

ISSN 2189-7107

KURRI-EKR-20

PRINT ISSN 1342-0852

PRINT KR- 213

京都大学原子炉実験所
「第 52 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 52th KURRI Scientific Meeting

開催日：平成 30 年 1 月 25、26 日
(January 25 & 26, 2018)

京都大学原子炉実験所

Research Reactor Institute, Kyoto University

第 52 回京都大学原子炉実験所学術講演会プログラム

開催日：平成 30 年 1 月 25 日(木) 10:30 ～1 月 26 日(金) 15:40

口 頭 発 表：京都大学原子炉実験所 事務棟会議室

ポスター発 表：同 図書棟会議室

1 月 25(木) 10:30～17:30

開会の挨拶 (10:30～10:40) 所長 川端祐司

トピック講演

T1) 10:40～11:20 座長 藤井紀子

自発的アミノ酸修飾が関与する加齢性白内障発症機構の解明…………… 1
放射線生命科学研究所 (基礎老化研究部門 (寄附))
高田 匠

新人講演

N1) 11:20～12:00 座長 木野村 淳

陽電子ビームを用いた空孔型欠陥研究 — 金属材料における原子空孔…………… 5
原子力基礎工学研究部門 (照射材料工学研究分野)
藪内 敦

————— (休 憩) 12:00～13:00 —————

トピック講演

T2) 13:00～13:40 座長 森 一広

量子ビーム実験と構造モデリングによるリン酸塩ガラスのネットワーク構造解析…………… 8
粒子線基礎物性研究部門 (中性子材料科学研究分野)
小野寺陽平

新人講演

N2) 13:40～14:20 座長 川端祐司

パルス中性子源における中性子共鳴スピネコー分光法の研究…………… 11
粒子線基礎物性研究部門 (中性子応用光学研究分野)
小田達郎

————— (休 憩) 14:20～14:30 —————

特別講演

S1) 14:30～15:30 座長 高橋知之

放射線管理 (学)：将来に向けて…………… 14
原子力基礎工学研究部門 (放射線安全管理工学研究分野)
高橋千太郎

一般講演 (ポスター発表) (15:40~17:30)

- P1) 電子線型加速器を用いた医療用放射性核種の製造技術についての基礎検討…………… 18
○関本 俊、糸洲慧視 (京大原子炉)、田所孝広、可児祐子、上野雄一郎 ((株)日立製作所)、大槻 勤 (京大原子炉)
- P2) 有機水銀分解酵素の中性子解析のための最小培地試料作成と構造解析…………… 19
○森本幸生、喜田昭子 (京大原子炉)
- P3) 対数増殖期における納豆菌のガンマ線耐性…………… 20
○茶竹俊行、齊藤 剛 (京大原子炉)、柳澤泰任 (千葉科学大薬)
- P4) X線・中性子反射率法による潤滑界面の平均構造評価の試み…………… 21
○日野正裕 (京大原子炉)、足立 望、戸高義一 (豊橋技科大) 大場洋次郎 (原子力機構)、平山朋子 (同志社大工)
- P5) J-PARC/MLF BL06 中性子共鳴スピネコー分光器群(VIN ROSE)と中性子集光ミラー
開発の現状 3…………… 22
○日野正裕、小田達郎、吉永尚生 (京大原子炉)、遠藤 仁、山田悟史 (高エネ機構)、細島拓也、武田 晋、河合利秀、山形 豊 (理研)、瀬戸秀紀 (高エネ機構)、川端祐司 (京大原子炉)
- P6) 燃料集合体チャンネルボックス内気泡拡散現象の実験研究…………… 23
○沈 秀中 (京大原子炉)、日引 俊 (米国パーデュー大)
- P7) 各種固液界面分析手法による金属基板への実用添加剤の吸着構造解析
ー水中におけるカルボン酸ナトリウムの吸着構造およびナノトライボロジー特性…………… 24
○赤松直樹、岡田僚平、平山朋子、松岡 敬、坂本英俊 (同志社大)、服部章秀 (出光興産)、日野正裕 (京大原子炉)
- P8) 大気エアロゾル金属成分の粒径別濃度…………… 25
○伊藤憲男、溝畑 朗 (大阪府立大学)、飯沼勇人、奥村 良 (京大原子炉)
- P9) グルコサミン型 BNCT 用ホウ素キャリアーの設計・合成と機能評価…………… 26
○上田大貴、伊藤太基、澤本泰宏、田中智博 (東京理大薬)、青木 伸 (東京理大薬、東京理大イメージングフロンティアセ)
- P10) B2 型金属間化合物中の異なる欠陥種への水素捕獲…………… 27
○角倉優雅、岩瀬彰宏 (大阪府大工)、徐 虬 (京大原子炉)、大澤一人 (九大応力研)、齋藤勇一 (原子力機構)、堀 史説 (大阪府大工)
- P11) 天然腐植物質の錯生成能に及ぼすガンマ線照射効果…………… 28
○後藤涼平 (京大院工)、齊藤 剛、上原章寛 (京大炉)、小林大志、佐々木隆之 (京大院工)
- P12) 中性子照射ウラン酸化物からの核種溶出挙動…………… 29
○坂本峻一、佐々木隆之 (京大院工) 秋山大輔、桐島 陽 (東北大多元研)、小林大志 (京大院工) 佐藤修彰 (東北大多元研)
- P13) 原発事故後の昆虫類に対する放射線影響評価：カイコを利用した被ばく実験と線量評価…………… 30
○田中草太 (京大院農学)、木野内忠稔、高橋知之、牧 大介、田中浩基 (京大原子炉)、納富昭弘 (九大院医学研究院)、高橋千太郎 (京大原子炉)

| | | |
|------|--|----|
| P14) | 多元素メスバウアー分光法の開発の現状…………… | 31 |
| | ○北尾真司、小林康浩、窪田卓見、齋藤真器名、増田 亮、黒葛真行 (京大原子炉)、 石橋宏基、細川修一 (京大院理)、瀬戸 誠 (京大原子炉) | |
| P15) | 超好熱性アーキアの補酵素 A 生合成経路に固有の酵素群の構造解析…………… | 32 |
| | ○喜田昭子 (京大原子炉)、岸本麻子 (京大院理)、下坂天洋、石橋拓也、富田宏矢、 横大路裕介 (京大院工)、今中忠行 (立命館大生命科学) 跡見晴幸 (京大院工)、三木邦夫 (京大院理) | |
| P16) | 平面波コヒーレントチェレンコフ放射における放射強度の誘電体長依存性の研究…………… | 33 |
| | ○清 紀弘 (産総研)、高橋俊晴 (京大原子炉) | |
| P17) | 水中のトリチウムと水酸化物中の水素のイオン交換…………… | 34 |
| | ○橋爪秀夫 (物・材機構)、上原章寛、福谷 哲 (京大原子炉) 藤井和子、安藤寿浩 (物・材機構) | |
| P18) | 鉛ビスマス気泡塔内のポイド率計測および乱流モデルを用いた数値解析に関する研究…………… | 35 |
| | ○有吉 玄、稲富良太 (京大院)、伊藤大介、齊藤泰司 (京大原子炉) | |
| P19) | 二流体モデルによる鉛ビスマス気液二相流動特性の予測…………… | 36 |
| | ○前田啓介、有吉 玄 (京大院エネ)、伊藤大介、伊藤 啓、齊藤泰司 (京大原子炉) | |
| P20) | 複合原子力科学のための次世代高繰り返しシンクロトロン設計…………… | 37 |
| | ○不破康裕、栗山靖敏、上杉智教、石 禎浩 (京大原子炉) | |
| P21) | α 壊変反跳核 ^{229m}Th のガス反応試料からの真空紫外光測定…………… | 38 |
| | ○安田勇輝、笠松良崇、重河優大、篠原 厚 (阪大院理)、高宮幸一、大槻 勤 (京大原子炉)、 三頭聰明 (東北大金研・大洗) | |
| P22) | γ 線照射還元法を用いた Cu ナノ粒子合金化による耐酸化性向上に関する研究…………… | 39 |
| | ○田中元彬、戸田晋太郎、谷 真海、岩瀬彰宏 (大阪府大院)、水越 克 (東北大金研)、田口 昇、 田中真悟 (産総研)、松井利之 (大阪府大推進機構)、徐 虬 (京大原子炉)、堀 史説 (大阪府大院) | |
| P23) | Zr(IV)-有機酸の錯生成に及ぼす官能基の影響…………… | 40 |
| | ○王 鵬、小林大志、佐々木隆之 (京大院工)、上原章寛 (京大原子炉) | |
| P24) | B-3 小型多目的中性子回折計建設の進捗状況 2017…………… | 41 |
| | ○森 一広、奥村 良、吉野泰史 (京大原子炉)、佐藤節夫 (高エネ研)、平賀晴弘 (KAERI) 岩瀬謙二 (茨城大工)、奥村明央 (京大院工) | |
| P25) | 原子炉中性子によって生じる DNA 損傷分析…………… | 42 |
| | ○寺東宏明、徳山由佳、森加奈恵 (佐大総分セ)、松田外志朗、山西弘城 (近大炉) | |
| P26) | 硝酸溶液からのパラジウムの溶媒抽出特性…………… | 43 |
| | ○荒木優太、守田美咲、川上貴大 (阪大工)、上原章寛、福谷 哲 (京大原子炉)、津幡靖宏、 松村達郎 (原子力機構)、加藤千囿、藤井俊行 (阪大工) | |
| P27) | ジグリコールアミド化合物を用いた硝酸溶液からのロジウムの溶媒抽出…………… | 44 |
| | ○守田美咲、荒木優太、川上貴大 (阪大工)、上原章寛、福谷 哲 (京大原子炉)、津幡靖宏 松村達郎 (原子力機構)、加藤千囿、藤井俊行 (阪大工) | |
| P28) | 粘土鉱物中のセシウムに与えるシデロホアの影響…………… | 45 |
| | ○木村建貴 (京大工)、福谷 哲、池上麻衣子 (京大原子炉) | |
| P29) | 液膜センサの開発と二相流計測への応用…………… | 46 |
| | ○松下貴博 (京大院エネ)、伊藤大介、伊藤 啓、齊藤泰司 (京大原子炉) | |

| | | |
|------|--|----|
| P30) | サイズ排除クロマトグラフィー小角 X 線散乱 (SEC-SAXS) システムの立ち上げ…………… | 47 |
| | ○井上倫太郎、茶竹俊行、佐藤信浩、守島 健、杉山正明 (京大原子炉) | |
| P31) | X 線小角散乱による大豆タンパク質の凝固過程の追跡…………… | 48 |
| | ○佐藤信浩、井上倫太郎、守島 健、杉山正明 (京大原子炉)、東野ゆうき、裏出令子 (京大院農) | |
| P32) | 超遠心分析を用いたタンパク質溶液構造研究…………… | 49 |
| | ○守島 健(京大原子炉)、酒巻裕介(京大院理)、井上倫太郎、佐藤信浩、杉山正明 (京大原子炉) | |
| P33) | マルチドメイン蛋白質の溶液構造解析に関する研究…………… | 50 |
| | ○中川 洋 (原子力機構、JST さきがけ)、斉尾智英 (JST さきがけ、北大理)、杉山正明、井上倫太郎 (京大原子炉) | |
| P34) | Chinese Hamster 卵巣細胞由来 HSPB1 の機能と構造…………… | 51 |
| | ○養王田 正文、謝 英良、山本陽平 (農工大院工)、岡 俊彦 (静大理) | |
| P35) | 小角中性子散乱を用いた高分子主鎖の溶媒依存性反転の機構解明…………… | 52 |
| | ○長田裕也、西川 剛、杉野目道紀(京大院工)、佐藤宗太 (東大院理、JST ERATO)、杉山正明 (京大原子炉)、Lionel Porcar、Anne Martel (ILL)、井上倫太郎、佐藤信浩 (京大原子炉) | |
| P36) | 溶液散乱を利用した時計タンパク質複合体の構造解析…………… | 53 |
| | ○矢木宏和 (名市大・院薬) | |
| P37) | 転写因子 Sp1 と TAF4 の相互作用の分子機構…………… | 54 |
| | ○星野 大、日比野絵美 (京大院薬)、井上倫太郎、杉山正明 (京大原子炉)、桑原 淳 (同女大薬)、松崎勝巳 (京大院薬) | |
| P38) | 混雑環境下における α -crystallin の構造およびダイナミクス…………… | 55 |
| | ○酒巻裕介 (京大院理)、井上倫太郎、守島 健、佐藤信浩、藤井紀子、杉山正明 (京大原子炉) | |
| P39) | 化学交換法における同位体分別研究…………… | 56 |
| | ○裕 隆太、義本孝明 (大産大)、佐久間洋一 (東工大原子炉)、藤井俊行 (阪大工)、福谷 哲、芝原雄司 (京大原子炉) | |

1 月 26 日(金) 10:00~15:40

トピック講演

| | | | |
|-----|-------------|------------------------------------|----|
| T3) | 10:00~10:40 | 座長 齊藤泰司 | |
| | | パルス中性子イメージングによる鉛ビスマス固液相構造の可視化…………… | 57 |
| | | 原子力基礎工学研究部門 (極限熱輸送工学研究分野) | |
| | | 伊藤大介 | |

新人講演

| | | | |
|-----|-------------|---------------------------|----|
| N3) | 10:40~11:20 | 座長 齊藤泰司 | |
| | | 混相界面運動の数値解析…………… | 59 |
| | | 原子力基礎工学研究部門 (極限熱輸送工学研究分野) | |
| | | 伊藤 啓 | |

新人講演

- N4) 11:20~12:00 座長 杉山正明
疎水性内包ミセルのキャラクタリゼーション…………… 62
粒子線基礎物性研究部門 (粒子線物性学研究分野)
守島 健
_____ (休 憩) 12:00~13:00 _____

プロジェクト研究成果講演

- PJ1) 13:00~13:40 座長 藤井紀子
中性子捕捉反応を利用した植物におけるホウ素動態の分析法の開発と
その生理機能の解明…………… 65
放射線生命科学研究部門 (放射線機能生化学研究分野)
木野内忠稔
_____ (休 憩) 13:50~14:00 _____

新人講演

- N5) 13:40~14:20 座長 鈴木 実
IL-6による放射線抵抗性獲得は γ 線照射後のミトコンドリア由来酸化ストレスを抑制する
ことにより引き起こされる…………… 67
粒子線腫瘍学研究センター (粒子線腫瘍学研究分野)
玉利勇樹
_____ (休 憩) 14:20~14:30 _____

特別講演

- S2) 14:30~15:30 座長 上林宏敏
走りっぱなしの40年間
—強震動予測研究との出会いもあって—…………… 70
安全原子力システム研究センター (原子力防災システム研究分野)
釜江克宏

閉会の挨拶 (15:30~15:40) 所長 川端祐司

(T1) 自発的アミノ酸修飾が関与する加齢性白内障発症機構の解明

(京大原子炉) 高田 匠

【はじめに】

眼球内の水晶体組織、その構成蛋白質中では自発的アミノ酸修飾が加齢に応じて蓄積する。代表的なものとして、アスパラギン残基(Asn)およびグルタミン残基(Gln)のアスパラギン酸残基、グルタミン酸残基(Glu)への脱アミド化や、Asp、Glu 各残基の異性化(β -Asp 化や D-Asp 化など)がある[1]。我々は、これら脱アミド化修飾と Asp 異性化に着目した研究を進めている[2-5]。これらの修飾が水晶体へと及ぼす影響を明らかにし、それを抑制することによる加齢性白内障の予防・治療法を開発することが我々の研究目的である。

一般に、蛋白質中のアミノ酸残基は修飾の前後で生成物の質量が異なるため、質量分析装置を用いて分析することが多い。我々も脱アミド化部位の分析に際しては、質量分析法を用いてきた。他方、質量数が同一のため、これまで分析が困難であった Asp 残基の異性化部位に関しては、極微量スケールの液体クロマトグラフ質量分析装置(nano-LCMS)を用いて検出する手法を開発した[6]。さらに最近では、修飾部位の Asp を他アミノ酸残基に置換した蛋白質を作成し、評価することで、Asp 異性化が水晶体構成蛋白質へと及ぼす影響を予測している。

【水晶体を構成するクリスタリン蛋白質】

水晶体器官は、光を透過させ焦点を調整するレンズ機能を有する。その機能を発揮するためには、クリスタリン蛋白質の可溶性が必須である。しかしながら、加齢期間中では、種々の原因により水晶体を構成する蛋白質中でアミノ酸の修飾が生じ、蛋白質が不溶化し、不溶化した蛋白質は水晶体内に沈着する。これが加齢性白内障の発症要因である。

