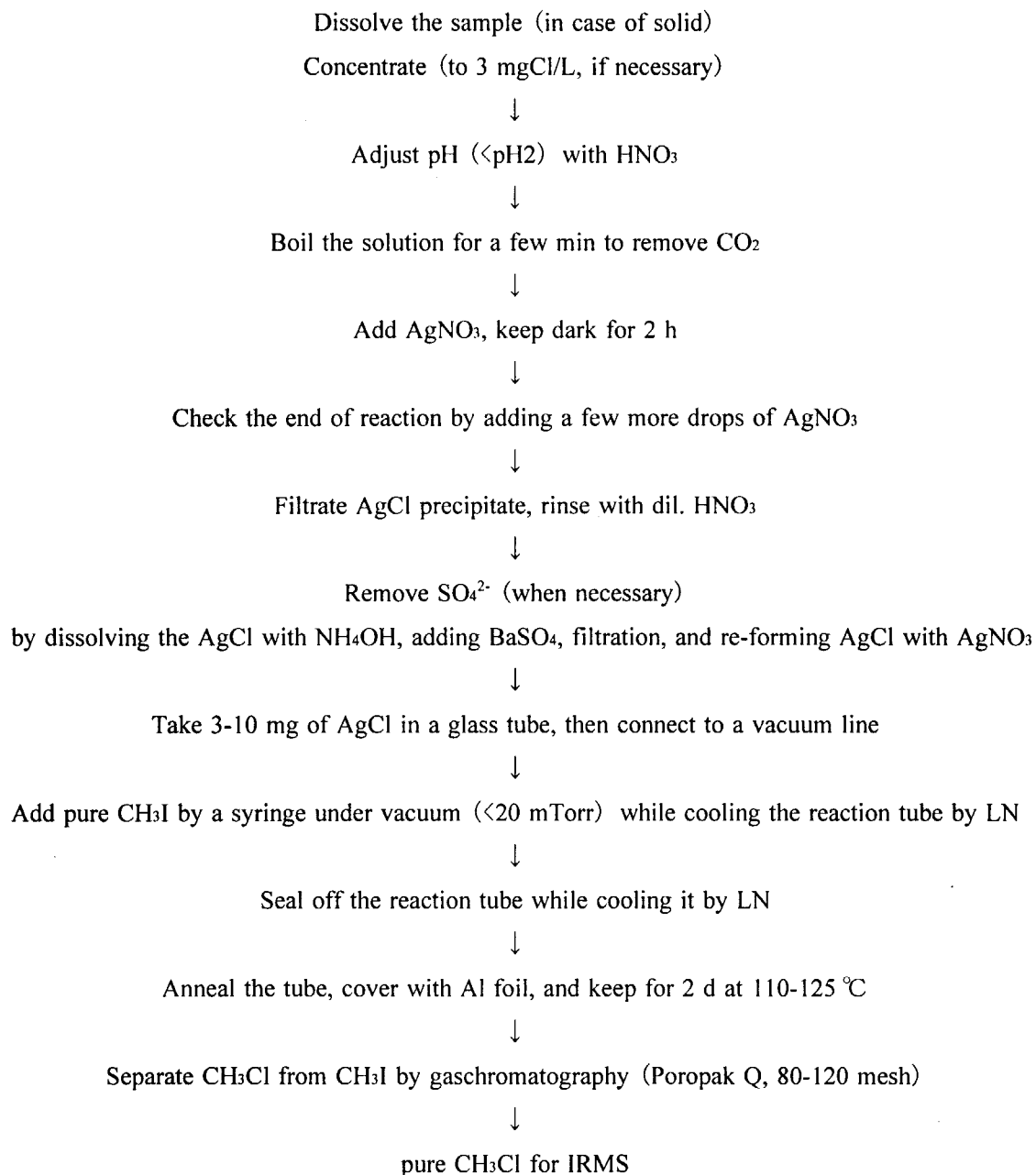


Fig. 6.3 Flow-sheet of chemical procedure for the synthesis of CH₃Cl by Long et al.⁵¹⁾