水晶体を構成する蛋白質は数種類のクリスタリンファミリーから成る。水晶体をすり潰し、抽出した可溶性蛋白質をゲルろ過クロマトグ

ラフィーでサイズ別に分画した結果を図 1 に示す。

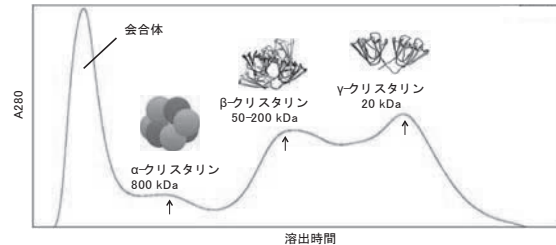


図 1) 56 歳水晶体のゲル濾過クロマトグラムおよび各クリスタリン

このクロマトグラフィー中ではサイズの大きい分子ほど早くカラムから溶出される。最初の巨大ピークは全クリスタリンの会合体である。続いて早期に溶出する α -クリスタリンは α A-、 α B-クリスタリンの 2 種類のサブユニットから構成される 40 量体もの巨大会合体である。 α -クリスタリンは熱ショック蛋白質ファミリーに属し、水晶体内においては β -クリスタリンや γ -クリスタリンの不溶化を防ぐ、分子シャペロン機能を有する(この相互作用時に生じるのが最初の巨大ピークに含まれる会合体である)。 β -クリスタリンは配列、構造相似性の高い 7 種類が確認されており(β -クリスタリンファミリー)、それぞれ 2-6 量体を構成している。 γ -クリスタリンは、ヒトの場合 6 種類が確認されており(γ -クリスタリンファミリー)、各々ほぼ類似性の高い単量体として存在している。 β -、 γ -クリスタリンは共に、長期にわたる水晶体の透明性維持と屈折率維持の役割を担う[7]。しかしながら、クリスタリン蛋白質中のアミノ酸残基に修飾が生じるとクリスタリンの高次構造が乱れ、可溶性が低下する。しかし、そのプロセスに関しては不明部分も多く、効果的な抑制方法は報告されていない。したがって、白内障の有効な予防手段は報告されておらず、先進国においては、加齢性白内障の根治は発症後の外科的手法に

委ねられている。

【脱アミド化および異性化機構について】

ヒト眼球におけるクリスタリン蛋白質中の Asn 残基、Gln 残基は時間に依存して非酵素的かつ部位特異的に脱アミド化し、それぞれ Asp 残基、Glu 残基となる(図 2)。Asn 残基の脱アミド化反応は、Asn 残基の C 末端側の隣接残基の窒素原子上の孤立電子対が Asn 残基の側鎖のアミノ基上の炭素原子を求核攻撃することで始まる。続いて、Asn 残基は 5 員環中間体を形成し、続く開環反応により Asp 残基が生成する。一方、Asp 残基の異性化反応も同様に Asp 残基 C 末端側ペプチド結合中の窒素原子上の孤立電子対が Asp 残基の側鎖アミノ基上の炭素原子を求核攻撃することで開始する。これらに共通して反応経路上に見られる環状中間体に対し、プロトンが再付加する方向に依存して L-スクシンイミド、または D-スクシンイミドが生じる。その後のスクシンイミドの開環反応により、L-スクシンイミドから L- α -Asp、L- β -Asp が生じ、D-スクシンイミドから D- α -Asp、D- β -Asp が生じる。Gln から Glu への脱アミド化や異性化は、これらの反応が 6 員環中間体をベースとして行われる[8, 9]。

Asp 残基の異性体は修飾前後の質量が同一であることから、質量分析装置では修飾部位の

同定が困難である。しかし、実際に Asp を含む任意の合成ペプチドと同配列ペプチド中の Asp 部位を異性体に置き換えた合成ペプチドを逆相クロマトグラフィーで溶出時間を比較してみると、異性体の有無や種類で溶出時間が異なる場合が多い。我々は、この性質を利用して Asp 残基の異性体分析法の開発に成功した[6]。

【質量分析装置による異性化分析について】

我々は微量液体クロマトグラフィーと質量分析装置を組み合わせた装置(LC-MS)によりアミノ酸の異性体分析を行っている。試料としては目的組織や蛋白質を酵素で断片化したペプチド混合物を用いる。ペプチド混合物を LC-MS に導入すると、液体クロマトグラフィー部分で分離した各ペプチド断片が、順次、質量分析装置に取り込まれる。観測されたすべてのペプチドピークはソフトウェアにより各々同定され、各ペプチドの質量とアミノ酸配列が示される。ここまでは通常の使用方法であり、本手法により各ペプチド分子量やアミノ酸配列を結果として得ることができる。

一方、ペプチド中のアミノ酸の異性体分析では、その過程で生じる各ピークの溶出時間にも着目する。通常、目的ペプチドのピークを表示させると、得られる結果は一本のピークのみで

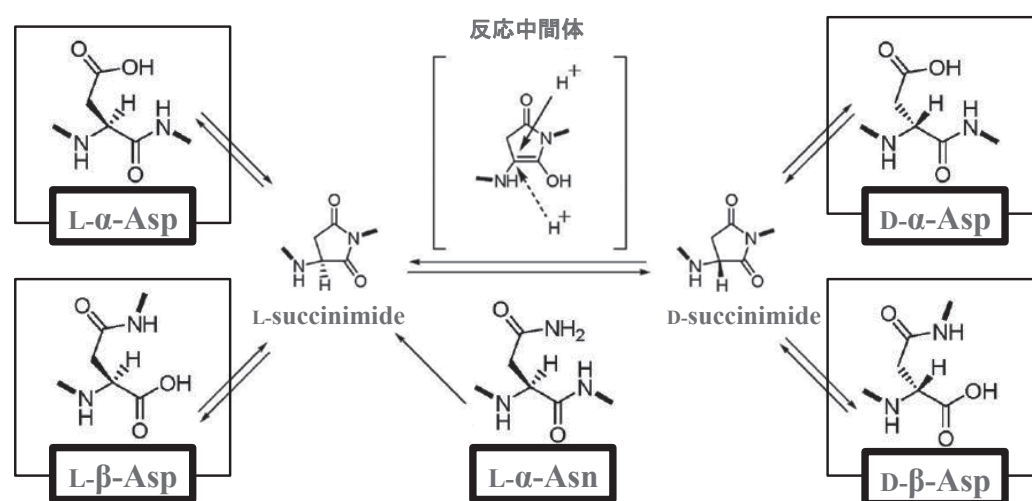


図 2) アスパラギン残基の脱アミド化機構と、アスパラギン酸残基の異性化機構

あるはずだが、Asp 異性体を含むペプチドは、その数に応じたピーク数を示す(図 3)。この現象は、異性化 Asp を含むペプチドの疎水性変化に由来する。

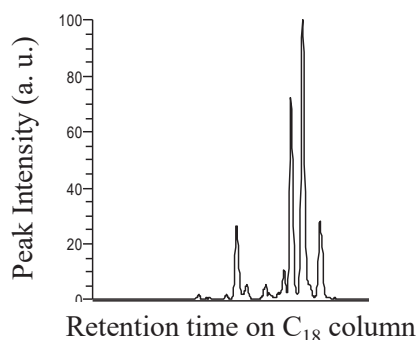


図 3) 加齢後水晶体後の全ピークから、Asp を含むペプチドを分子量で選択したピーク

このようにして、蛋白質のどの部位に Asp 残基異性体が存在するかを迅速に特定できる。しかし、この段階では異性体の種類は特定できていない。この問題をクリアするためには、標的ペプチドの配列ごとに四種類の Asp 残基を異性体に置換したペプチドを化学合成し、溶出時間を確認することで、各ピークの同定をおこなう。しかし、四種類のペプチド合成には手間、費用がかかる欠点がある。そのため、より簡便・迅速な Asp 残基異性体由来のピーク同定方法の開発が望まれていた。近年、我々はそれぞれの異性体を認識する酵素を用いることで、従来法の欠点を克服した[10]。

【クリスタリン中のアミノ酸残基の修飾が及ぼす影響】

クリスタリン内の Asn 残基や Gln 残基に脱アミド化が生じると、それに伴い生じる負電荷がクリスタリン内部で新たな荷電性相互作用の変化を引き起こし、クリスタリン内部の構造変化が生じる[4]。また、外部露出領域で生じる脱アミド化は、分子間の相互作用に影響を及ぼす[4, 5]。これらは、実際に脱アミド化修飾が見られた部位に脱アミド化修飾モデル変異を導入したクリスタリンを作成し、その物性を野生型と比較して得られた結果である[4, 5, 11]。

一方、これまで、蛋白質中に異性化 Asp を導入する手法は存在しない。そこで近年、我々は Asp 異性化が蛋白質に及ぼす影響を推測するべく、標的 Asp 部位を、さまざまな他アミノ酸残基に置換したクリスタリンを作成し、構造・機能解析をおこなっている。Asp 異性化反応に関しては、D-体化が側鎖の反転を生じ β 結合形成がペプチド主鎖の伸長を促すことから、修飾の生じる前後で蛋白質の局所構造が異なっており、これが蛋白質本来の機能へと影響すると考えている。

【おわりに】

代謝の乏しい水晶体中では、各クリスタリン内のアミノ酸配列や局所構造に応じて部位特異的に Asn 残基の脱アミド化や Asp 残基の異性化が進行する。これらの修飾物の蓄積が、クリスタリン蛋白質の機能不全、つまり加齢性の白内障の一因であると我々は考えている。逆に、それらを抑制することで、白内障の予防や治療は可能になると考えられる。今後は、我々が開発改良をおこなってきた手法を、他の老化組織にも用い、Asp 異性化修飾を新しい加齢バイオマーカーとして確立してゆきたい。

【参考文献】

- [1] Wilmarth, P.A., *et al.*, J Proteome Res. **5(10)** (2006) 2554-2566.
- [2] Fujii, N., *et al.*, Biochim Biophys Acta. **1204(2)** (1994) 157-163.
- [3] Fujii, N., *et al.*, J Biochem. **116(3)** (1994) 669.
- [4] Takata, T., *et al.*, Biochemistry. **46(30)** (2007) 8861-8871.
- [5] Takata, T., *et al.*, Protein Sci. **17(9)** (2008) 1565-1575.
- [6] Fujii, N., *et al.*, J Biol Chem. **287(47)** (2012) 39992-40002.
- [7] Bloemendal, H., *et al.*, Prog Biophys Mol Biol. **86(3)** (2004) 407-485.
- [8] Geiger, T., *et al.*, J Biol Chem. **262(2)** (1987)794.
- [9] Stephenson, R.C., *et al.*, J Biol Chem. **264(11)** (1989) 6164-6170.
- [10] Maeda, H., *et al.*, Anal Chem. **87(1)** (2015) 568.
- [11] Takata, T., *et al.*, Mol Vis. **15** (2009) 241-249.

(N1) 陽電子ビームを用いた空孔型欠陥研究 – 金属材料における原子空孔

(京大原子炉) 藪内 敦

1. はじめに：1960年代には金属材料中で熱平衡に存在する原子空孔（熱平衡空孔）の濃度を観測する方法として、金属試料のマクロスコピックな長さ（格子定数の熱膨張率の違いを測定する手法が採られていた[1]）。しかし上記の差異は非常に小さく、この手法を適用できる材料は限られていた。現在では、金属・半導体等の結晶性材料中の原子空孔型欠陥を高感度に検出するプローブとして陽電子が広く用いられている。

結晶中で仮にすべての格子位置（サイト）が原子で占められているとすると、ある原子が隣のサイトへ移動できる確率は小さくなる。しかし結晶中に原子空孔が存在すると隣接する原子は容易に原子空孔がいたサイトへ移動することができるようになる（Fig. 1）。したがって、原子の拡散速度は原子の隣接サイトに空孔が存在する確率に比例する。言い換えると拡散速度は結晶中の空孔濃度に比例することになる。金属材料中に原子空孔が単に均一に分布しているだけであれば、それが材料強度に大きな影響を与えることはない。しかし上述のように原子空孔の存在は原子の拡散を促進し、金属材料中に溶け込んでいる不純物原子の凝集・析出を引き起こす。そのような析出物は金属材料の機械強度に大きな影響を及ぼすことから、金属材料中における原子空孔の挙動に関する研究は重要なトピックとなっている。本稿では筆者がこれまでに陽電子ビームを用いて行ってきた金属材料中の原子空孔型欠陥に関する研究の一部と、現在行っている KUR 低速陽電子ビーム開発の現状について述べる。

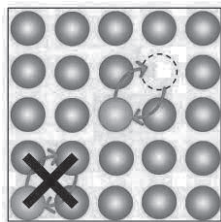


Fig. 1. Schematic diagram of an atomic migration in crystalline materials.

2. 金属間化合物中の熱平衡空孔の高温その場測定：絶対零度の場合を除いて、系全体の自由エネルギーを最小化するために結晶は必ず原子空孔を含み、これは熱平衡空孔と呼ばれる。同じ温度であっても生成する熱平衡空孔の濃度は、それぞれの物質中における空孔形成エネルギーに依存して桁違いに異なる（例えば 300°Cの純銅と純アルミニウムではアルミニウム中の熱平衡空孔濃度のほうが 10^5 倍も高い）。そのため各材料における空孔形成エネルギーを計測することが重要となっている。本研究では $L1_0$ 型[2]の結晶構造を持つ金属間化合物 TiAl の空孔形成エネルギーを陽電子ビームを用いて測定した。

空孔形成エネルギーを実験より得るためには熱平衡空孔濃度の温度依存性を調べる必要があり、そのためには陽電子寿命の高温その場測定を行えばよい。一般的な陽電子寿命測定では、厚さ $7\mu\text{m}$ 程度の薄いカプトン箔で密封された ^{22}Na 陽電子線源を用いる。これを 2 枚用意した測定試料で挟み込み測定することで、線源から放出された陽電子は（線源内部で停止し消滅する分を除いて）すべて試料へ入射するという状況を作っている。しかし、この方法では陽電子線源の耐熱温度よりも高温に試料を加熱して測定することはできない。そのような場合には電子ビーム溶接機などを用い、試料自体で ^{22}Na 陽電子線源を密封する「内部線源法」と呼ばれる手法が採られる場合もあり、TiAl の空孔形成エネルギーも内部線源法により 1.41 eV であることがすでに報告されている[3]。内部線源法を用いることにより陽電子寿命の高温その場測定が可能になるが、この手法では試料自体への微細加工が必要なことや放射線管理区域内での電子ビーム溶接が必要なことから、測定に対するハードルが高くなる。本研究では Fig. 2 に示すような卓上サイズの陽電子ビーム装置[4-7]を用いて陽電子寿命の高温その場測定を行い、内部線源法により報告された空孔形成エネルギーと比較した。この装置では陽電子線源として ^{22}Na よりも陽電子放出エネルギーの高い ^{68}Ge を用いている。 ^{68}Ge 線源からは $0\text{--}1600\text{ keV}$ の範囲の様々なエネルギーを持つ陽電子が放出されるが、線源部に磁気レンズを設置することにより陽電子寿命計測に悪影響を及ぼす低エネルギー（ 200 keV 以下）陽電子の試料への入射を排除している。このような構造により陽電子線源を加熱試料から分離し保護することを可能にしている。

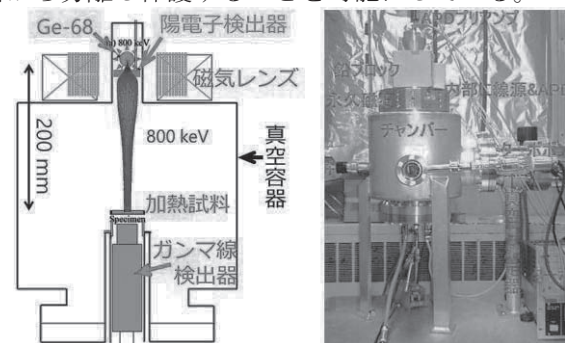


Fig. 2. Schematic diagram and a picture of a desktop-size positron beam apparatus. The magnetic lens eliminates low-energy ($< 200\text{ keV}$) positrons.

陽電子寿命高温その場測定より得られた TiAl 試料の平均陽電子寿命の温度依存性を Fig. 3 に示す。室温から 1000 K 付近までの範囲で見られる平均陽電子寿命の緩やかな上昇は結晶格子の熱膨張に伴うものである。一方、 1100 K 以上で見られる平均陽電子寿命の大幅な増大は、熱平衡空孔が形成され始め、

それに捕獲される陽電子の割合が増えていく様子を反映している (Fig. 3 の 1100 K から 1300 K 付近の平均陽電子寿命の変化は、原子数比で概ね 10^{-5} 台の領域の空孔濃度変化を捉えている)。この温度領域で得た陽電子寿命スペクトルは、空孔に捕獲され消滅する陽電子と空孔に捕獲されずに消滅する陽電子の 2 つの寿命成分から構成される。そこで、陽電子寿命スペクトルの成分解析を行い、そこから得られた陽電子捕獲速度 κ を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 4 に示す。この直線の傾きから空孔形成エネルギー H_V^F として 1.39 eV が得られ、内部線源法で得た過去の報告値と同等の値を得ることができた [8]。本研究で使用したような陽電子ビームを用いることにより、溶接が困難で内部線源法を適用することができない物質 (半導体やセラミックス材料に加え、多くの金属間化合物) の空孔形成エネルギーを調べることが可能になる。

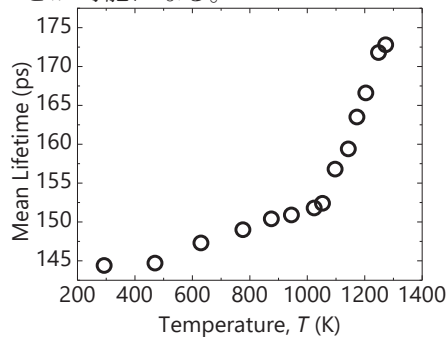


Fig. 3. Temperature dependence of mean positron lifetime of a TiAl sample.

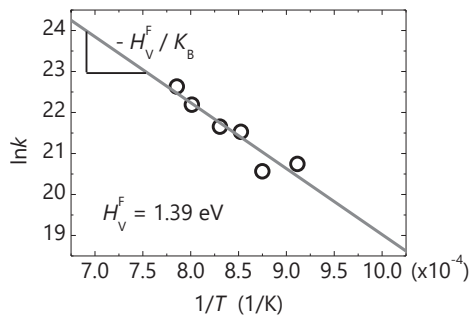


Fig. 4. Arrhenius plot of the positron trapping rate κ of a TiAl sample in a temperature range around from 1100 K to 1300 K.