IRMS 分析用塩化メチル調製法フローシート II

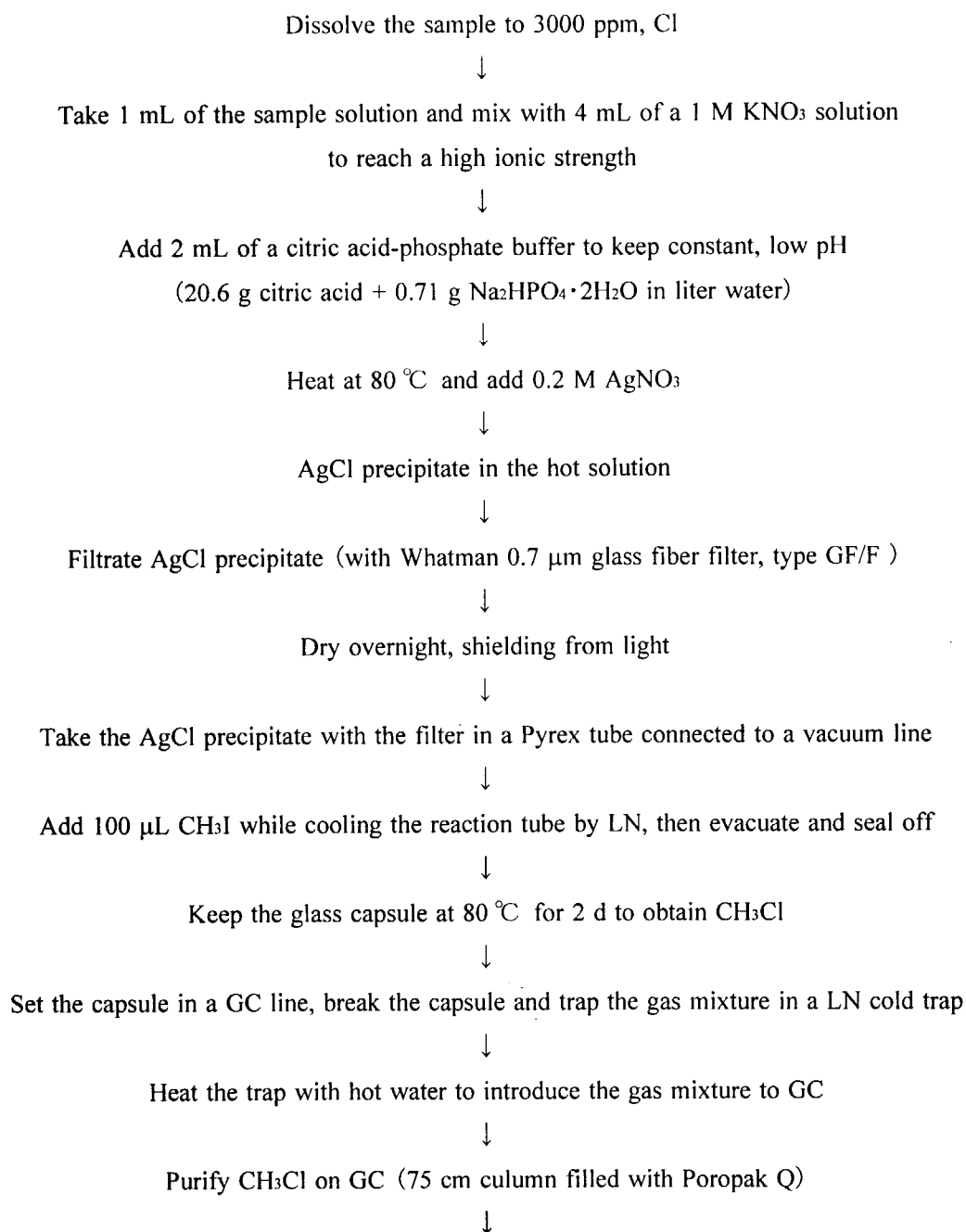


Fig. 6.4 Flow-sheet of chemical procedure for the synthesis of CH₃Cl by Eggenkamp et al.^{53, 66)}

7. まとめ

食品および化学工業資源として、また生体必須元素として、あるいは環境負荷物質の構成元素として重要な存在である塩素について、その基本的事項と塩素の安定および放射性同位体を用いた研究の現状と今後の研究課題について考察した。

塩素は海洋を主たる貯蔵庫として地表圏に普遍的に存在する元素であり、元来生命現象に不可欠な元素である。その化合物は塩化ナトリウム（食塩）を始めとして食品および化学工業原材料として大量、多種類、広範囲に利用されており、塩素の無機および有機化合物は、工業、食品、医薬品、農業その他の分野で不可欠な存在となっている。

一方また塩素は、例えばフロンの構成元素としてオゾン層破壊の元凶ともなる。また人間環境、自然環境に対する環境汚染物質の多くについてその主要な構成元素であり、特に近年は外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）の構成元素としてその研究の重要性が高まっている。このような塩素の特性の正負両面について概括した。

次に塩素研究の有用な手段である塩素安定同位体の利用研究を概観した。近年における塩素安定同位体測定技術の進歩は、これまで不可能であった自然界での $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比変動を捉えるのに十分精密な測定を可能にした。一つは塩化メチルの形で $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比を測定する同位体比測定質量分析法（IRMS）であり、もう一つは、精度はやや落ちるとはいえ実用上十分な分析精度を持ち、試料調製が簡易でトータル測定時間が短い熱イオン化質量分析法（TIMS）である。これらの分析法を用いてなされた地球化学、水文学その他の研究例について解説した。