3. ステンレス鋼応力腐食割れにおける原子空孔：金属材料が引張応力の加えられた状態で腐食環境下に置かれると、引張応力の印加のみ、あるいは腐食環境への曝露のみでは問題が生じない程度条件下であっても「応力腐食割れ」と呼ばれる破壊現象が発生することがある。ステンレス鋼の場合も、含有炭素量が多い (0.08 wt%) 材料では特定の温度域に加熱されると腐食耐性が低下することが知られ始め、応力腐食割れが懸念される環境下で使用されるステンレス鋼には低炭素 (0.02 wt%) 材料が使われるようになってきた。原子炉 (発電用軽水炉) 内部にもステンレス鋼製の大型構造物 (シュラウド) が存在し、2000 年代以降には国内の多くの原子炉で低炭素

ステンレス鋼への取替作業が進められた。しかし発電用軽水炉の高温水中環境下 (約 300°C) においては依然として応力腐食割れの発生が見受けられ、この特異な応力腐食割れは亀裂先端の結晶粒界に原子空孔が集積し粒界結合力を低下させ亀裂進展を誘発しているのではないかと新しい説が近年提唱されている [9, 10]。そこで本研究では応力腐食割れ亀裂における原子空孔の存在や、その熱安定性について陽電子ビームを用いて調べた。

130°C 沸騰 MgCl₂ 水溶液腐食処理によりステンレス鋼に応力腐食割れ亀裂を形成し、その周辺を陽電子マイクロビーム [11] で観察した結果を Fig. 5 に示す。陽電子消滅特性の変化を表す S パラメータ変化から、亀裂進展に伴い応力腐食割れ亀裂周辺 200–400 μm の領域で原子空孔が生成することが見出され、それらはちょうど 300°C 前後の原子炉運転温度域で動き始めることが明らかになった [12, 13]。そして、この原子炉運転温度域で動き始める原子空孔を安定化させる (動かなくする) ことで、原子炉ステンレス鋼に発生する高温水中応力腐食割れの亀裂進展を抑制できるのではないかと着想し、オーバーサイズ原子を微量添加したステンレス鋼中における原子空孔のアニール挙動についても調べた。Fig. 6 に 2 MeV 電子線照射により原子空孔を導入した通常のステンレス鋼 (SUS316L) および Hf または Zr を 0.5at% 添加したステンレス鋼の陽電子捕獲速度 (空孔濃度に比例する) のアニール温度依存性を示す。通常のステンレス鋼中の原子空孔は 300°C で動き始めるのに対し、Hf や Zr を微量添加することで 300°C でも安定に存在させられることを明らかにした [14]。このように原子空孔は材料中に異種原子 (不純物原子) が微量に存在するだけでも、それらとの相互作用によりアニール挙動は影響を受けることを Fig. 6 は示している。

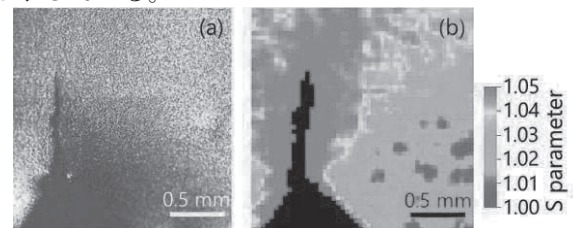


Fig. 5. (a) Optical microscope image and (b) positron annihilation map with a pixel size of $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ obtained for a stress corrosion cracking stainless steel.

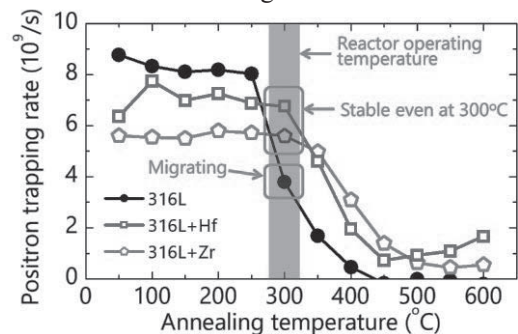


Fig. 6. Positron trapping rates obtained for electron irradiated samples as a function of annealing temperature.

4. KUR 低速陽電子ビーム開発の現状：筆者は現在、KUR・B-1 実験孔に設置された低速陽電子ビームシステムを担当している。本ビームラインは 2012 年 11 月から建設が開始され、2014 年 4 月には初の陽電子ビーム取り出しも確認されている[15, 16]。その後 2014 年 5 月以降、2017 年 8 月末まで KUR の利用運転は停止していたが、その間に電子ビームを用いてビーム集束[17]およびビームパルス化[18]の試験を行った。本節では筆者が主に担当したビームパルス化試験の結果について述べる。

陽電子ビームを用いて陽電子寿命測定を行うためには、陽電子が試料に入射した時刻を知る必要がある。しかし、低速陽電子ビーム (0–30 keV 程度) の場合には、陽電子の入射時刻を直接検出することは難しく、そのため連続陽電子ビームを短パルス化し試料に入射する時刻を制御するという方法がよく用いられる[19]。金属・半導体材料等の陽電子寿命スペクトルを計測するためにはパルス幅 150 ps 程度のパルス陽電子ビームを用意する必要がある。KUR 低速陽電子ビームラインでは反射型ビームチョッパー・サブハーモニックプリバンチャー・1/4 波長共振空洞型 RF バンチャーを組み合わせたビームパルス化装置 (Fig. 7) が設置されている。ここに陽電子の代わりに 10 eV の連続電子ビームを入射させ、試料位置に置いたマイクロチャンネルプレートで電子の到達時刻を検出する方法でビームパルス化試験を行った。試料位置で得た電子ビームの時間構造を Fig. 8 に示す。チョッパーで切り出されたビームパルスがプリバンチャー・バンチャーで圧縮され、最終的には半値幅 143 ps の短パルスビームが得られることを確認した。これは陽電子寿命計測に十分な幅であり、現在は陽電子ビームのパルス化調整を進めている。

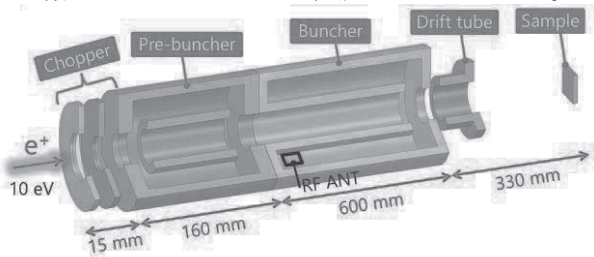


Fig. 7. Schematic diagram of KUR positron beam pulsing system.

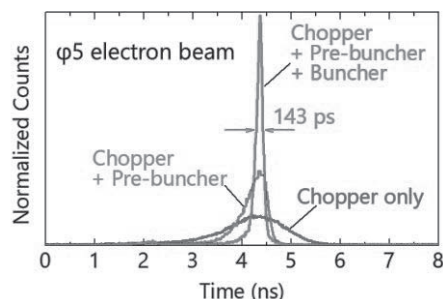


Fig. 8. Time structures of electron pulses measured at sample position.

4. まとめ：筆者はこれまでに陽電子ビームを用いて金属材料中の原子空孔に関する研究を進めており、現在は KUR 低速陽電子ビームラインのビーム開発・運用を担当している。本稿第 2 節でも触れたように陽電子ビームを用いると、密封陽電子線源をそのまま用いた一般的な手法では測定困難な特殊環境 (高温・高圧など) 下に置かれた試料の陽電子消滅測定も可能になる。KUR 低速陽電子ビームでの陽電子寿命計測を軌道に乗せた後は、そのような特殊環境下での陽電子寿命その場測定ができるシステムを構築していきたいと考えている。

謝辞：本研究を遂行するにあたりご指導・ご協力をいただきました。白井泰治教授、荒木秀樹教授、水野正隆准教授 (大阪大学)、河堀厚男博士、前川雅樹博士 (量子科学技術研究開発機構)、鈴木良一博士、大島永康博士、オローク・ブライアン博士 (産業技術総合研究所)、木野村淳教授 (京都大学) に感謝いたします。

参考文献

- [1] R.O. Simmons and R.W. Balluffi, *Phys. Rev.* **117** (1960) 52–61.
- [2] M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, *Prog. Mater. Sci.* **34** (1990) 1–148.
- [3] U. Brossmann *et al.*, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6457–6461.
- [4] 白井泰治 他, *日本金属学会誌* **59** (1995) 679–680.
- [5] Y. Shirai, *High Temp. Mater. Proc.* **17** (1998) 57–67.
- [6] P. Chalermkarnnon 他, *日本金属学会誌* **66** (2002) 1004–1008.
- [7] P. Chalermkarnnon, 大阪大学博士論文 (2003).
- [8] A. Yabuuchi *et al.*, *JJAP Conf. Proc.* (*submitted*)
- [9] K. Arioka *et al.*, *Corrosion* **64** (2008) 691–706.
- [10] K. Arioka *et al.*, *Corrosion* **66** (2010) 015008-1–015008-14.
- [11] M. Maekawa *et al.*, *phys. stat. sol. (c)* **4** (2007) 4016–4019.
- [12] A. Yabuuchi *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **262** (2011) 012067-1–012067-4.
- [13] A. Yabuuchi *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **419** (2011) 9–14.
- [14] A. Yabuuchi *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **430** (2012) 190–193.
- [15] Q. Xu *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **505** (2014) 012030-1–012030-5.
- [16] K. Sato *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **342** (2015) 104–107.
- [17] Y. Kuzuya *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **791** (2017) 012012-1–012012-4.
- [18] A. Yabuuchi *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **791** (2017) 012013-1–012013-4.
- [19] R. Suzuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L532–L534.

(T2) 量子ビーム実験と構造モデリングによるリン酸塩ガラスのネットワーク構造解析

(京大原子炉) 小野寺 陽平

1. はじめに：ガラス、液体、アモルファスといった非晶質材料は我々の身のまわりに数多く存在し、とくにガラス材料は窓ガラス、ガラス瓶、光学ガラス、スマートフォンのカバーガラスと多岐の用途に渡って使用されている。代表的なガラス材料である酸化ガラスは、一般的に単独でガラスを形成するネットワーク形成物質 (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 など) と単独でガラスを形成しないネットワーク修飾物質 (Li_2O , Na_2O , MgO , ZnO など) を原料とし、それらの混合物を高温で熔融し急冷すること (熔融急冷法) で得られ、構成元素によって様々な機能を発現する。ゆえに、ガラス構造を構成する各元素の機能発現に資する役割を明らかにすることで新規材料のより効率的な設計・開発が可能になると考えられるが、ガラスをはじめとした非晶質材料の原子配列には結晶材料のような長周期的な構造秩序が存在せず、実験から得られる構造情報が少ないことから、非晶質材料の構造と物性の相関を明らかにすることはこれまで極めて困難であった。しかし、近年、J-PARC や SPring-8 といった大型量子ビーム実験施設の建設によって高強度・高エネルギーの中性子や放射光 X 線を利用した実験および解析技術が飛躍的に発展し、さらに、計算機性能の著しい向上に伴い多くの実験データを同時に再現する構造モデリングが可能となったことから、非晶質材料の構造と機能の相関を解明するための環境は着々と整ってきている。

リン酸塩ガラスは生体関連材料^[1]や光学材料^[2, 3]としての用途があり、最近ではエントロピー弾性を示すガラスが作製される^[4]など様々な方面に応用が期待されている。リン酸塩ガラスの特徴的な材料特性はネットワーク形成物質である P_2O_5 に対して様々なネットワーク修飾物質を適切に添加することによって得られるが、その機能発現メカニズムとガラス構造との関係はいまだに解明されておらず、リン酸塩ガラスのネットワーク構造の理解はガラス科学における重要な研究テーマの一つであった。本講演では、低融点の光学ガラス材料として有望視されている 2 元系の亜鉛リン酸塩ガラス ($\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ ガラス) に注目し、その熱膨張係数の組成変化に現れる異常なふるまいの起源を明らかにするために、放射光 X 線および中性子回折、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、そして逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) 法による構造モデリングを駆使して行った研究の成果^[5]について報告する。

2. 実験： ZnO および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を原料とし、熔融急冷法により $x\text{ZnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (以下、 $x\text{ZP}$ ガラスと表記する) を作製した。高周波誘導結合ブ

ラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) によって $x\text{ZP}$ ガラスの組成分析を行い、作製したガラスの組成が正しいことを確認した。

得られたガラスについて、熱機械分析によって熱膨張曲線を測定し、熱膨張曲線の解析によりガラス転移温度 T_g および熱膨張係数を得た。また、高分解能固体 NMR 装置 (JEOL, CMX-400) を用いて ^{31}P MAS NMR を測定した。さらに、SPring-8 の BL01B1^[6] において Zn K 吸収端の EXAFS 測定を、BL04B2^[7] において高エネルギー X 線回折実験を行った。 $x\text{ZP}$ ガラスの 3 次元構造モデルの構築は RMC++^[8] ソフトウェアを使用した RMC 法により行った。

3. 結果：図 1 に、 $x\text{ZP}$ ガラスの (a) T_g および (b) 熱膨張係数の ZnO 添加量に対する変化を示す。一般的に、ガラスネットワークが組成とともに変化しないのであれば、低い T_g のガラスほど高い熱膨張係数を示すことが知られている^[9, 10]。しかし、図 1 に示すように、 $x\text{ZP}$ ガラスにおいては ZnO 量の増加に伴って熱膨張係数が T_g とともに上昇しており、一般的なガラス系にはない異常なふるまいを示すことが明らかになった。この熱膨張係数の異常なふるまいは $x\text{ZP}$ ガラスにおけるガラスネットワークの変化を示唆している。

リン酸塩ガラスのネットワーク形成物質である P_2O_5 は、P 原子の周りに 4 個の O 原子が配位した PO_4 四面体を構造ユニットとし、O 原子を別の PO_4 四面体と頂点で共有することによって 3 次元的なガラスネットワークを形成している^[11]。四面体同士を繋い

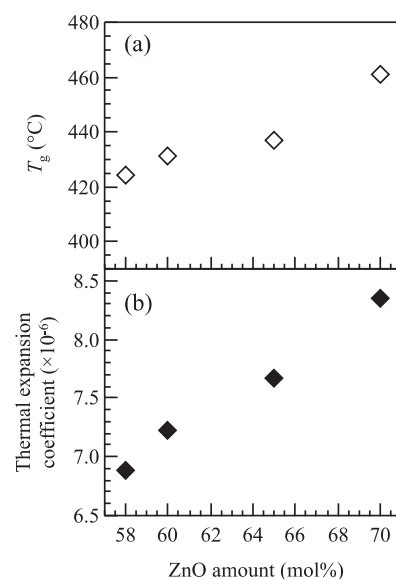


Fig. 1. (a) Glass transition temperature, T_g , and (b) thermal expansion coefficients of $x\text{ZP}$ glass.

でいる O 原子は架橋酸素と呼ばれ、ガラスネットワークを議論する際には構造ユニット中の架橋酸素の数 n を指標とした Q^n という表記法が用いられる。 P_2O_5 ガラスにおいては PO_4 四面体中に 3 個の架橋酸素が存在するために、ガラスネットワークは Q^3 によって形成されていると表現される。 Q^3 のみで構成される P_2O_5 ガラスに ZnO を添加していくと、架橋酸素が切断され、 PO_4 四面体中に非架橋の酸素が増えていき、 Q^2 、 Q^1 、 Q^0 が増加していくと考えられる。 xZP ガラスにおける PO_4 四面体の繋がり方の変化に関する情報を得るために NMR 分光測定を行なった。

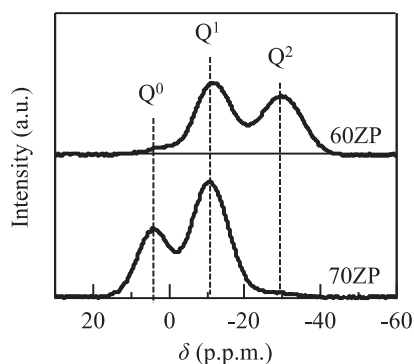


Fig. 2. ^{31}P MAS NMR spectra of xZP glass.

図 2 に 60ZP および 70ZP ガラスの ^{31}P MAS NMR スペクトルを示す。NMR スペクトルに観測される各ピークはそれぞれ Q^0 (3 ppm), Q^1 (-11 ppm), Q^2 (-30 ppm) に帰属され、各ピークの面積より Q^n ユニットの存在比を計算した結果、60ZP ガラスにおいては Q^2 と Q^1 がほぼ 1:1 で存在し、70ZP ガラスにおいては Q^1 と Q^0 がほぼ 2:1 で存在していることが明らかになった。すなわち、 xZP ガラスにおいては ZnO 量の増加とともに Q^2 ユニットによって形成される鎖状構造が消失し、遊離した PO_4 ユニット (Q^0) や P_2O_7 二量体 (Q^1) といった PO_4 四面体が孤立した構造が支配的となっていくことが分かった。さらに、 Zn 原子周囲の短距離構造の情報を得るために、EXAFS 測定を行なった。EXAFS 関数へのフィッティングによる解析の結果、60ZP および 70ZP ガラスにおける $Zn-O$ 距離は 1.96–1.97Å であり、 Zn 原子周囲の O 原子の平均配位数はどちらも 4 より少し小さい値をとることが明らかになった。

NMR および EXAFS データの解析によって、 xZP ガラスにおける P 原子と Zn 原子周囲の短距離構造が明らかになった。本研究ではさらに、これらの短距離構造ユニットがどのような形で繋がっているのか、すなわちどのようなガラスネットワークが形成されているのかを明らかにするために、RMC 法による xZP ガラスの 3 次元構造モデルの構築を試みた。RMC 法は 1988 年に McGreevy と Pusztai によって考案された手法であり、試料の密度を満たしたシミュレーションボックス中の粒子を乱数で動かしていくことで実験データを再現する 3 次元構造モデルを構築する手法である^[12]。RMC 法は原子間ポテンシャルを用い

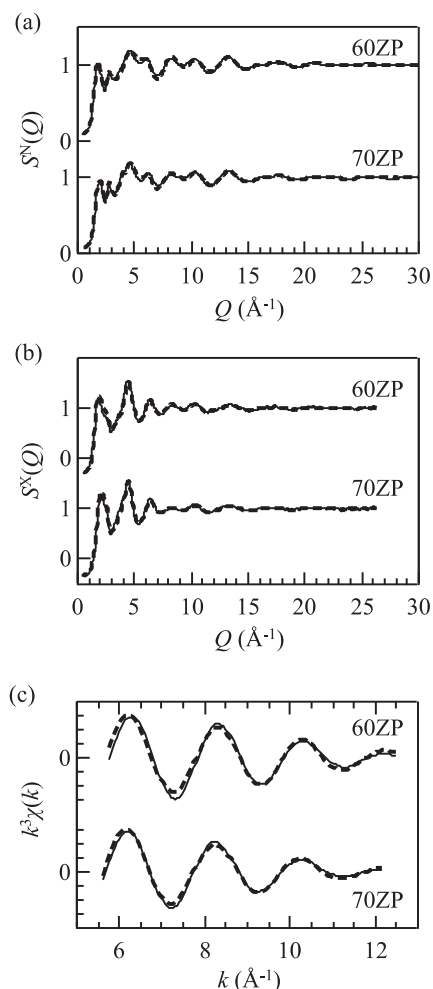


Fig. 3. (a) Neutron total structure factor $S^N(Q)$, (b) X-ray total structure factor $S^X(Q)$ and (c) EXAFS $k^3\chi(k)$ for $ZnO-P_2O_5$ glass. Solid curves: experimental data, dotted curves: RMC model.

ないため高速での構造モデリングが可能であるが、「実験データを再現する最も無秩序な構造」が得られ「得られる構造は唯一解とならない」ことに注意して利用する必要がある。ゆえに、本研究では Zn , P 原子といった重元素に敏感な放射光 X 線回折、比較的軽い O 原子に敏感な中性子回折、 Zn 原子周囲のみの構造情報を持つ EXAFS のデータを併用し、さらに、NMR によって得られたガラス中の Q^0 、 Q^1 、 Q^2 の存在比率を忠実に再現するように構造を制約することによって、高い信頼性を持った xZP ガラスの 3 次元構造モデルを構築する RMC モデリングを試みた。RMC モデリングは 60ZP ガラスについては 5000 個 (Zn : 750 個, P : 1000 個, O : 3250 個), 70ZP ガラスについては 5250 個 (Zn : 1050 個, P : 900 個, O : 3300 個) の粒子を用いて行った。先行研究における中性子回折実験から得られた構造因子 $S^N(Q)$ ^[13] と放射光 X 線回折実験から得られた構造因子 $S^X(Q)$ 、EXAFS 実験から得られた $k^3\chi(k)$ に対する RMC 法によるフィッティングの結果を図 3 に示す。図 3 より、RMC 法によって得られた 60ZP および 70ZP ガラス

の 3 次元構造モデルはすべての実験データをよく再現していることが分かる。

RMC 法によって得られた 60ZP および 70ZP ガラスの 3 次元構造モデルを解析し、ZnO 量の増加に伴うネットワーク構造の変化を調べたところ、図 4 に示すような結果が得られた。図 4(a)より、60ZP ガラスにおいては PO_4 四面体(Q^2)が一つに繋がって長い鎖状ネットワークを形成していることが分かった。一方、70ZP ガラスについては遊離した PO_4 四面体 (Q^0) と P_2O_7 二量体 (Q^1) のみが存在するため、 PO_4 四面体によるネットワーク構造は形成されていなかった。Zn-O 結合によって形成されるネットワーク構造を調べた結果、60ZP においては Zn-O 結合によって形成される Zn_xO_y ユニットは短く、ネットワーク構造が形成されていないことが確認された。一方、70ZP ガラスにおいては ZnO_3 、 ZnO_4 といった構造ユニットが中心となり、図 4(b)に示すように構造ユニットが頂点および稜を共有して一つに繋がった Zn_xO_y ネットワークを形成していることが分かった。

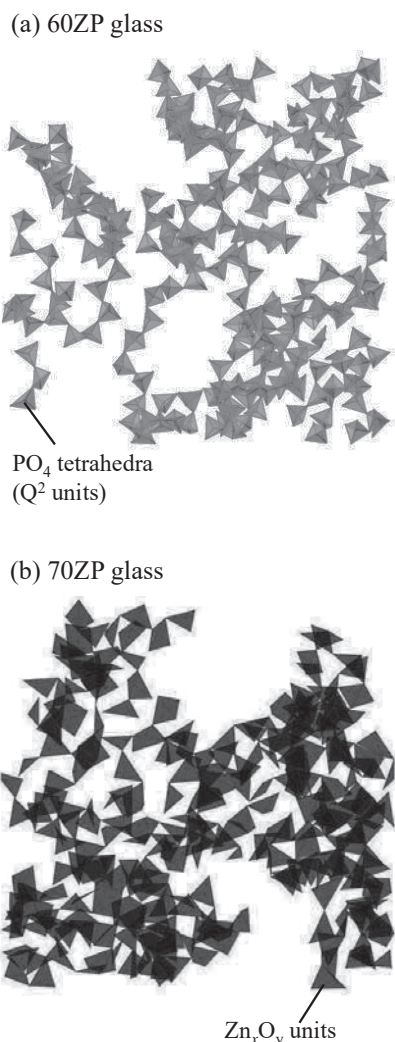


Fig. 4. Network structure of (a) 60ZP glass and (b) 70ZP glass. PO_4 tetrahedra and Zn_xO_y units are shown in grey and black colour, respectively.

60ZP および 70ZP ガラスの 3 次元構造モデルの解析により、ZnO の添加量が少ない 60ZP ガラスにおいては PO_4 四面体がネットワークを作っているが、ZnO 量が多い 70ZP ガラスではそれに代わって Zn_xO_y 多面体がネットワーク構造を形成していることが明らかになった。この 60ZP から 70ZP への 10 mol% の ZnO 添加量の違いによって生じるガラスネットワークの担い手の交代が、 $x\text{ZP}$ ガラスにおいて熱膨張係数が T_g とともに上昇するという異常なふるまいの起源となっていることが本研究によって明らかになった。

謝辞

本研究は物質・材料研究機構の小原真司博士、産業技術総合研究所の正井博和博士、立命館大学の是枝聡肇教授、千葉大学の大窪貴洋准教授との共同研究により実施されました。

本研究は JSPS 科研費若手(A)26709048、公益財団法人泉科学技術振興財団研究助成、京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点 (No. 2015-69, 2016-47)、科学技術振興機構のイノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI²I)」の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials*, 27, 2907 (2006)
- [2] P. Paulose *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 841 (2003).
- [3] J. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids*, 263, 318 (2000).
- [4] S. Inaba *et al.*, *Nat. Mater.*, 14, 312 (2015).
- [5] Y. Onodera *et al.*, *Nat. Commun.*, 8, 15449 (2017).
- [6] T. Uruga *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, 6, 143 (1999).
- [7] S. Kohara *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.*, 19, 506101 (2007).
- [8] O. Gereben *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9, 3021 (2007).
- [9] M. Tomozawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 343 (1983).
- [10] J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 225 (1983).
- [11] U. Hoppe, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12, 8809 (2000).
- [12] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, 1, 359 (1988).
- [13] K. Suzuya *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 345, 80 (2004).

(N2) パルス中性子源における中性子共鳴スピネコー分光法の研究

(京大原子炉) 小田達郎

1. はじめに

物性研究のための中性子散乱実験では、meV から eV のオーダーの運動エネルギーをもつ中性子が用いられ、特に数 10 から 1 meV 程度のエネルギーのものは熱中性子あるいは冷中性子と呼ばれる。このエネルギー領域は原子・分子の振動・回転・拡散といった運動のエネルギースケールと同程度であるため、散乱の過程でこれらの運動モードを反映した中性子のエネルギー変化が起こる。一方で、熱・冷中性子の波長はおよそ 0.1 から 1 nm の領域にあり、結晶や分子集団のもつ周期的構造の空間スケールに合致している。このように中性子は、サブナノからサブミクロン領域の空間スケールにおけるダイナミクスを調べるのに適した特徴を持っている。

ダイナミクス測定のためには中性子の微小なエネルギー変化を検出する必要があるが、減速材から取り出されるビームには通常様々なエネルギーの中性子が含まれるので、散乱中性子のエネルギーを識別するには、適切な分光を行う必要がある。一つの方法は、試料で散乱された中性子と入射ビームのエネルギー変化を識別できるように、エネルギーのそろった中性子のみを取り出した「単色」ビームを試料に照射することである。この方法では、微小なエネルギー変化を観測するために、入射中性子の単色度を上げる必要がある。単色度を上げると試料に照射される中性子数は当然少なくなるので、測定エネルギー分解能と中性子強度のトレードオフがある。

1970 年代に Mezei は、中性子のスピン自由度を利用することで、このトレードオフの問題を解消する画期的な分光法を提案、実証した [1]。中性子スピネコー(NSE) と呼ばれるこの分光法では、磁場中での中性子スピンの Larmor 歳差角を利用して入射中性子ビームと散乱中性子ビームの速度(エネルギー)分布のわずかな変化を識別することができる。従来型の NSE 装置(図 1)では、スピン偏極した準単色中性子ビームを、試料の前後に設置した磁場中で Larmor 歳差運動させ、その歳差磁場の前後で適当なスピントリップ(スピン固有状態間の遷移)を施す

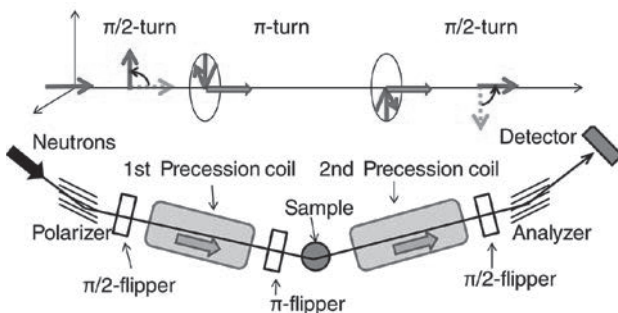


Fig. 1. Schematic of a conventional type NSE instrument and spin manipulation.

と、2つの歳差磁場で蓄積された歳差角の違いが、最終的に観測される偏極度に反映される。試料の前後で中性子の軌跡に沿った磁場経路積分を等しくすることで、最終的な偏極度が入射ビームの偏極度に復元されるように装置を調整することができる。この条件はエコー条件と呼ばれる。散乱過程で中性子の速度が変化した場合、試料の前後で蓄積される歳差角が異なるため、偏極度は減少する。この偏極度の減少度合から中性子のエネルギー変化を測定できる。NSE 法は、他の分光法では観測の困難な微小なエネルギー変化を検出できるので、拡散・緩和運動に起因する準弾性散乱の観測手段として特に有用である。NSE 法の典型的なエネルギー分解能はサブ meV から数 10 neV であり、これは運動の時間スケール(NSE 法ではフーリエ時間と呼ばれることが多い)に換算すると数 10 ps から数 100 ns に対応する。NSE 法の高エネルギー分解能実現のためには、歳差磁場について非常に高い空間的一様性が要求される。

Gähler と Golub は、磁気共鳴に基づくスピントリッパーを利用することでNSEと同様の測定を可能にする、中性子共鳴スピネコー(NRSE) 法を提案した [2]。共鳴スピントリッパー(Resonance spin flipper; RSF) は高周波振動磁場と静磁場で構成され、ある確率で中性子スピン固有状態の遷移を起こすためのデバイスである。RSF によるスピントリップの際には、高周波の振動数に対応した中性子のエネルギー変化が起こることが特徴である。図 2 に RSF の模式図と、スピントリップに伴う中性子のエネルギー変化の様子を示す。アップ(ダウン)スピン状態からダウン(アップ)スピン状態への遷移では、 ω を RSF の振動数として、中性子は $\hbar\omega$ だけエネルギーを失う(得る)。アップ、ダウンスピン中性子の重ね合わせ状態に対して RSF を作用させることで、エネルギー差をもったスピンの重ね合わせ状態をつくることができる。このような状態では、無磁場空間でも、飛行に伴ってスピン固有状態間の位相差が蓄積されるようになる。したがって、NRSE 法においては、従来の歳差磁場が、2つの共鳴スピントリッパーとその間の無磁場空間に置き換えられる。

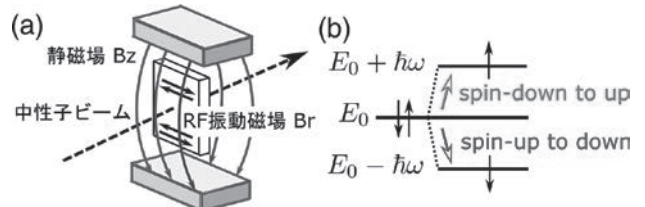


Fig. 2. (a) Schematic of a resonance spin flipper.

(b) Changes in neutron energy caused by resonance spin flips. E_0 is the energy of incident neutron. ω is the angular frequency of the oscillating field.

2. MIEZE 法および TOF-MIEZE 法

Gähler らは、さらに 1992 年に Modulation of intensity with zero effort (MIEZE) と呼ばれる NRSE の形態を提案した [3]. MIEZE 法では、RSF によってつくられるエネルギー差をもった重ね合わせ状態を利用し、時間に対して振動する中性子強度がエコーシグナルとして観測される。試料に入射する中性子は一方のspin状態にあるため、試料に磁場をかけた測定など、他のspinエコー法では難しい様々な試料環境が可能になる。また、この原理的特徴はspinフリップを伴う散乱の解析に有利である。

MIEZE型spinエコー分光法に関する研究は主に定常中性子源で行われてきた。数%から10%程度の波長分散 ($\Delta\lambda/\lambda$) をもった連続中性子ビームを用いた MIEZE 法では、速度依存性の位相分散を打ち消すために、RSF や検出器の位置関係を、MIEZE 条件と呼ばれるエコー条件に厳密に調整する必要がある。2つのRSFで構成されるMIEZE装置を考えると、この条件は次式で与えられる

$$\omega_1 L_{12} = (\omega_2 - \omega_1) L_{2d} \quad (1)$$

ここで ω_1, ω_2 はそれぞれ第1, 第2RSFの振動数, L_{12} はRSF間の距離, L_{2d} は第2RSFから検出器までの距離である。例えば、典型的なMIEZEの振動数である400kHzのシグナルを波長0.4nmの中性子で観測するには、0.2mm程度の精度でRSFや検出器の位置関係を調整する必要がある。一般にMIEZE分光器のエネルギー分解能を上げると、MIEZE条件の制約はさらに厳しくなる。

パルス中性子源で利用できる広いスペクトルを用いたより効率的なダイナミクス測定のため、飛行時間法を用いたMIEZE法(TOF-MIEZE)の実験が試験的に行われてきた。その中で、パルス中性子ビームを用いたMIEZE法では、MIEZE条件の制約が緩和されるなど、定常源でのMIEZEとは異なる注目す

べき特徴があることが見出された。我々は、飛行時間法において重要なパラメータであるパルス幅と先行研究で従来議論されていた中性子検出時刻の分散とを明確に区別したTOF-MIEZEの定式化を与え、パルス幅とシグナルのコントラストの関係を実証する実験をInstitute Laue-Langevin (ILL)の極冷中性子実験施設にて行った[4]。さらに、MIEZE条件からのずれとシグナルの実効振動数の関係を検証するために、J-PARC物質・生命科学実験施設(MLF)の中性子ビームラインBL06[5]のMIEZE型spinエコー分光器を用いて実験を行った。

3. 実験結果

ILLではパルス中性子ビームのパルス幅がMIEZEシグナルのコントラストに及ぼす影響を調べる実験を行った。ディスクチョッパーを用いてパルスビームを模擬し、狭いパルス幅 ($\Delta t = 0.7$ ms) と広いパルス幅 ($\Delta t = 2.7$ ms) の2通りのパルス特性を用意した。単純なMIEZE装置を構築し、式(1)のMIEZE条件が満足されている状態とその条件からずれた状態(detuned condition)を作った。パルス幅が広い場合、MIEZE条件が満たされていればMIEZEシグナルは明瞭に観測されるが(図3右上の場合)、ずれた条件では、連続ビームの場合と同様にコントラストは崩れる(図3右下)。ところが、パルス幅が狭い場合は、MIEZE条件からずれても、MIEZE条件と同程度のコントラストが観測されている(図3左下)。このコントラストの一定性は、パルスビームのパルス幅が十分狭く、MIEZE条件からのずれの大きさを振動数に換算した量の逆数よりもずっと小さい場合に保証されることが定式化から予想されるが、これらの実験結果はこの予想を支持する。

J-PARC MLF BL06は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)と京都大学の連携のもとに建設された中性子共鳴spinエコー分光器用の中性子ビームラインであり、MIEZE型およびNRSE型spinエコー分光器がコミッショニング中である。BL06のMIEZE用ラインを利用して、体系がMIEZE条件からずれた場合のシグナルの振動数シフトを測定する実験を行った。図4にBL06に構築したMIEZE装置の配置とビーム進行方向に沿った中性子のエネルギー図を示す。MIEZE体系は、 $\pi/2$ 条件(フリップ確率が1/2である状態)に設定した駆動振動数の異なる2つのRSFで構成される。第1RSFと第2RSFの振動数はそれぞれ200kHzおよび400kHzとした。装置をMIEZE条件を満足するように調整した状態で得られた、実効振動数200kHzのTOF-MIEZEシグナルを図5に示す。図5(a)はTOF範囲80ms全体での表示。(b),(c),(d)はいくつかのTOF範囲(50 μ s幅)を拡大した図である。配置がMIEZE条件からずれた場合におけるTOF-MIEZEシグナルの特徴を調べるために、検出器の位置を意図的にMIEZE条件から160mm下流側にずらした。この場合でもMIEZEの振動は観測され、シグナルをフーリエ変換すると

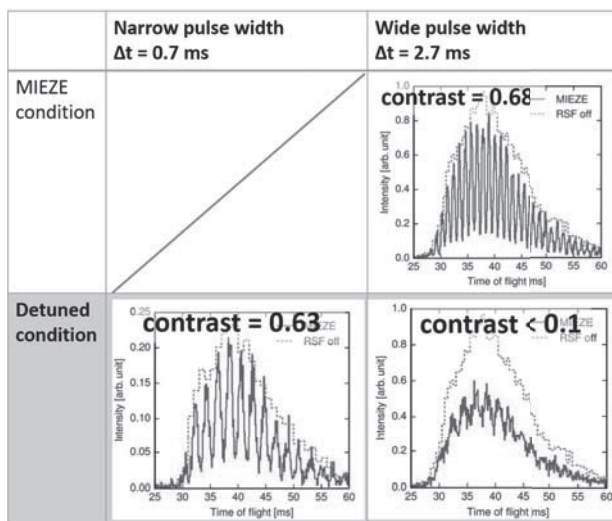


Fig. 3 TOF-MIEZE signals obtained in the MIEZE condition and a detuned condition for the narrow or wide pulse width [4].