また塩素の放射性同位体に関する研究については、特に加速器質量分析法（AMS）の開発とその応用研究、およびその他の塩素 RI に関する研究について概括した。最近の AMS の進歩により環境中の ^{36}Cl 測定が初めて可能になり、その応用研究は急速に増加している。同手法を用いて過去の核実験による環境中放射能汚染調査がなされ、あるいは核爆発による中性子束のより正確なフラックス評価がなされた。

最後にこれまでの研究例を踏まえ、将来の塩素同位体研究の重要課題について考察した。

謝 辞

本レビューをまとめるに当たり御指導御助言を頂きました日本原子力研究所環境科学研究部陸域環境研究グループの天野 光博士に感謝致します。

参考文献

- 1) 日本分析化学会編:「周期表と分析化学」丸善, 264 (1975).
- 2) H.D.ホランド:「大気・河川・海洋の化学」(山県登訳), 産業図書, 143(1979).
- 3) 塚田祥文、真田哲也、上野隆、天野光、小林義威:「千葉市大気中における粒子状およびガス状塩素、臭素、およびヨウ素について」エアロゾル研究, Vol. 10(3), 214-220 (1995).
- 4) 日本化学会編:「改訂4版 化学便覧 基礎編I」丸善, I-35 (1995).
- 5) 高本進、稲本直樹、中原勝儼、山崎昶編:「化合物の辞典」朝倉書店 (1997).
- 6) 中原勝儼:「無機化合物錯体辞典」講談社サイエンティフィック (1997).
- 7) 塩川二郎監修:「カーク・オスマー化学大事典」丸善, 184, 188 (1988).
- 8) K. W. Oum, M. J. Lakin, D. O. DeHaan, T. Brauers and B. J. Finlayson-Pitts: *Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles*, Science (Washington, D.C.), 279, 74-77 (1998).
- 9) 日本化学会編:「第4版 実験化学講座 15 ; 分析」丸善, 223 (1991).
- 10) 日本分析化学会編:「分析化学便覧 改訂四版」丸善 (1997).
- 11) H. Kylin, E. Nordstrand, A. Sjoedin and S. Jensen: *Determination of chlorinated pesticides and PCB in pine needles - improved method for the monitoring of airborne organochlorine pollutants*, Fresenius' J. Anal. Chem., 356, 62-69 (1996).
- 12) G. Petrick, D. E. Schulz and J. C. Duinker: *Clean-up of environment samples by high-performance liquid chromatography for analysis of organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection*, J. Chromatography, 435, 241-248 (1988).
- 13) 日本化学会編:「第5版 化学便覧 応用化学編I」丸善, I-641 (1995).
- 14) 高橋英一:「生命にとって塩とは何か—土と食の塩過剰—」農山漁村文化協会, 43 (1987).
- 15) 日本化学会編:「第5版 化学便覧 応用化学編II」丸善, II-877, II-833, II-779, II-834 (1995).
- 16) H. R. Andrews, G. C. Ball, R. M. Brown, R. J. J. Cornett, W. G. Davies, B. F. Greiner, Y. Imahori, V. T. Koslowsky, J. McKay, G. M. Milton and J. C. D. Milton: *Development of the Chalk River program for chlorine-36*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B52, 243-248 (1990).
- 17) 環境化学研究会(編):「新しい排水基準とその分析法」, 環境化学研究会 (1994).
- 18) 日本環境化学会編:「第27回日本環境化学会講演会予稿集—環境ホルモンと塩素処理」日本環境化学会刊, 23 (1999).
- 19) レイチェル・カーソン:「沈黙の春」(青木梁一訳), 新潮社 (1997).
- 20) デボラ・キャドバリー:「メス化する自然」(古草秀子訳) 集英社, (1998).
- 21) シーア・コルボーン:「奪われし未来」(長尾力訳), 翔泳社 (1997).
- 22) シーア・コルボーン、養老孟司、高杉暹、田辺信介、井口泰泉、堀口敏宏、森千里、香山不二雄、椎葉茂樹、戸高恵美子:「よくわかる環境ホルモン学」環境新聞社 (1998).
- 23) 立花隆:「環境ホルモン」新潮社 (1998).
- 24) 筏 義人:「環境ホルモン」, 講談社ブルーバックス (1998年).