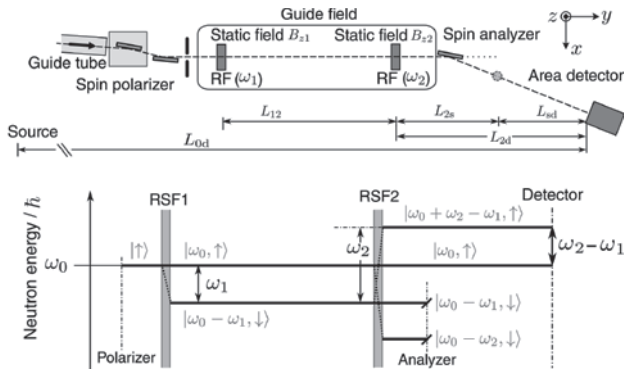


Fig. 4 Schematic of the MIEZE instrument at BL06 and a neutron energy diagram along with the beam propagation.

図 6 (a) の実線で示されるパワースペクトルが得られた。MIEZE 条件 のフーリエ変換で見られる 200 kHz (点線) のピークからシフトした 198.5 kHz の位置に明瞭なピークが観測された。さらに異なる検出器の変位に対して実効振動数のシフト量をプロットしたものが図 6 (b) である。測定データに対するフィッティング直線の傾きは、検出器の変位に対する実効振動数シフト量の変化率を表しており、我々の定式化から予想される変化率とよい一致を示した。

4. まとめ

TOF-MIEZE 分光法は、実験機器の配置がエコー条件 (MIEZE 条件) からずれた場合でもシグナルのコントラストはほとんど減少せず、ずれの影響は実効振動数のシフトに現れるという特徴をもつ。ILL の極冷中性子実験孔と J-PARC MLF BL06 における実験によってこれらの特徴を実証し、定式化の妥当性を示す実験結果を得た。この特徴は、実効振動数の変化を検出することで MIEZE 条件からのずれを向きも含めて定量的に把握することを可能にし、装置調整において大変便利である。また、測定の中で変化する外部環境の長期的な変化を実効振動数のシフト量によってモニタするなど、信頼性の高いデータ解析のために利用できる。

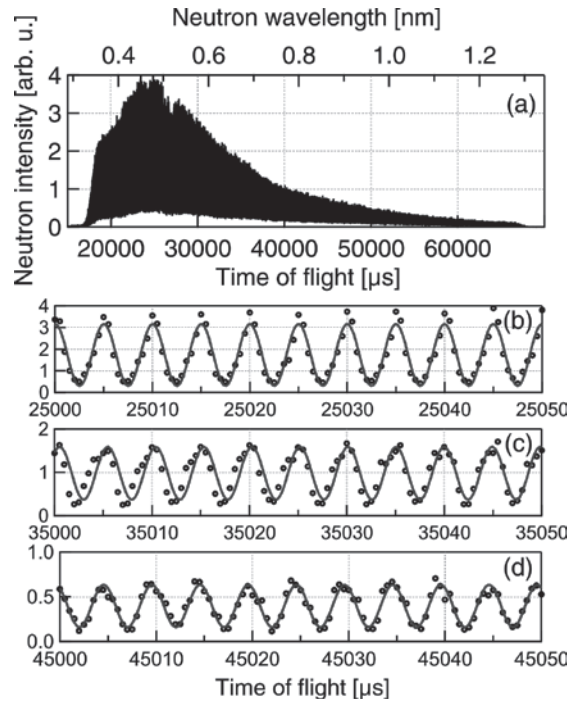


Fig. 5 (a) TOF-MIEZE signal with a frequency of 200 kHz observed at BL06. (b–d) Individual MIEZE oscillations in several TOF ranges.

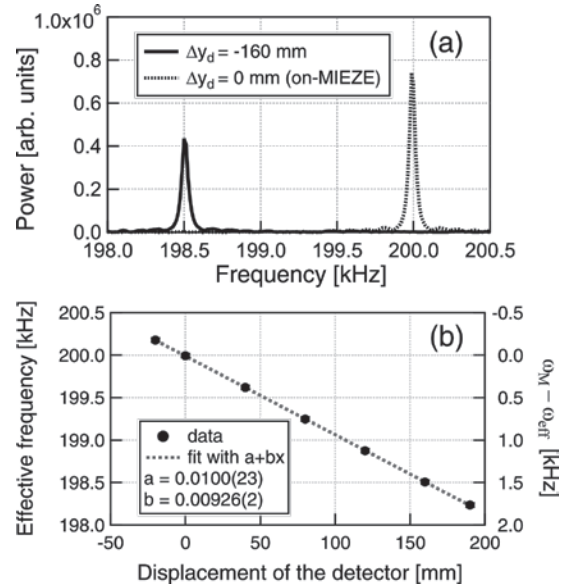


Fig. 6 (a) Power spectra obtained by Fourier transform of TOF-MIEZE signals in the MIEZE and a detuned condition. (b) Observed frequency shifts for various displacements of the detector position.

参考文献

- [1] F. Mezei, Z.Phys. **255** (1972) 146.
- [2] R. Gähler *et al.*, Z. Phys. B **65** (1987) 269.
- [3] R. Gähler *et al.*, Physica B **180** (1992) 899.
- [4] T. Oda *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87** (2016) 105124.
- [5] M. Hino *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **54** (2017) 1223.

(S1) 放射線管理 (学) : 将来に向けて

(京大原子炉) 高橋千太郎

本講演では初めに放射線管理 (学) の歴史を概観し、次に四十余年にわたる筆者の放射線管理学に関わる研究経験を述べるとともに、放射線管理の原理や倫理的側面について考察し、この分野の研究の意義や魅力の一端を感じていただければと考えている。

1. 放射線管理 (防護) の変遷 :

レントゲンが X 線を発見した 1895 年からわずか 3 か月後に、X 線によって人の皮膚に紅斑が生じることがアメリカで報告されている。1902 年には X 線照射により皮膚がんが生じることが初めて報告され、放射線防護 (管理) の必要性が認識されてきた。1925 年に第 1 回国際放射線学会議 (International Radiology Congress, ICR) がロンドンで開催され放射線の防護に関する必要性が議論され、1928 年の第 2 回放射線学会議で、現在の国際放射線防護会議 (International Commission of Radiological Protection, ICRP) の前身である X 線ラジウム国際防護委員会 (IXRPC) が設立された。その後、ICRP は、その時々最新の科学的知見や社会動向の変化を取り入れて、放射線防護に関する勧告を行い、放射線防護の理念と原則について国際社会に助言してきた。防護体系全般に関して行われた勧告は「主勧告」とよばれ、1958 年の出版物 (Publication 1) 以来、2007 年の出版物 (Publication 103) まで 6 回の勧告がなされている。これ以外の勧告は、主勧告を補足する、あるいは特定の放射線利用に関して詳細に解説することを目的としている。

ICRP が設立された 1928 年に ICRP は遮蔽、作業時間、作業環境の重要性を述べ、現在の外部被ばくに対する放射線防護の基本である「距離、時間、遮蔽」が明確にされている。ICRP の初期の勧告は、職業被ばくから作業者の健康障害を防護することが目的であった。1950 年から 1960 年代には核兵器の大気圏内実験が行われ、放射性降下物による環境の汚染が広がった結果、一般公衆も放射線防護の対象となり、被曝形式に内部被ばくが新たに加わってきた。このため 1950-60 年の ICRP の勧告は、内部被ばくへの対応と一般公衆も視野に入れた放射線防護体系の確立といえる。1977 年に出版物 (Publication 28) として出された勧告は、我が国をはじめ多くの国が法令などの基本としている勧告である。使われる単位が国際単位 (SI) に統一され、放射線の健康影響を確率的影響と確定的影響に分けることとし、現在、我が国の放射線防護を防止するための法体系やその基本的な考え方である「確定的影響の発生を防ぎ、確率的影響をリスクの観点から合理的なレベルに抑える」という考え方がこの時期に確立されたのである。その後の、1990 年勧告では、放射線利用により被ばくを増加させる行動「行為 : Practice」と、被ばくを軽減する行動「介入 : Intervention」の考え方が取り入れられた。また、初めて人以外の環境生物への影響

について言及されたのはこの勧告である。続く 2007 年勧告では、防護計画を立てる時に既に存在する線源の影響や、事故などの後の復旧期で、「平常時よりは高い被ばく (現存被ばく状況)」への対策も加わり、「平常時」「緊急時」と併せて 3 つの被ばく状況に対する防護体系が提唱された。しかしながら、この 2007 年勧告の考え方が十分に浸透しない 2011 年に福島原発事故が起こり、平常時の線量限度である年 1mSv に多くの施策や世論が引きずられたのは残念なことであった。

2. 自身の研究経歴と放射線安全研究

2-1 大学院生時代

京大農学研究科で家畜生理学を専攻した。研究課題は、ラット受精卵の試験管内着床であった。指導教官は、体外受精の研究で学士院賞を受賞された入谷明教授であった。ラットやマウスの受精卵を体外で受精し、その後、培養を続けると培養皿に着床する。その培養に適した条件を明らかにすることがテーマであった。不妊の原因解明や将来的には家畜や人の胚移植に役立てるとというのが目的であった。

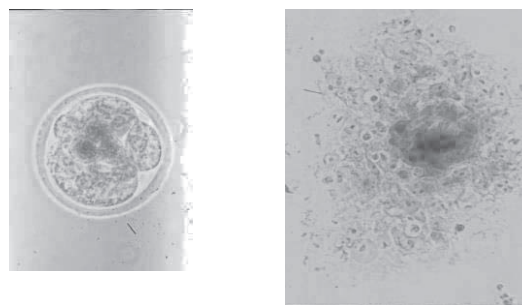


図 1 ラットの胚盤胞 (左) は数日すると培養皿に着床し、栄養膜細胞が分化してくる。中央部に内部細胞塊といわれる ES 細胞がみられる (右)

図 1 に示したように、受精卵を培養皿に入れ、敵網条件で培養すると分化が始まり、胎盤を形成する栄養膜細胞が発生・成長し、培養皿に着床する。カルシウムなどの塩濃度やタンパク濃度をうまく調節すると、分化と着床が進むのである。「ラット受精卵の試験管内着床に及ぼす Ca の効果」が生まれて初めての学会発表題目であった。その後、放射線医学総合研究所 (放医研) に就職してこの仕事は終焉したが、カルシウム濃度を下げ、タンパクやアミノ酸濃度をきわめて低く維持すると、分化が遅れ、栄養膜細胞は発生せず、胚細胞が未分化の状態でゆっくりと増殖してくることを 1981 年にイギリスのエバンズ博士が見つけた。彼はこの細胞群に ES 細胞 (胚性幹細胞) と名付けた。博士はこの業績で 1997 年にノーベル医学生理学賞を受けた。皮肉なことに、筆者の研究者人生における最初の実験研究が最もノーベル賞に近い研究であった。

2-2 放医研の研究者に採用される

当時の科学技術庁所管の放射線医学総合研究所（放医研）に採用され、放射線関係の研究分野に進んだのは、前年に国家公務員上級試験に合格し公務員試験合格者名簿に登録されていたこと、放医研でプルトニウムの人体影響に関する大規模なプロジェクトが始まったこと、学生結婚して食べていかなければならなかったこと、そういった偶然が重なった結果である。政府は核燃料サイクルの推進に躍起となっていた時代であり、その中心となる放射性核種²³⁹Puの人体影響データを国内で取得する必要があったのである。上司から与えられた研究テーマは、「超ウラン元素の生体内代謝の特異性」であった。超ウラン元素の多くは、体内でコロイドを形成し、イオン状ではなく微粒子として挙動するのである。

二つの研究テーマを設定した。「胎盤」と「呼吸気道」である。血液中では水酸化コロイドの状態を呈するプルトニウムは、胎盤を通過して胎児に到達するのか？これが一つ目のテーマであった。様々なコロイド粒子を使い実験したところ、結論は「ほとんど通過しないが、わずかに通過する」であった。放射線管理学としては、前者の「ほとんど通過しない」が重要である。母親がプルトニウムを摂取しても、胎児にはほとんど移行しないのである。この知見は、ICRPがその後、胎児の線量係数（母親が1Bqの放射性核種を摂取した際に胎児が受ける実効線量Sv）を算出する際に、超ウラン元素の線量係数を低く設定した根拠の一つとして引用されている。

一方、繁殖生理学からは「わずかに通過する」が重要である。母親の免疫グロブリンが胎盤を通過して胎児に移行していることは免疫学的には証明されていたが、ライヘルト膜という強固な上皮膜を介して、どのように粒子状物質や高分子物質が通過するのか？妊娠したラットにコロイド粒子を投与し、電子顕微鏡で通過経路を見つける作業を数か月続けた。ライヘルト膜をどのように通過するのか、何かトンネルの様なものがあるのであろうが、電子顕微鏡の組織写真が撮れない。そのような作業10数日続いたある日、その日も色々実験条件を変えたり、部屋の温度を上げたり下げたり、悪戦苦闘して、観察に使う組織切片を作成したが上手くいかず一日を終えた。あきらめて家に一旦帰り、夕食を食べ、子供を風呂に入れて、洗濯を干すのを手伝っているとき、ふと、湿度ということに気がついた。子供が寝るのを待ちかねて研究室に戻り、電顕試料作製室の床に水を撒いて十分に加湿して切片を作成したところ、非常に薄いきれいな切片ができた。この切片を染色して電顕で観察すると、ライヘルト膜は強固な膜であるが、実は、薄い膜が積層されてできていて、積層された膜と膜の間には間隙があり、そこを粒子状物質が通過していたのである。

2-3 イギリスで

プルトニウムなどの超ウラン元素の体内での代謝を考えるとときには、コロイド状であるという特性を

考慮することが重要であるという趣旨の論文を、第7回国際放射線研究会議に提出したところ、運よく若手研究者として招聘された。私にとって初めての国際学会であり、有名な研究者と直に話ができて有意義であった。特に、放射性粒子の呼吸器での代謝について研究している英国医学研究協議会（MRC）放射線生物学研究所のG.Patrick博士と知り合い、将来、留学の機会ができた際には受け入れてもらえるとの約束を得たことは大きな成果であった。

当時、科学技術庁には原子力関係留学制度というものがあり、原子力分野を志す若手の研究者を諸外国の研究機関に派遣していた。幸い昭和60年の派遣者に選考され、妻と5歳の娘を連れて渡英した。研究所は英国の原子力や放射線関係の研究機関が集まっているHarwellにあったが、上司のPatrick博士がオックスフォード大学クイーンカレッジの教授を兼務し、自身もオックスフォード市内に住んでいたことから、私たち家族の住居もオックスフォードの中心街のテムズ河畔の絵のようにきれいな場所に用意してくれていた。オックスフォードで過ごした1年間は私たち家族にとって宝石のような時間であった。

研究テーマは「呼吸気道における放射性粒子の挙動」であり、吸入摂取された放射性物質が気管や気管支、肺胞内でどのように挙動し、それに伴ってどの部位がどの程度の放射線量を受けるかを明らかにすることである。当時使われていたICRPの呼吸器代謝モデルでは、気管や気管支に沈着した放射性粒子は、粘液繊毛運動によって上行性に短時間で排泄されるとされていた。つまり、沈着した粒子は、すぐに「たん」となって消化管に排泄されるようになっていた。しかし、肺がんの多くは気管支で発生することが知られている。Patrick博士との議論で出た結論は「ほとんどは排泄されるが、わずかにその場に留まるのではないか」であった。