- 25) 環境庁環境保衛部環境安全課: 「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン計画 SPEED'98」、環境化学、Vol.8, No.3, 574-596 (1998).
- 26) 橋本俊次、勝真理子、関比呂伸、常藤透朗、伊藤裕康、森田昌敏: 「土壌、大気、ハト脂肪組織を用いた環境におけるダイオキシン類に関する研究」環境化学 (J. of Environm. Chem.) Vol. 9, No. 1, 53-69 (1999).
- 27) 康允硯、松田宗明、河野公栄、関丙允、脇本忠明: 環境化学 (J. of Environm. Chem.) , Vol. 9(1), 1-10 (1999).
- 28) 酒井伸一、出口晋吾、浦野慎弥、高月紘、恵和子: 「琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析」環境化学 (J. of Environm. Chem.)、Vol.9, No.2, 379-390 (1999).
- 29) J. E. Quintanilla-Lopez, R. Lebron-Aguilar and L. M. Polo-Diez: *Comparative study of clean-up and fractionation methods for the determination of organochlorine pesticides in lipids by gas chromatography*, J. Chromatography, 59, 303-311 (1992).
- 30) T. Nakano, M. Tsuji and T. Okuno: *Level of chlorinated organic compounds in the atmosphere*, Chemosphere, 16, 1781-1786 (1987).
- 31) M. J. Molina and F. S. Rowland: *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone*, Nature, 249, 810-812 (1974).
- 32) F. Wu and R. W. Carr: *Observation of the $CFCl_2CH_2O$ Radical in the Flash Photolysis of $CFCl_2CH_3$ in the Presence of O_2 . Kinetics of the Reactions of Cl and ClO with $CFCl_2CH_2O_2$ and CH_2CFClO_2* , J. Phys. Chem., 99, 3128-3136 (1995).
- 33) 富永 健: *Chlorofluorocarbons and Antarctic ozone hole*, KAGAKU (化学) 43(8), 542-543 (1988).
- 34) F. S. Rowland: *Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons*, Angew. Chem., Int. Ed. Eng., 35, 1786-1798 (1996).
- 35) Andrews, J. E., Brimblecombe, P., Jickells, T. D., and Liss. P. S. : 「地球環境科学入門」(渡辺正訳), シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社 (1999) .
- 36) H. G. M. Eggenkamp: *The stable isotope geochemistry of the halogens Cl and Br: a review of 15 years development*, Mineral. Mag., 62A, 343-344 (1998).
- 37) R. S. Kaufmann, A. Long, H. Bentley and S. Davis: *Natural chlorine isotope variations*, Nature, 309, 338-340 (1984).
- 38) 酒井 均、松久幸敬: 「安定同位体地球化学」東京大学出版会, 5 (1996).
- 39) F. W. Aston: *The constitution of the elements*, Nature, 104, 393-393 (1919).
- 40) M. Dorenfeldt: *Relative determination of the atomic weight of chlorine in Bamle apatite*, J. Am. Chem. Soc., 45, 1577-1579 (1923).
- 41) W. D. Harkins and S. B. Stone: *The isotopic composition and atomic weight of chlorine from meteorites and from minerals of non-marine origin*, J. Am. Chem. Soc, 48, 938-949 (1926).
- 42) T. C. Hoering and P. L. Parker: *The geochemistry of the stable isotopes of chlorine*, Geochim. Cosmochim. Acta, 23, 186-199 (1961).

- 43) A. O. Nier and E. E. Hanson: *A mass-spectrographic analysis of the ions produced in HCl under electron impact*, Phys. Rev., 50, 722-726 (1936).
- 44) H. R. Owen and O. A. Schaeffer: *The isotope abundances of chlorine from various sources*, J. Am. Chem. Soc., 77, 898-899 (1955).
- 45) H. C. Urey: *The thermodynamic properties of isotopic substances*, J. Chem. Soc., 69, 562-581 (1947).
- 46) T. Langvad: *Separation of chlorine isotopes by ion-exchange chromatography*, Acta Chem. Scand., 8, 526-527 (1954).
- 47) B. P. Konstantinov and E. A. Bakulin: *Separation of chloride isotopes in aqueous solutions of lithium chloride, sodium chloride, and hydrochloric acid*, Russ. J. Phys. Chem., 39, 315-318 (1965).
- 48) W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Garner and V. H. Dibeler: *Absolute isotopic abundance ratios and the isotopic weight of chlorine*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1519-1522 (1962).
- 49) J. W. Taylor and E. P. Grimsrud: *Chlorine isotopic ratios by negative ion mass spectrometry*, Anal. Chem., 41, 805-810 (1969).
- 50) J. F. Willey and J. W. Taylor: *Capacitive integration to produce high precision isotope ratio measurements on methyl chloride and methyl bromide*, Anal. Chem., 50, 1930-1933 (1979).
- 51) A. Long, C. J. Eastoe, R. S. Kaufmann, J. G. Martin, L. Wirt and J. B. Finley: *High-precision measurement of chlorine stable isotopes*, Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 2907-2912 (1993).
- 52) M. Musashi, G. Markl and R. Kreulen: *Stable chlorine-isotope analysis of rock samples: New aspects of chlorine extraction*, Anal. Chim. Acta, 362, 261-269 (1998).
- 53) H. G. M. Eggenkamp: *The geochemistry of chlorine isotopes*, Ph.D. Thesis, Utrecht University, The Netherlands, pp. 150 (1994).
- 54) B. D. Holt, N. C. Sturchio, T. A. Abrajano and L. J. Heraty: *Conversion of chlorinated volatile organic compounds to carbon dioxide and methyl chloride for isotopic analysis of carbon and chlorine*, Anal. Chem., 69, 2727-2733 (1997).
- 55) N. Jendrzewski, H. G. M. Eggenkamp and M. L. Coleman: *Sequential determination of chlorine and carbon isotopic composition in single microlitre samples of chlorinated solvent*, Anal. Chem., 69, 4259-4266 (1997).
- 56) A. Vengosh, A. R. Chivas and M. T. McCulloch: *Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry*, Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sec.), 79, 333-343 (1989).
- 57) Y.-K. Xiao, L. Jin and H.-P. Qi: *Investigation of thermal ion emission characteristics of graphite*, Int. J. Mass Spectr. Ion Processes, 107, 205-213 (1991).
- 58) Y.-K. Xiao and C.-G. Zhang: *High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs₂Cl⁺ ion*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 116, 183-192 (1992).

- 59) Y. K. Xiao, Y. M. Zhou and W. G. Liu: *Precise measurement of chlorine isotopes based on Cs_2Cl^+ by thermal ionization mass spectrometry*, Anal. Lett., 28, 1295-1304 (1995).
- 60) W. G. Liu, Y. K. Xiao, D. P. Sun, H. P. Qi, Y. H. Wang, L. Jin and Y. M. Zhou: *A preliminary study of chlorine isotopic composition of salt lakes in the Qaiam Basin*, Chin. Sc. Bull., 40, 699-700 (1995).
- 61) W. G. Liu, Y. K. Xiao, Q. Z. Wang, H. P. Qi, Y. H. Wang, Y. M. Zhou and P. V. Shirodkar: *Chlorine isotopic geochemistry of salt lakes in the Qaidam Basin, China*, Chem. Geol., 136, 271-279 (1997).
- 62) A. J. Magenheimer, A. J. Spivack, C. Volpe and B. Ransom: *Precise determination of stable chlorine isotopic ratios in low-concentration natural samples*, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3117-3121 (1994).
- 63) R. M. Bartholomew, F. Brown and M. Lounsbury: *Chlorine isotope effect in reactions of ter-butyl chloride*, Can. J. Chem., 32, 979-983 (1954).
- 64) R. A. Howald: *Ion pairs. I. Isotope effects shown by chloride solutions in glacial acetic acid*, J. Am. Chem. Soc., 82, 20-24 (1960).
- 65) W. T. Raynes, M. Grayson, N. M. Sergeev and N. D. Sergeeva: *$^{37}Cl/^{35}Cl$ isotope effects on the carbon and proton shielding in CH_3Cl : measurement and theory*, Chem. Phys. Lett., 226, 433-439 (1994).
- 66) H. G. M. Eggenkamp, R. Kreulen and A. J. Koster van Groos: *Chlorine stable isotope fractionation in evaporites*, Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 5169-5175 (1995).
- 67) H. G. M. Eggenkamp, J. J. Middelburg and R. Kreulen: *Preferential diffusion of ^{35}Cl relative to ^{37}Cl in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia*, Chem. Geology (Isot. Geosc. Sec.), 116, 317-325 (1994).
- 68) S. L. Madorsky and S. Strauss: *Concentration of isotopes of chlorine by the counter-current electromigration method*, J. Res. Natl. Bur. Stand., 38, 185-189 (1947).
- 69) A. J. Magenheimer, A. J. Spivack, P. J. Michael and J. M. Gieskes: *Chlorine stable isotope composition of the oceanic crust: Implications for Earth's distribution of chlorine*, Earth Planet. Sci. Lett., 131, 427-432 (1995).
- 70) G. Markl, M. Musashi and K. Bucher: *Chlorine stable isotope composition of granulites from Lofoten, Norway: Implications for the Cl isotopic composition and for the source of Cl enrichment in the lower crust*, Earth and Planet. Sci. Lett., 150, 95-102 (1977).
- 71) H. G. M. Eggenkamp and A. F. Koster van Groos: *Chlorine stable isotopes in carbonatites: Evidence for isotopic heterogeneity in the mantle*, Chem. Geology, 140, 137-143 (1997).
- 72) A. E. Boudreau, M. A. Stewart and A. J. Spivack: *Stable Cl isotopes and origin of high-Cl magmas of the Stillwater Complex, Montana*, Geology, 25, 791-794 (1997).
- 73) D. E. Desaulniers, R. S. Kaufmann, J. A. Cherry and H. W. Bentley: *^{37}Cl - ^{35}Cl variations in a diffusion-controlled groundwater system*, Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1757-1764 (1986).
- 74) C. J. Eastoe, J. M. Guilbert and R. S. Kaufmann: *Preliminary evidence for fractionation of stable*