そこで、無麻酔のラットの気管支に微量の放射性バリウム粒子を投与する微細挿管法を開発し、全身計測装置で詳細に調べたところ、投与量の1%弱が投与部位の近辺に長期に滞留することが明らかになった。この実験は、放医研に帰国後、ウサギ、ビーグル犬、アカゲザルでも行われ、種を超えてこのような沈着がみられることを明らかにした。論文データはICRPの関係する委員等に送付し、次の呼吸器代謝モデルの改定の際に考慮するように要請したのである。

図2は、その後、1996年に改定され、現在、吸入放射性物質の線量評価に使われているICRPの呼吸器代謝モデルである。筆者らの研究に基づき、ETseqやBBseq、bbseqというコンパートメントが新たに置かれた。吸入された粒子の1%は気管や気管支に長期に滞留する（seqはsequestered埋め込まれるの意）とされているが、この1%というパラメータは筆者らの動物実験の結果から決定されたものである。自身の得た動物実験データが広く線量評価に活用されていることは、研究者冥利に尽きる。

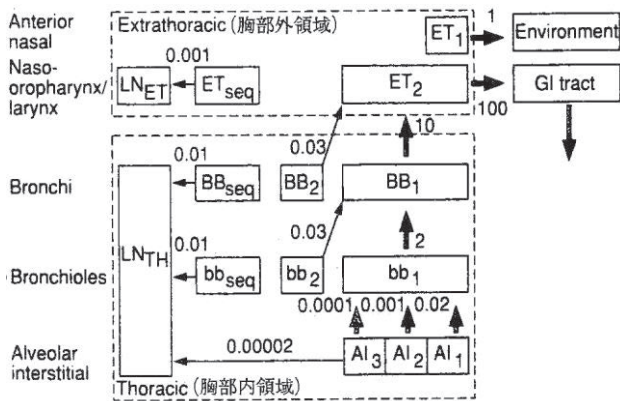


図2 吸入された放射性粒子の線量を計算するために使用されている現行のICRPの呼吸器代謝モデル

2-4 比較環境影響学と規制科学

英国から帰国し、力を入れた研究の一つが比較環境影響学と規制科学である。放射線の影響を、他の環境有害物質（例えばダイオキシン、PM2.5 など）のリスクと相対的に比較し、それに基づいて規制しようというものである。特に、環境問題に対する意識の増大もあり、人への影響だけでなく、環境生物への影響も含めた評価を行い、適切な規制に結び付けるといった意図があった。

チェルノブイリ原発事故による環境影響の問題が顕在化していた時期であり、参加した研究者は熱意をもって研究を始めたが、霞が関でその意義が十分に理解されず、頼りとする原子力安全委員会も賛同はするが予算は出せないとの姿勢であり、予算獲得を含めてプロジェクトの推進に非常に苦労した覚えがある。福島原子力発電所の事故を契機にこのような研究の重要性が認識され、規制庁や環境省から多額の研究資金が提供され、また参画した若手の研究者が福島事故による環境影響の研究や福島の復興に活躍しているのを見ると、複雑な心境である。

2-5 放射線脳機能研究

理化学研究所で脳機能研究に関する新しいプロジェクトを開始するという情報があり、放医研でも X 線 CT や PET（陽電子断層撮影）を使った脳機能研究、実験動物を使った脳を対象とする放射線影響研究、重粒子線を用いた脳腫瘍の治療研究などを統合して新たなプロジェクト立ち上げることとなり、マウスの脳の発生障害を研究していた私がプロジェクトマネージャーとなって「放射線脳機能研究プロジェクト」が立ち上がった。総合科学技術会議から年間 2 億円ほどの予算を受けて 5 年間研究を進めた。

私自身は、徳島大学医学部解剖学教室で学位をとった孫博士を採用し、彼と共同でマウスを用いて胎児期に放射線照射を受けた動物に発生する脳の構造異常の発生機序に関する研究を行った。胎児期に原爆に被爆した方に見られる脳の構造異常は、放射線が直接に神経細胞を殺傷することが原因ではなく、神経細胞に栄養を与え神経細胞ネットワークに関係しているグリア細胞の障害が原因であることを証明

した論文は、脳の発生メカニズムに関して広く引用され、私の共著論文の中では最も引用数の多い論文となっている（図 3）。

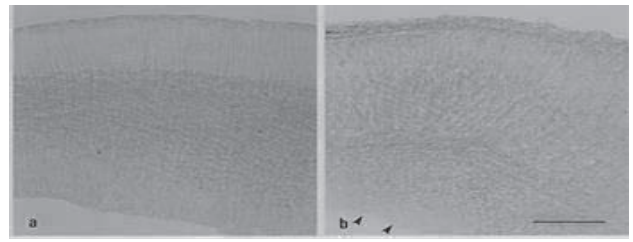


図3 新生児期のマウスの脳の組織。右図の非照射動物ではグリア細胞が整然と配列し神経ネットワークが形成されているのに対し、左図の胎児期 2 Gy 照射動物では、グリア繊維の乱れが顕著で発生異常が認められる。

2-6 アメリカで

平成 10 年に文科省の長期在外研究員に採用され、テキサス大学医学部放射線腫瘍学科で客員教授を 1 年間務めた。研究テーマは放射線や環境有害物質による DNA 損傷とその修復であった。特に最も重篤で将来がん化に関与するとされる二重鎖切断について研究を進め、X 線誘発の二重鎖切断の修復がヒ素やアンチモンで阻害されること、アスベストが二重鎖切断を誘発していることなどを明かにした。

テキサス大学に留学して多くのことを学んだ。もちろん放射線管理学や放射線生物学に関して学ぶことも多かったが、アメリカの研究者の生き方とか人生観は、学ぶというより共鳴したという表現が適切かもしれない。朝 7 時から働き、ほとんど休憩もしないで実験や論文作成を続け、夕方 4 時には帰って自宅のプールで家族と寛ぐ多くの同僚たちの生活は、ダラダラと夜遅くまで研究室に居残るのが当たり前の日本の研究者を見てきた私には感動すら覚えた。

2-7 放射線安全研究センター長と放医研理事

アメリカから帰国して程なく、平成 14 年に放射線安全研究センター長を、平成 17 年には理事を拝命し、放医研全体の経営や研究企画に従事した。ほとんど自分自身の研究はできず、文科省など関係官庁との折衝、研究所の運営、人事などに忙殺される毎日であった。重粒子線治療や分子イメージングを用いた診断研究、緊急時の被ばく医療研究などの臨床研究と比べて、放射線防護や安全管理に関わる研究や基礎の放射線生物学研究の重要性を各方面に訴えたが、そのような研究の成果は地味であり、予算獲得や研究推進に大変苦労したものである。

2-8 原子炉実験所へ

落ち着いてもう少し自身の研究を続けることを希望し、また母親の介護のため故郷の大阪に戻る必要があると悩んでいた時、原子炉実験所で教授の公募があることを小野公二先生がご紹介くださり、首尾よく採用された。農学研究科の教授を兼務するポストであり、古巣に戻った形となった。小野先生には感謝の念が堪えない。

放射線管理学は、人、施設、環境の3方向から進める学問領域である。環境モデルが専門の高橋（知）准教授、人への影響研究で同じ専門領域の木梨准教授、施設の遮蔽や計測を専門とする八島助教と中村助教、有能で明るい秘書さんなど充実したスタッフに加え、優秀な学生が毎年研究室の門をたたいてくださり、多方面に活発な研究ができています。最近では当研究分野の研究ポテンシャルを評価していただき、ImPACT（革新的研究開発プログラム）や環境省健康影響評価事業へ参画するようにとのお誘いをいただき、委託研究費を得て順調に研究が進んでいる。

3. 放射線管理学の将来

3-1 放射線管理の原則と倫理的側面

放射線管理の大原則は、できるだけ不要な放射線には被ばくしないほうが良いという考え方である。ICRPは1958年のPub9において、ALAP (As low As Practicable) の原則を提示した。ICRPはその勧告の中で、放射線による白血病やがん、遺伝的影響については、しきい値の有無が不明であるので、被ばく線量は実用可能な限り低くすべきである」という考え方を示した。その後、practicableの意図するところがやや不明確であることから、1973年のPub22では、ALARA (As Low As Reasonably Achievable: 合理的に達成できる限り低く) に変更された。つまり、放射線被ばくは社会的、経済的要因を考慮に入れながら合理的に達成可能な限り低く抑えるべきであるという基本精神が明確にされたのである。このALARAの精神に基づき三つの放射線防護の基本原則が提唱されている。すなわち、(1) 行為の正当化、(2) 防護の最適化及び(3) 個人の線量限度である。

行為の正当化は、放射線被ばくは不必要に受けるべきでなく、受けることによる利益が十分に見込まれるときにのみ許されるという原則である。医療被ばくのような場面では、この原則は容易に理解できよう。例えばX線CTのような放射線検査を受けるか受けないか、それは受けることによる患者や社会の利益が、放射線被ばくによる損害を上回っていないなければならない。

第2の原則は防護の最適化である。被ばくを伴う行為が正当化されたとしても、実際に行為を行う際には、合理的に達成できる限り低い被ばく線量となるように防護することが求められている。行為の正当化と防護の最適化は、別の言い方をすれば功利的倫理観に基づいて放射線は管理され、国民の総意に依存して管理されるべきであることを意味している。

第3の原則である線量限度は、古くは最大許容線量とよばれ、1977年のICRPの主勧告では実効線量当量限度、1990年勧告から線量限度と呼ばれている。線量限度は個人が受ける放射線被ばくの限度を定めたものであり、最適化によりできる限り放射線への被ばくは少なくした方が良いが、その際の目安とし

ての限度値を示したものである。職業人に対する線量限度は、他の職種において就業上遭遇する危険度（リスク）との比較検討から設定されたものである。この線量限度の原則は、個人は社会的に受容可能な範囲を超えてリスクに曝されない権利を持つという認識に基づいており、一定の同様な条件下に置かれた個人は平等に扱われるべきという、平等主義的正義の倫理原則に適合した考え方である。

3-2 損害の指標

上記のような原則のもとに放射線の利用が管理されるとして、放射線が引き起こす損害とはどのようなものであろうか？放射線のリスクはどのような指標で測られているか？放射線管理学の将来を考えるうえで、このような損害の指標について考察することが重要である。現状では、周知のように、単純にがんや遺伝病による致死効果だけが指標として用いられている。放射線管理で使われる最も基礎的な単位である実効線量シーベルトは、将来がんによって死亡するリスクを指標として設定された単位である。

放射線管理（学）における損害の指標の不合理性は、福島原発事故で如実に示されている。事故により広範な環境汚染が生じ、多くの方が避難を余儀なくされてきた。社会的な損害は甚大である。しかし、実効線量で見れば、一般公衆のほとんどが数ミリシーベルト以下の被ばく線量であり、将来がんによって死亡するというリスクから見れば、ほとんど損害を受けていないことになる。

3-3 放射線管理学の将来

放射線の利用はますます増加することが予測されていて、その安全な取り扱いは必須の条件である。これまで述べてきたように、放射線管理（学）は、放射線が人体に及ぼす影響、環境中での放射線（能）の動態、作業現場（発生源）における計測や防護措置に関する様々な研究領域の知識を統合して成り立つものである。さらに、そのような行為の経済的・社会的な評価、倫理的・哲学的な考察を含む複合的な分野でもある。

放射線の生物作用の機構解明は、閾値なしの直線仮説（LNT仮説）の科学的妥当性を明らかにし、ALARAの精神の正当性について解答を与えるであろう。環境中での放射線の動態の解明とモデル化は、被ばく線量の評価に必須の領域である。計算機科学の発展と環境シミュレーションの高度化が正常時・事故時における高精度な線量評価のために求められている。利用現場での高度で巧みな計測と防護措置は、安全な利用を保証する工学的な研究の対象である。

多くの若い有能な研究者が放射線管理学の重要性和面白さ、そしてそれを通して人類の発展に貢献できることを実感し、この分野で活躍してくれることを期待している。

(P1) 電子線型加速器用いた医療用放射性核種の製造技術についての基礎検討

(京大原子炉、(株)日立製作所¹) ○関本 俊、糸洲慧視、田所孝広¹、可児祐子¹、上野雄一郎¹、大槻 勤

概要：治療用、診断用の放射性医薬品として電子線形加速器からの制動放射線利用した放射性 (^{67}Cu) 製造システムの基礎検討に着手した。加速電子のエネルギー及び照射時間を変えて ^{67}Cu の生成量を評価した。また、サイクロトロンなどの他の手法の生成量と比較検討した。

1. はじめに：放射性医薬品とは放射性同位体を含み、その特徴を利用した医薬品である。それらは一般的に治療用、診断用に分類されるが、 γ 線、 β 線のどちらも放出する ^{67}Cu (半減期: 62 h)は治療、診断のどちらにも利用が期待されている核種の一つである。これまで ^{67}Cu は、サイクロトロンによる製造方法が検討されてきた。しかし、サイクロトロンを用いた $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ 反応による製造方法では、副生成物(^{67}Ga , ^{68}Ga)の生成、 $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$ 反応では、安定同位体である ^{70}Zn (存在比: 0.6 %)を濃縮した高価なターゲットを用いること等がデメリットとして挙げられる。

そこで、本研究では、サイクロトロン等より安価かつ小型化が可能な電子線型加速器で発生させる制動放射線を利用した $^{68}\text{Zn}(\gamma,p)^{67}\text{Cu}$ 反応を用いて、 ^{67}Cu 製造の基礎検討に着手した。

2. 実験：制動放射線による照射は、京都大学原子炉実験所の電子線型加速器を用いて実施した。電子ビームを白金板に照射することにより発生する制動放射線を、石英管に詰めた ^{nat}Zn 箔(5 mm×5 mm×0.25 mm thickness, 50 mg)に照射した。なお、電子の加速エネルギーを20, 25, 30, 35, 40 MeV、照射時間を10, 20, 40分と変え、それぞれの条件で照射を実施した。照射後、生成した ^{67}Cu をゲルマニウム半導体検出器により定量した。また、制動放射線量を見積もるために、 ^{nat}Zn 箔の前後にAu箔を設置し、放射性金(^{196}Au)生成量を測定した。

3. 結果・考察：照射試料の γ 線エネルギースペクトルをFig 1に示す。 ^{67}Cu 以外のCuの放射性同位体は確認されず、副生成物として ^{65}Zn や ^{69m}Zn のみが確認された。今後、これらの副生成物をイオン交換法等により除くことで、無担体の ^{67}Cu を得られる見込みである。 ^{67}Cu の生成量をFig 2に示す。電子の加速エネルギーの増加とともに ^{67}Cu の生成量が増加す

ることを確認できた。また、試験結果をもとに製造量を評価した結果、300 μA , 25 MeVの電子ビームを10 gの ^{nat}Zn 試料に6時間照射すると、 ^{67}Cu が約150 MBq生成可能であることが分かった。これは、従来のサイクロトロンを用いた $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ や、 $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$ 反応による製造量と比較しても、同等またはそれ以上の生成量であることが分かった。

4. 結言：安価かつ小型化が可能な電子線形加速器を利用し、 ^{nat}Zn をターゲットとした $^{68}\text{Zn}(\gamma,p)^{67}\text{Cu}$ 反応によって、従来の方法と比較しても充分な量の ^{67}Cu を製造することができた。

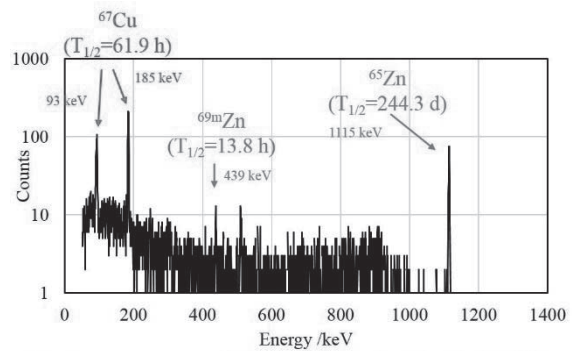


Fig. 1. γ -ray spectrum of ^{nat}Zn sample irradiated with 20 MeV bremsstrahlung photon

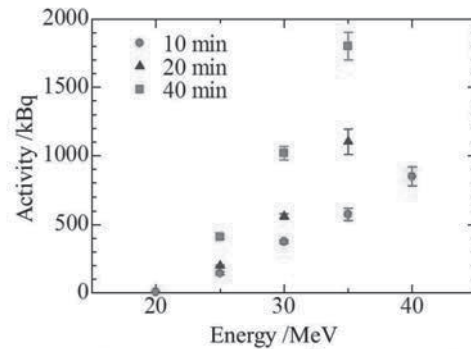


Fig. 2. Activity γ -ray spectrum of ^{nat}Zn sample irradiated with 20 MeV bremsstrahlung photon

(P2) 有機水銀分解酵素の中性子解析のための最小培地試料作成と構造解析

(京大原子炉) ○森本幸生、喜田昭子

1. はじめに：有機水銀分解酵素(MerB)は分子量約25kDaで分子内の活性部位にあるCys, Aspによって、有機水銀化合物を加水分解する酵素である。この反応機構では水銀へのCys-Sからの配位と活性部位にある水分子(H-O-H)の寄与が考えられている。基質であるHg化合物の保持とHg-C鎖へのプロトン供給を可能にする水素結合網の解析が、本反応機構解明の鍵であると考えられ、そのために中性子結晶構造解析を進めている。中性子解析のためには、良質の大型結晶が必要であり、さらに蛋白質分子の半分近くを占める軽水素の非干渉性散乱を軽減するため、重水素に置換した蛋白質分子が必要である。メチル基を含めた重水素化には炭素源供給の段階から重水素が必要となる。従って、培地構成化合物を最小限に抑えた最小培地による重水素化蛋白質の作成が重要である。ここでは重水素化MerB作成を目指した軽水最小培地培養および結晶調製、構造解析について報告する。

2. 実験：大腸菌由来のMerB遺伝子を合成、6Hisタグを融合しプラスミドを作成して発現系を構築した。重水素化蛋白質の作成のために、大腸菌大量培地はリン酸、硫酸、クエン酸およびグリセロール、微量金属溶液のみとした最少培地を用いることとし、軽水状態での蛋白質発現の最適化を行った。16°C培養によって2.5L培養から約9gの菌体を得て、Ni-NTAアフィニティ、ゲル濾過、MonoQイオン交換カラムを経て、結晶化試料として約2mgの本酵素を得ることができた。沈殿剤としてPEGを中心にスクリーニングを行い、PEG1000または8000によって約0.1mm程度の透明板状晶を得た。SPRING-8, PFにおける回折実験の結果、複数の結晶系があることがわかった。P2₁の結晶はPEG1000によるものであり、分解能が高く解析に適したものであった。さらに水銀化合物を添加し、水銀複合体の結晶作成を行った。

3. 結果：培養破碎上精のNiアフィニティークロマトグラフの結果を図1に示す。ここで、カラム素通り成分(図中左ピーク)は、発現遺伝子以外の大腸菌が本来持っている蛋白質の大部分が溶出している箇所である。その後、Hisタグで吸着しているMerB蛋白質を溶出させるため、イミダゾール濃度を、直線勾配で増加させた溶出ピークがあり、これが目的MerB画分(右)である。

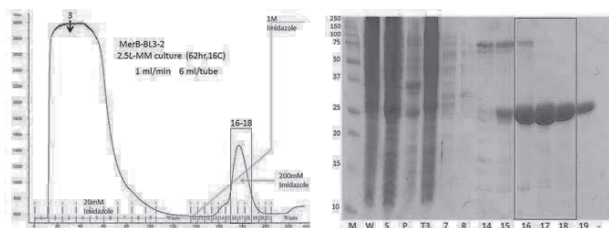


図1 Ni-NTAアフィニティ溶出と電気泳動

この素通り画分量と目的溶出量の比が小さいほど、高収率で目的蛋白質が得られていることになる。本酵素は活性発現のための補欠分子族を有しないため塩類のみの最小培地でも、栄養源を含む培地(LB培地)利用に相当する発現量が得られた。得られた画分を、ゲルろ過、イオン交換クロマトグラフィーによって精製し結晶化を行った。さらに、Hgフリー体に加えて、基質である水銀化合物の添加を行い、Hg結合型の結晶化を行った。SPRING-8放射光により得られた結晶のデータ収集を行った。分子置換法により位相決定を行い、次図に示すように、MerBの二量体構造を決定した。構造精密化により、R値は25.9%(R_{free}=28.9%)である。

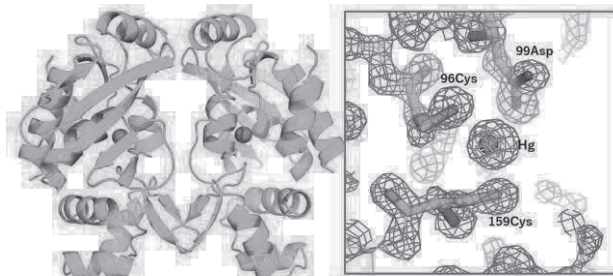


Fig.2 A schematic drawing of the MerB dimer (left), and electron density map on the 96, 159Cys and 99Asp at 1.42Å resolution (right). Hg atoms are depicted by red spheres.

4. 考察：図2右に1.42Å分解能で得られた活性部位周辺の電子密度を示している。これは2量体の片側(A分子)であるが、もう一方のB分子も同様であった。図左にあるように、本酵素は2量体で2個の水銀原子を結合している。右電子密度が得られている精密化において、水銀原子の占有率を求めても、A, B分子とも占有率1.0であり定量的に結合していることがわかった。エネルギー非依存的で、かつ定量的にHg-C結合を切断する機構がどのようなものか興味深い。水銀添加などによる試料調製を進める予定である。

(P3) 対数増殖期における納豆菌のガンマ線耐性

(京大原子炉、千葉科学大薬¹) ○茶竹俊行、齊藤 剛、柳澤泰任¹

1. はじめに：日本の伝統的食品である納豆は、大豆を納豆菌で発酵して作られる。納豆菌は人体に有用な様々な生理活性物質を生産することが知られており、国内外で広く注目されている[1,2]。

納豆菌は枯草菌の一種もしくは類縁種であり、枯草菌と同様に高い環境耐性を持つ。これは、枯草菌が芽胞と呼ばれる極端に耐久性の高い形態をとるためであると考えられている。一方、枯草菌は増殖時には栄養細胞の形態をとるが、これは一般的に耐性が他の細菌と変わらないと考えられている。

我々は、納豆菌の耐性について深い知見を得ることを目的として、納豆菌の芽胞状態と栄養細胞状態の両方の放射線耐性を正確に測定することを進めている。今回は、納豆菌の対数増殖期の放射線耐性についてコバルト 60 ガンマ線を用いて調べ、その耐性についての考察を行った。

2. 実験：使用した納豆菌は、納豆生産に使用されている代表的な菌株である納豆菌宮城野株を使用した。この宮城野株を少量培養して、標準寒天培地を用いてクローニングを行い、これを親株として実験を行った。LB 培地を用いた前培養を行った菌液 40 μ L を 4 mL の LB 培地に植菌して、42°C, 1200 rpm で培養して得られた成長曲線を図 1 に示す。波長 600 nm の濁度が 1 近辺までは、対数増殖していることを確認した。照射実験では、(1)濁度が 0.4–0.8 に達するまで培養を行い、(2)培地を 1000 \times g で 10 min 遠心して上清を取り除いて、PBS(-)に懸濁して、(3)Co60 ガンマ線照射装置で 0, 50, 100, 200, 400 Gy のガンマ線照射を行い、(4)標準寒天培地にプレーティングして、42°C で数時間後に、コロニー数を測定した。

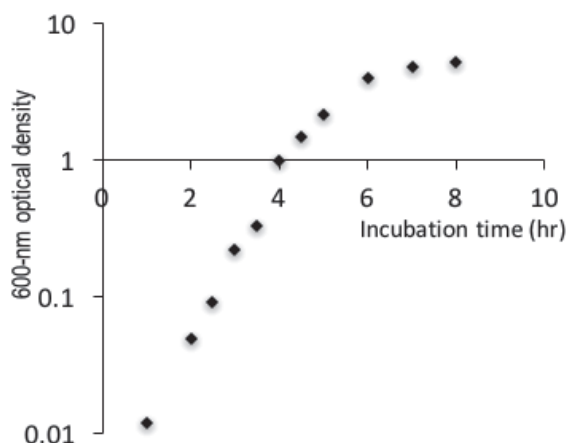


Fig. 1. The semilog plot of the growth curve of *Bacillus subtilis natto miyagino*.

3. 結果：図 2 に納豆菌のガンマ線に対する生存率を示す（生存率は縦軸に対数で表記）。実線は PBS(-)に懸濁した菌液に、点線は実験の(2)の処理を行わず、LB 培地中の菌液に照射した結果である。今回得られた生存率は大腸菌と比べて極端な差は見られない。このことは、納豆菌は栄養細胞の状態では、芽胞に見られるような高い放射線耐性を持たないことを示唆している。一方、今回の生存曲線に共通して、低線量の領域(50–100Gy)では納豆菌は放射線による耐性を示している。現時点では試行回数が少ないためさらに測定を行う必要があるが、これは過去の大腸菌の結果との相違点である。また、PBS(-)で菌液を置換した場合(図中の実線)、菌液を置換しなかった場合(図中の点線)と比べて、耐性に変化がみられる。これについてもさらなる追試が必要ではあるが、納豆菌の放射線耐性に対して、納豆菌を育成した LB 培地及び、納豆菌成長中に生産された生理活性物質が影響を与える可能性が示唆される。

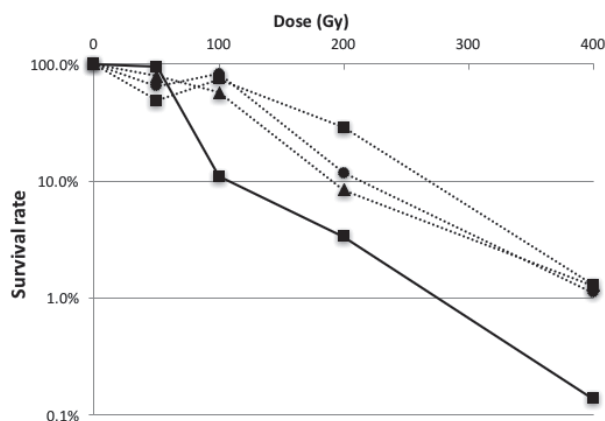


Fig. 2. The survival rate of *Bacillus subtilis natto miyagino* against Co-60 gamma-rays.

今後、試行回数を増やして、統計精度を上げた生存曲線を作成する予定である。最終的には芽胞状態でも同様の実験を行い、納豆菌の放射線耐性を明らかにしたい。

参考文献

- [1] H. Sumi, Y. Yanagisawa, N. Kishimoto, "Production of water-soluble vitamin K by okara fermentation.", J. Agr. Chem. Soc. Jpn **73** (1999) 599–604.
- [2] H. Sumi, H. Hamada, H. Tsushima, H. Miihara, H. Muraki, "A novel fibrinolytic enzyme (nattokinase) in the vegetable cheese natto; a typical and popular soybean food in the Japanese diet. Experimentia **43** (1987) 1110–1111.

(P4) X線・中性子反射率法による潤滑界面の平均構造評価の試み

(京大原子炉、豊橋技科大¹、原子力機構²、同志社大³) ○日野正裕、足立 望¹、戸高義一¹、大場洋次郎²、平山朋子³

○はじめに

KURのCN-3ポートやJRR-3のMINEポートにおいて同志社大の平山朋子氏らを中心にトライボロジー界面の構造解析を進めてきており、潤滑油中の添加剤の吸着状態が中性子反射率法によって明らかになってきた[1]。

我々は現在、豊橋技科大の戸高義一氏を代表に、JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「鋼材/潤滑油」界面における機能性ヘテロナノ構造制御に基づく転動疲労高特性化のための指導原理の確立」において、X線・中性子線における反射率・小角散乱法による機能性膜の平均的構造評価を目指している。これは材料の組織、特に結晶粒界や転位などの格子欠陥によって潤滑油膜の形成(制御)が実現可能では?との新しい視点で、平均構造としての油膜構造の探索及びを目指すものである。ここでは、反射率法だけでなく、新たに京大炉に導入されたMo線源のSAXSを用いて研究を行っているが、今回は反射率法の試みにフォーカスして記載する。

○反射率と成膜手法

反射率法は厚み(深さ)方向にサブナノメートルのレベルの感度を持つ分析手法であるが、同様にサブメートルの平滑な表面が必要である。そのため、実用材の直接利用は難しく、平滑なシリコンやガラス基板に鉄膜等を成膜してモデル物質を作成することで評価を行う。

成膜は、密着力が強かつ平滑に厚い膜が作成可能な京大炉のイオンビームスパッタ装置(KUR-IBS)を利用する。KUR-IBSは、大面積で高性能多層膜中性子ミラー製作が可能だが、そのためには平滑な界面が必要である。これを得るために出来るだけ粒界成長させないことが大事である。例えば、中性子のポテンシャル比として、ニッケル(Ni)とチタン(Ti)の組み合わせが望ましいが、ニッケルNi成膜時に炭素(C)を同時スパッタすることで、Niの結晶成長が阻害し、平滑な膜を得る等工夫をしている。一般に膜厚依存でどうしても粒界サイズは増大する。そのため、試料は、純度99.99%以上の鉄を用い、不純物の混入に注意しながら、つまり粒界成長を阻害するものの混入が無きように注意して、成膜することにした。図1にX線反射率計(XR)で評価した鉄膜の反射曲線を示す。ここでスパッタ時間30分の膜厚は55nmと評価され、50時間は5.5 μ mとなる。また膜厚に依存して、粗さはrmsで0.7nmから2nm程度まで増加した。この膜を用いてボールオンディスクによる摩擦試験を行った所、膜厚依存で摩擦係

数に違いが出た。つまり、膜厚の減少(ナノ組織化)に伴って、摩擦係数が低下する結果を得た。ここでボールオンディスク実験においてストライベック曲線を求め、Dowson-Higginsonの計算式を用いて油膜厚さが境界潤滑領域にあることを確認している(なお鉄膜の粗さは充分小さく、油膜厚さはボールの表面粗さで支配される)。

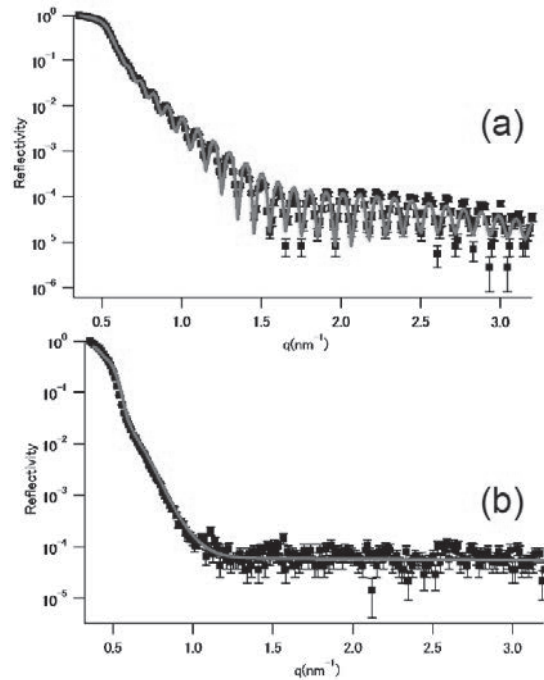


図1 スパッタ時間(a)30分 (b)3000分のFe膜のX線反射率。赤線は2層モデルでフィッティングした理論曲線。

○潤滑油膜の制御に向けて

実用潤滑油は、基油と添加剤で構成されている。添加剤の吸着度合いが、摩擦制御には重要である。今まで基板からビームを入射することが可能な中性子反射率法(NR)で、添加剤の膜構造評価が進んできた。しかしNRはいつでも使えるものではなく、吸着が良く観察される銅薄膜は成膜後に大気中でどろどろ状態が変化することをラボレベルのXRで観測出来ている。ラボXRでは成膜後短い時間で計測が可能であり、薄膜と添加剤の吸着を確かめることができれば、中性子実験と補完的に精密に議論が可能となる。我々はオレイン酸を用いて、ラボレベルのXRで反射率測定の変化を確認しており、当日は、この添加剤のXR、ボールオンディスク摩擦試験結果等、詳細を議論したい。

[1] T.Hirayama, *et al.*, Tribol. Int. **54** (2012) 100.