- chlorine isotopes in ore-forming hydrothermal systems*, *Geology*, 17, 285-288 (1989).
- 75) C. J. Eastoe and J. M. Guilbert: *Stable chlorine isotopes in hydrothermal systems*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 4247-4255 (1992).
- 76) R. S. Kaufmann, S. K. Frape, R. McNutt and C. Eastoe: *Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters*, *Appl. Geochem.*, 8, 403-407 (1993).
- 77) F. M. Phillips and H. W. Bentley: *Isotopic fractionation during ion filtration. I. Theory*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 683-695 (1987).
- 78) B. Ransom, A. J. Spivack and M. Kastner: *Stable Cl isotopes in subduction-zone pore waters: Implications for fluid-rock reactions and the cycling of chlorine*, *Geology*, 23, 715-718 (1995).
- 79) Y. K. Xiao, W. G. Liu, Y. M. Zhou and D. P. Sun: *Isotopic compositions of chlorine in brine and saline minerals*, *Chin. Sci. Bull.*, 42, 406-409 (1997).
- 80) Sturchio, et al.: *Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer*, *Environ. Sci. & Technol.*, 32, 3037-3042 (1998).
- 81) N. Tanaka and D. M. Rye: *Investigation of thermal ion emission characteristics of graphite*, *Int. J. Mass Spectromet. Ion Processes*, 107, 205-213 (1991).
- 82) W. S. Price, N.-H. Ge, L.-Z. Hong and L.-P. Hwang: *Characterization of chloride ion binding to human serum albumin using Cl NMR null point spectral analysis*, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1095-1105 (1993).
- 83) E. M. van Warmerdam, S. K. Frape, R. Aravena, R. J. Drimmie, H. Flatt and J. A. Cherry: *Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents*, *Appl. Geochem.*, 10, 547-552(1995).
- 84) H. R. Andrews, V. T. Koslowsky, J. J. J. Cornett, W. G. Davies, B. F. Greiner, Y. Imahori, J. W. McKay, G. M. Milton and J. C. D. Milton: *AMS measurements of ^{36}Cl at Chalk River*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B92, 74-78 (1994).
- 85) P. W. Kubik, P. Sharma, R. T. D. Teng, S. Tullai-Fitzpatrick, S. Datar, U. Fehn, H. E. Gove and D. Elmore: *The AMS program at the University of Rochester*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B52, 238-242 (1990).
- 86) 水島俊彦 et al.: Private communication. (1998)
- 87) L. K. Fifield, T. R. Ophel, J. R. Bird, G. E. Calf, G. B. Allison and A. R. Chivas: *The chlorine-36 measurement program at the Australian National University*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B29, 114-119 (1987).
- 88) J. R. Bird, N. Shahgholi, A. Jenkinson, A. Smith, L. K. Fifield, T. Ophel and G. Allan: *Problems of contamination in chlorine-36 studies*, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, sect. B52, 348-350 (1990).
- 89) H. A. Synal, J. Beer, G. Bonani, C. Lukasczyk and M. Suter: *^{36}Cl measurements at the Zurich AMS facility*, *Nucl. Instr. Meth.*, B92, 79-84 (1994).
- 90) K. H. Purser: *AMS detection of chlorine-36 using small tandems*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Sect., B123, 167-169 (1997).

- 91) T. Tamai, S. Nishikawa, Y. Tanaka, T. Nakamura and T. Hirokatsu: *Determination of specific activity of radioactive chlorine nuclide with a radio ion chromatography*, Annu. Rep. Res. React. Inst., Kyoto Univ., 19, 124-129 (1986).
- 92) A. E. Ogard, J. L. Thompson, R. S. Rundberg, K. Wolfsberg, P. W. Kubik, D. Elmore and H. W. Bentley: *Migration of chlorine-36 and tritium from an underground nuclear test*, Radiochim. Acta, 44-45, 213-217 (1988).
- 93) F. M. Phillips, J. L. Mattick, T. A. Duval, D. Elmore and P. W. Kubik: *Chlorine 36 and tritium from nuclear weapons fallout as tracers for long-term liquid and vapor movement in desert soils*, Water Resour. Res., 24, 1877-1891 (1988).
- 94) H. A. Synal, J. Beer, G. Bonani, M. Suter and W. Wolfli: *Atmospheric Transport of Bomb-Produced ³⁶Cl*, Nucl. Instr. Meth., B52, 483-488 (1990).
- 95) R. J. Cornett, H. R. Andrews, L. A. Chant, W. G. Davies, B. F. Greiner, Y. Imahori, V. T. Koslowsky, T. Kotzer, J. C. D. Milton and G. M. Milton: *Is ³⁶Cl from weapons' test fallout still cycling in the atmosphere?*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B123, 378-381 (1997).
- 96) L. DeWayne Cecil and S. Vogt: *Identification of bomb-produced chlorine-36 mid-latitude glacial ice of North America*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B123, 287-289 (1997).
- 97) K. Kato, M. Habara, Y. Yoshizawa, U. Biebel, G. Haberstock, J. Heinzl, G. Korschinek, H. Morinaga and E. Nolte: *Accelerator mass spectrometry of chlorine-36 produced by neutrons from the Hiroshima bomb*, Int. J. Radiat. Biol., 58, 661-672 (1990).
- 98) R. J. Cornett, L. Chant, H. R. Andrews, W. G. Davies, B. F. Greiner, Y. Imahori, V. T. Koslowsky, T. Kotzer, J. C. D. Milton and G. M. Milton: *³⁶Cl and ¹²⁹I in teeth and bones*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B123, 249-253 (1997).
- 99) S. C. Sheppard, L. H. Johnson, B. W. Goodwin, J. C. Tait, D. M. Wuschke and C. C. Davison: *Chlorine-36 in nuclear waste disposal I. Assessment results for used fuel with comparison to ¹²⁹I and ¹⁴C*, Waste Manage., 16, 607-614 (1996).
- 100) S. J. Parry, B. A. Bennett, R. Benzing and A. E. Lally: *Radiochemical methods in nuclear waste management*, J. Radioanal. Nucl. Chem., 219, 191-196 (1997).
- 101) L. Ashton, P. Warwick and D. Giddings: *The measurement of ³⁶Cl and ¹²⁹I in concrete wastes*, Analyst, 124, 627-632 (1999).
- 102) 伊藤光雄: private communication (1999).
- 103) S. C. Sheppard, W. G. Evenden and C. R. Macdonald: *Variation among chlorine concentration ratios for native and agronomic plants*, J. Environ. Radioact., 43, 65-76 (1999).
- 104) S. Jiang and F. Huang: *Study of an origin of chlorine-36 nuclei in nature. ³⁶Ar(n,p)³⁶Cl reaction*, Chin. Sci. Bull., 37, 1200-1202 (1992).
- 105) D. Elmore, N. J. Conard, P. W. Kubik, H. E. Gove, M. Wahlen, J. Beer and M. Suter: *Chlorine-36 and beryllium-10 profiles in Greenland ice: dating and production rate variations*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B29, 207-210 (1987).
- 106) A. Priller, G. Korschinek, E. Nolte and W. Ruehm: *A search for correlation between fallout of*

- cosmogenic chlorine-36 and solar activity*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B52, 618-620 (1990).
- 107) J. O. H. Stone, J. M. Evans, L. K. Fifield, G. L. Allan and R. G. Cresswell: *Cosmogenic chlorine-36 production in calcite by muons*, Cosmochim. Acta, 62, 433-454 (1998).
- 108) J. J. Connel, M. A. DuVernois and J. A. Simpson: *The cosmic-ray radioactive nuclide ^{36}Cl and its propagation in the galaxy*, Astrophys. J., 509, L97-L100 (1998).
- 109) M. D. Keywood, L. K. Fifield, A. R. Chivas and R. G. Cresswell: *Fallout of chlorine-36 to the earth's surface in the southern hemisphere*, J. Geophys. Res., [Atmos.], 103, 8281-8286 (1998).
- 110) B. D. Leavy, F. M. Phillips, D. Elmore, P. W. Kubik and E. Gladney: *Measurement of cosmogenic chlorine-36/chlorine in young volcanic rocks: an application of accelerator mass spectrometry in geochronology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B29, 246-250 (1987).
- 111) M. A. Plummer, F. M. Phillips, J. Fabryka-Martin, H. J. Turin, P. E. Wigand and P. Sharma: *Chlorine-36 in fossil rat urine: an archive of cosmogenic nuclide deposition during the past 40,000 years*, Science, 277, 538-541 (1997).
- 112) M. G. Zreda, F. M. Phillips, D. Elmore, P. W. Kubik, P. Sharma and R. I. Dorn: *Cosmogenic chlorine-36 production rates in terrestrial rocks*, Earth Planet. Sci. Lett., 105, 94-109 (1991).
- 113) E. Mazor: *Reinterpretation of chlorine-36 data: physical processes, hydraulic interconnections and age estimates in groundwater systems*, Appl. Geochem., 7, 351-360 (1992).
- 114) F. M. Phillips, M. G. Zreda, J. C. Gosse, J. C. Klein, J. Klein, E. B. Evenson, R. D. Hall, O. A. Chadwick and P. Sharma: *Cosmogenic ^{36}Cl and ^{10}Be ages of Quaternary glacial and fluvial deposits of the Wind River Range, Wyoming*, Geol. Soc. Am. Bull., 109, 1453-1463 (1997).
- 115) M. Zreda and J. A. Noller: *Ages of prehistoric earthquakes revealed by cosmogenic chlorine-36 in a bedrock fault scarp at Hebgen Lake*, Science, 282, 1097-1099 (1998).
- 116) G. M. Milton, S. J. Kramer, T. G. Kotzer, J. C. D. Milton, H. R. Andrews, L. A. Chant, R. J. Cornett, W. G. Davies, B. J. Greiner, Y. Imahri, V. T. Koslowsky and J. W. McKay: *Cl 36 - A potential paleodating tool*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B123, 371-377 (1997).
- 117) H. W. Bentley, F. M. Phillips, S. N. Davis, M. A. Habermehl, P. L. Airey, G. E. Calf, D. Elmore, H. E. Gove and T. Torgersen: *Chlorine-36 dating of very old groundwater 1. The Great Artesian Basin, Australia*, Water Resour. Res., 22, 1991-2001 (1986).
- 118) J. Fabryka-Martin, S. N. Davis and D. Elmore: *Applications of iodine-129 and chlorine-36 in hydrology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B29, 361-371 (1987).
- 119) G. Vourvopoulos, J. V. Brahana, E. Nolte, G. Korschinek, A. Priller and B. Dockhorn: *Chlorine-36 measurements and the hydrology of an acid injection site*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B52, 451-454 (1990).
- 120) W. Balderer and H. A. Synal: *Use of chlorine-36 as tracer for the evolution of waters in geothermal and tectonically active areas in Western Turkey*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B123, 387 (1997).
- 121) C. Korbmacher, H. Helbig, M. Blank, S. Dressler, F. Stahl and M. Wiederholt: *Characterization*

- of chloride/bicarbonate exchange in A10 vascular smooth muscle cells using chlorine-36(1-), Biochim. Biophys. Acta, 985, 67-74 (1989).*
- 122) L. Carlsen, P. Lassen, J. V. Christiansen, P. Warwick, A. Hall and A. Randall: *Radio-labeling of humic and fulvic materials for use in environmental studies*, *Radiochim. Acta*, 58-59, 371-376 (1992).
- 123) H. Muller and I. Hagenlocher: *Chemical effects of nuclear transformations in mixed crystals*, *Radiochim. Acta*, 56, 73-77 (1992).
- 124) K. Berei, L. Vasaros and I. Kiss: *Reactions of recoil chlorine-38 atoms with dichloroethanes*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 3003-3011 (1986).
- 125) J. G. Lo, J. H. Chao and J. T. Chuang: *Preparation of labelled ^{38}Cl hydrocarbons by recoil ^{38}Cl atom reaction and detection by radio-gas chromatographic techniques*, *Appl. Radiat. Isot.*, 38, 685-688 (1987).
- 126) J.-h. Chao and J.-g. Lo: *Recoil chlorine reactions with ethylene*, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Article*, 185, 355-367 (1994).
- 127) A. Y. Wang, J. G. Lo and J. H. Wang: *Radio-high-performance liquid chromatographic study on radioactive chlorine-38 compounds*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 166, 287-297 (1992).
- 128) G. Ghosh and M. C. Drew: *Comparison of analytical methods for extraction of chloride from plant tissue using chlorine-36 as tracer*, *Plant Soil*, 136, 265-268 (1991).
- 129) 米沢伸四郎、市村茂樹、黒沢達也、松江秀明: 「JRR-3M 放射化分析設備による半減期秒オーダーの短寿命核種を利用する中性子放射化分析」 JAERI-Tech 98-046, 日本原子力研究所刊(1998).
- 130) K. Berei and L. Vasaros: *Substituent effects in hot replacement by recoil halogens. Part 3. Bromine replacement by recoil and photolytic chlorine atoms*, *Radiochim. Acta*, 77, 59-62 (1997).
- 131) M. C. Lagunas-Solar, O. F. Carvacho, F. Omar and R. R. Cima: *Cyclotron production of PET radionuclides: ^{34m}Cl (33.99 min; β^+ 53%; IT 47%) with protons on natural isotopic chlorine-containing targets*, *Appl. Radiat. Isot.*, 43, 1375-1381 (1992).
- 132) H. Vonach, A. Pavlik, A. Wallner, M. Drosig, R. C. Haight, D. M. Drake and S. Chiba: *Spallation reactions in ^{27}Al and ^{56}Fe induced by 800 MeV protons*, *Phys. Rev. C: Nucl. Phys.*, 55, 2458-2467 (1997).
- 133) R. L. Kozub, J. F. J. Shriner, M. M. Hindi, R. Holzmann, R. V. F. Janssens, T. L. Khoo, W. C. Ma, M. Drigert, U. Garg and J. J. Kolata: *Electromagnetic transitions in neutron-rich chlorine-40*, *Phys. Rev. C: Nucl. Phys.*, 37, 1791-1793 (1988).
- 134) 小泉英明 (編): 「環境計測の最先端」 三田出版会, 第4部, 323-336 (1997).

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
インダクタンス	テスラ	T	Wb/m ²
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射線エネルギー	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J

1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m

1 b = 100 fm² = 10⁻²⁸ m²

1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa

1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²

1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq

1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg

1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy

1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘 度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
 = 4.184 J (熱化学)
 = 4.1855 J (15 °C)
 = 4.1868 J (国際蒸気表)

仕事率 1 PS (仏馬力)
 = 75 kgf·m/s
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

環境中における安定および放射性塩素同位体研究の現状と課題

R100

古紙配合率100%
白化度70%再生紙を使用しています