(P5) J-PARC/MLF BL06 中性子共鳴スピネコー分光器群(VIN ROSE)と 中性子集光ミラー開発の現状 3

(京大原子炉、高エネ機構¹、理研²) ○日野正裕、小田達郎、吉永尚生、遠藤仁¹、山田悟史¹、細島拓也²、
武田 晋²、河合利秀²、山形 豊²、瀬戸秀紀¹、川端祐司

○はじめに

中性子はナノ構造の時間-空間領域の両方をプローブ出来る希有な粒子であり、中性子スピネコー法は空間スケールで 0.1~100nm の空間領域をピコ秒~サブマイクロ秒をカバーできる。スピネコー法は中性子スピンという自由度を導入し、スピンの位相を精密制御することで、入射中性子のエネルギー分解能によって測定可能なエネルギー分解能が制限されることなく、高エネルギー分解能かつ高中性子強度を同時に実現する。

京大-KEK 連携の元、KEK-S 型課題(2009S07,2014S07)の支援を受け、J-PARC/MLF BL06 ビームラインを完成させ[1]、中性子共鳴スピネコー装置群:VIN ROSE(The Village of Neutron Resonance Spin Echo spectrometers)を開発中である。VIN ROSE は MIEZE 型と NRSE 型という 2 つ特徴の異なるスピネコー分光器を持つ。MIEZE(Modulated Intensity by Zero Effort)型では 通常のスピネコー装置では困難な試料に強い磁場をかける等の試料環境の自由度が魅力であり、低分子及び磁性のダイナミックスを、NRSE(Neutron Resonance Spin Echo)型では (生体)高分子の高分解能ダイナミックスをターゲットとしている。

○MIEZE 分光器の現状と集光 NRSE 分光器

京大炉のグループが定式化した TOF-MIEZE 分光法では、パルス幅の時間が短いこと(ショートパルスであること)が装置の高度化にも非常に有利であることと実証し[2,3]、現在、実効振動数 400kHz で高コントラストな MIEZE シグナルを取得し、2017 年 11 月より一般公募の実施を開始している TOF-MIEZE 分光法は従来のスピネコー装置では難しい試料環境での測定を可能とするが、そのエネルギー分解能は 0.1 μ eV 以上であり、さらなるスローダイナミックス、neV 程度の高エネルギー分解能には原理的に難しい。そのため、高エネルギー分解能測定は NRSE が担当するが、その達成には、試料による微少な散乱角の変化によるスピンの位相を補正するための位相補正デバイスを確立する必要がある。ここで位相補正デバイスに回転楕円体スーパーミラーを用いることで試料での集光も出来て一石二鳥ではあるが、1m 近くなる回転楕円体集光スーパーミラーの成功例は未だ全く無い。我々は金属母材を用いてこの問題に挑戦している。

○金属基板による中性子集光ミラー開発

VIN ROSE に関わらず。低速中性子を集光するにあたって多層膜スーパーミラーは必須な光学デバイスである。高性能なスーパーミラーの実現には、層間の拡散だけでなく、基板の表面粗さも 0.3nm 程度以下に抑える必要がある。この制約のため金属の使用が難しかったが、我々は無電解ニッケルメッキを用いることでこの問題を解決した。

金属を母材することで、機械加工用の NC 加工機^{*}での製作が可能となり、劇的な製作期間短縮とコスト削減が可能となる。また耐放射線にも優れ、分割して組み合わせ、構造材、例えばミラー自体を真空チャンバーや遮蔽としてもなど利用でき、今までの低速中性子輸送を根本的に変えられる可能性がある。実際 J-PARC BL16(SOFIA)反射率計でも実用可能な 1 次元楕円スーパーミラーの開発に成功しており[4,5]。これらの結果は世界的にも注目されている。そしてスイスのポールシェラー研究所(PSI)からの働きかけで、平成 29 年 3 月には PSI(中性子・ミュオン研究部)-理化学研究所(光量子工学研究領域)-京都大学(原子炉実験所)で部局間学術協定の覚え書き(MOU)を結び、中性子光学素子、中性子分光器とシミュレーション、中性子イメージング技法開発を中心に学術協力する関係を構築している。

現在、長さ 1m のスーパーミラーを製作しており、集光実験の準備もしている。当日はその結果と MIEZE 分光器を含めた、VIN ROSE 開発の現状を述べたい。

※JST「光・量子融合連携研究開発プログラム」(光量子プログラム)を中心に及び A-step「コンパクト中性子源とその産業応用に向けた基盤技術の構築」の支援も得て、金属基板の中性子集光ミラー開発工程がほぼ確立した。光量子プログラムにより京大炉の工作棟に中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置が設置され、初期の加工工程を担っている。超精密加工の専門家と共同研究することで、京大炉における精密加工技術はどんどん進歩している。この詳細は吉永他の発表を参照されたい。

- [1] M.Hino, *et al.*, J.Nucl.Sci.Tech. **54** (2017),1223
- [2] T.Oda, *et al.*, Nucl.Inst.Meth. A **860** (2017), 35.
- [3] T.Oda, *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87** (2016) 105124.
- [4] S.Takeda, *et al.*, Optics Express, **24** (2016) 12478.
- [5] T.Hosobata, *et al.*, Optics Express, **25** (2017) 20012.

Current status of development of VIN ROSE and neutron focusing mirrors III

Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Hisao Yoshinaga, Hitoshi Endo, Norifumi L Yamada, Takuya Hosobata, Shin Takeda, Hidetoshi Kawai, Yutaka Yamagata, Hideki Seto, Yuji Kawabata
hino@rri.kyoto-u.ac.jp

(P6) 燃料集合体チャンネルボックス内気泡拡散現象の実験研究

(京大原子炉、米国パーデュー大¹) ○沈秀中、日引俊¹

1. はじめに：気泡が流れに沿って高ボイド率領域から低ボイド率領域に拡散する現象は広く知られている。この現象は、軽水型原子炉（LWR）の燃料集合体にも存在すると予想される。この現象の解明とモデリングは、LWR 設計や安全性評価のための炉心熱流動シミュレーションの高度化に重要である。本研究は、高精度データベース構築のため、燃料集合体チャンネルボックス内気泡拡散現象を対象とする局所計測実験を実施した。

2. 実験：軽水炉燃料集合体チャンネルボックス内流動を模擬するのに先立ち、燃料棒を除いた矩形チャンネルボックス空気-水二相流実験装置を用いた。その概略を図 1 に示す。循環ポンプ、圧縮機から吐出された水及び空気流量はフローメータで計測された後、気水混合部に入る。気水混合部で生成された二相流は、垂直試験部に沿って上昇し、気水分離器で二相に分離される。試験部は、長さ 3m 内部辺長 10cm の正方形断面ダクトから構成される。水力等価直径 D_H は 100mm である。全試験部に対して 6 箇所の差圧計 (DP1~6) と 3 箇所の 4 センサープローブ [1] を設置し、局所計測を行った。局所計測領域は、断面内 1/8 三角ゾーン (図 1 の赤い部分、66 点での測定) である。断面内流れの対称性を利用して、計測結果は断面内 1/4 領域において表示する。

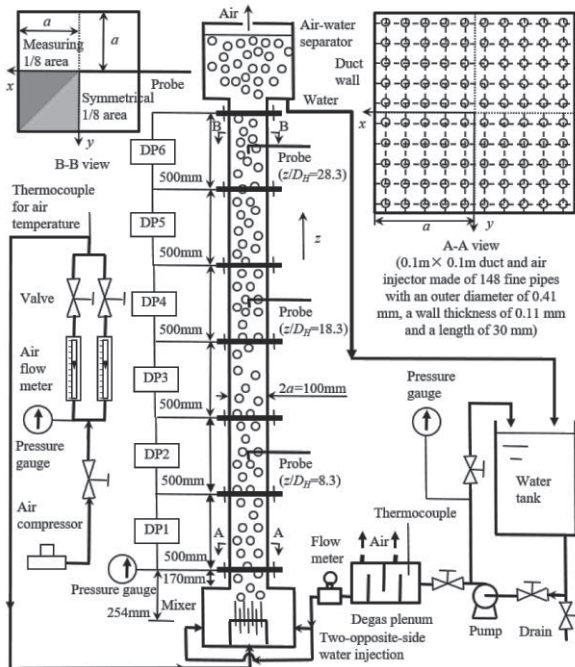


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

3. 結果：本実験の局所計測結果の一部は、図 2~4

に示す。図 2 と 3 のボイド率と界面積濃度は流れに沿って中央領域で減少し、壁近傍で増加する変化を示した。従って、気泡が流れに伴って中央領域から壁近傍に移動していることが分かった。図 4 の断面内気泡速度ベクトルは、その移動を再度示している。図 2 と 3 の壁近傍ピークは大きな液相流速の勾配によるもので、中央領域の横方向気泡移動は高濃度から低濃度に気泡拡散によるものである。

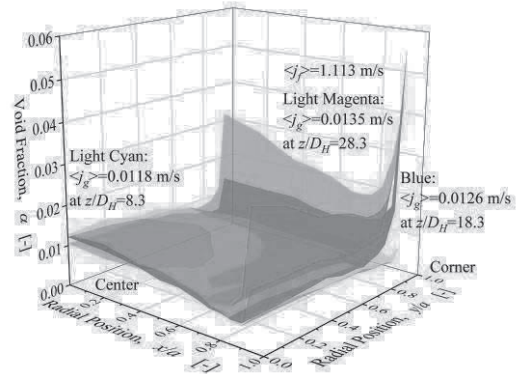


Fig. 2. Void fraction profiles.

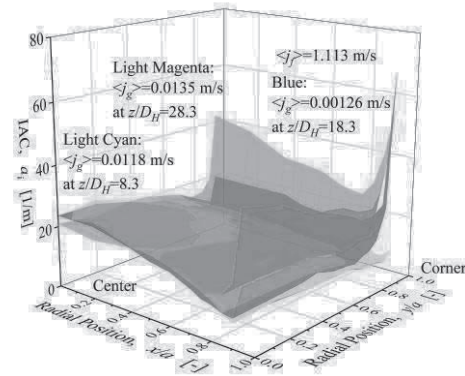


Fig. 3. Interfacial area concentration profiles.

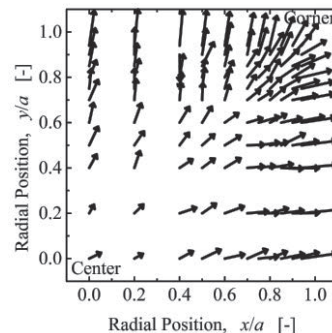


Fig. 4. Bubble velocity vector in the cross-section at $z/D_H = 28.3$ ($\langle j_g \rangle = 1.113$ m/s and $\langle j_g \rangle = 0.0135$ m/s).

参考文献

- [1] X. Shen, H. Nakamura, Int. J. Multiph. Flow, **60** (2014) 11-12.

(P7) 各種固液界面分析手法による金属基板への実用添加剤の吸着構造解析 —水中におけるカルボン酸ナトリウムの吸着構造およびナノトライボロジー特性

(同志社大、出光興産¹、京大原子炉²) ○赤松直樹、岡田僚平、平山朋子、松岡敬、坂本英俊、服部章秀¹、日野正裕²

1. はじめに：潤滑油には、潤滑特性や防錆性の向上を目的として様々な添加剤が配合されている。潤滑特性や防錆性といった特性には添加剤の構造や極性の違いや適用する金属種や表面状態の違いが影響することが確認されているものの、それらの表面吸着状態に関しては依然不明点が多い。そこで本研究では、カルボン酸ナトリウム系の水溶性添加剤を対象とし、各種固液分析法および評価法を用いて、表面吸着構造およびそのナノトライボロジー特性を調査することとした。

2. 実験：本研究では、防錆性を有する水溶性添加剤として、片側末端にカルボン酸ナトリウム構造を有するデカン酸ナトリウム（分子鎖長約 1.7nm）と両末端にその構造を有するセバシン酸二ナトリウム（分子鎖長約 2.0nm）を用いた（図 1）。

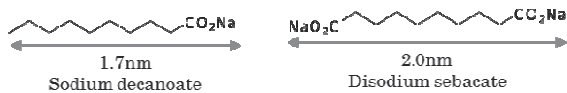


Fig.1 Chemical structural formula of sodium carboxylate.

3. 構造解析結果：図 2 に周波数変調式原子間力顕微鏡（FM-AFM）によって取得したデカン酸ナトリウム／鉄界面の断面像を示す。これより、表面に何らかの均質な層が形成されている様子が見て取れる。この厚みは約 3.5nm であり、デカン酸ナトリウム分子の鎖長のちょうど 2 倍の長さに相当することから、デカン酸ナトリウム分子が 2 層構造となって表面に吸着していることが示唆されたと言える。一方、セバシン酸二ナトリウムではこのような層の形成は見られなかった。

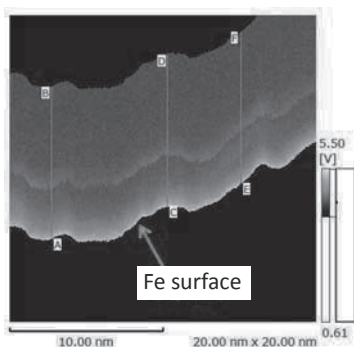


Fig. 2 Cross-sectional image at the interface of Fe substrate and sodium decanoate solution by FM-AFM.

また、水溶液濃度を増加させた状態で行った中性子反射率（NR）法の結果とそれにより推定された界面構造を図 3 に示す。下地材にはスパッタリングで成膜した鉄を用いた。これより、デカン酸ナトリウム分子は層状構造を形成しやすく、特に濃度を増加させると多層化する性質を示すことが分かった。一方、セバシン酸二ナトリウムではこのような均質な層形成は見られなかった。

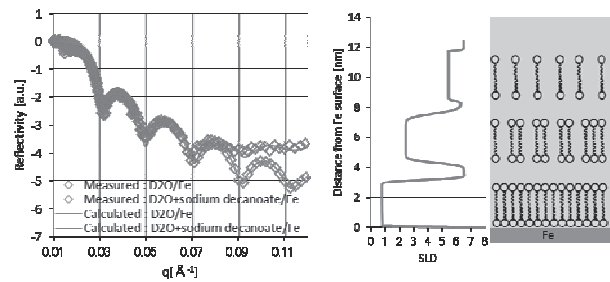


Fig. 3 Multi-layered structure of sodium decanoate in water analyzed by NR.

4. ナノトライボロジー特性：コロイドプローブ AFM を用いてさまざまな面圧で測定した摩擦力を図 4 に示す。コロイドプローブにはφ6.7μm の SiO₂ 球を用い、下地材は鉄とした。その結果、デカン酸ナトリウムを混入した場合は摩擦力が大きく減少することが分かった。またセバシン酸二ナトリウムを混入した場合には、層構造の形成は確認されなかったものの、摩擦力をやや減少させる効果があることが分かった。以上の一連の実験により、界面構造はただか数 nm の変化でありながら摩擦特性に大きな影響を及ぼし、特に強固な層構造を形成する添加剤は摩擦係数の低減を招きやすいことを示した。

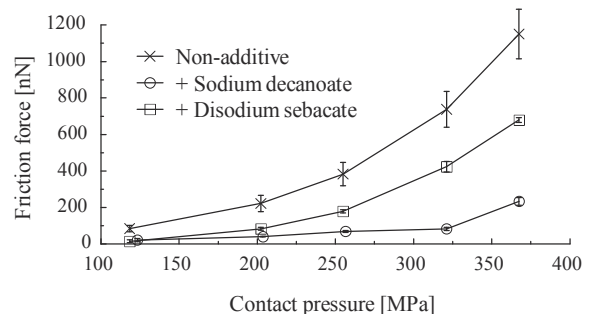


Fig. 4 Friction forces measured by AFM with SiO₂ colloidal probe.

(P8) 大気エアロゾル金属成分の粒径別濃度

(大阪府立大学、京大原子炉¹) ○伊藤憲男、溝畑 朗、飯沼勇人¹、奥村 良¹

堺市で捕集した(2012年)大気エアロゾルに含まれる金属成分 (Na,Al,Cl,K,Ca,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn,As,Br, Rb,Mo,Sb,Cs,Ba,La,Ce,Sm,Eu,Hf,W Th)について中性子放射化分析法により分析を行い粒径分布を得た。大気エアロゾル粒子は、アンダーセンサンプラーにより9粒径範囲(<0.43,0.43~0.65,0.65~1.1,1.1~2.1,2.1~3.3,3.3~4.7,4.7~7.0,7.0~11,>11 μ m)に分けて捕集された。捕集期間は1週間で、6捕集期間 (P1:Feb.14-21, P2:Apr.03-10, P3:Jun05-12, P4:Aug.07-14, P5:Oct.09-16, P6Dec.11-18: in 2012)の試料について金属成分の分析を行った。

金属成分の分析は、京都大学原子炉実験所の中性子照射設備(PN1,PN2)で照射を行い、その試料をGe半導体検出器によりガンマ線エネルギースペクトルを測定することにより行なった。照射試料からのガンマ線のエネルギースペクトルは、Ge半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で行い、測定時間(200-20000秒)と開始時刻は、測定試料のガンマ線強度により決定した。

結果の例として、Na, Fe, As, Brの濃度の粒径分布を示すが、NaとFeは主に粗大粒子に、AsとBrは微小粒子に存在していた。

各粒径範囲の成分濃度の結果より、各成分の中心粒径(d50)を決定した。d50は、粒径の小さい方から積算した積算濃度が50%に達した粒径とした。6捕集期間それぞれについて、各金属成分のd50と濃度(全粒径範囲総計)の関係を示した図をFig.2に示す。

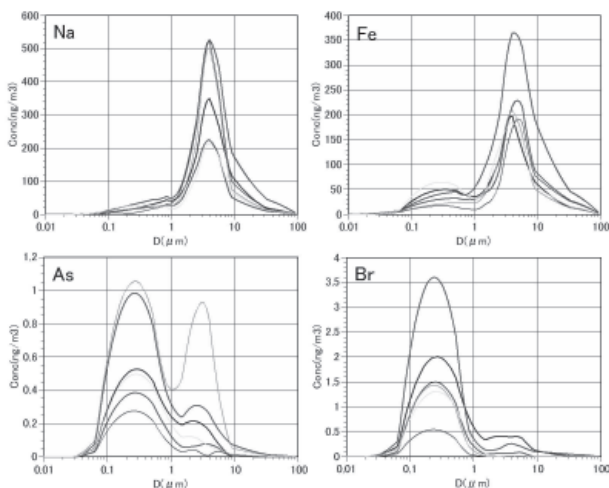


Fig.1 Size distribution of concentration of Na, Fe,As and Br in atmospheric aerosols observed at Sakai, 2012

Fig.2より、d50が微小粒径範囲($\leq 2.5\mu$ m)にある元素は、Zn, V, Br, Mo,Sb,Asであることが分かった。それぞれのd50は、Zn(0.9~1.8 μ m), V(0.28~0.48 μ m), Br(0.34~0.59 μ m), Mo(0.24~1.1 μ m), Sb(0.957~0.94 μ m), As(0.53~1.5 μ m)であった。一方、粗大粒径範囲($\geq 2.5\mu$ m)にある元素は、Al,Na,Fe,Ca,Ti,Ba,Cr,Ce,Co,Th,Hf,Euとなった。それぞれのd50は、Al(4.6~6.0 μ m), Na(3.7~4.3 μ m), Fe(3.5~5.1 μ m), Ca(4.7~6.2 μ m), Ti(4.0~5.9 μ m), Ba(2.2~4.1 μ m), Cr(2.6~4.9 μ m), Ce(3.0~4.7 μ m),Co(2.4~4.6 μ m), Th(4.0~6.2 μ m), Hf(4.5~5.4 μ m),Eu(4.4~5.6 μ m)であった。Cl,K,Mo,Ni,W,La,Csは、捕集期間によりd50が微小と粗大の範囲であったりした。このことにより、捕集期間により微小粒径範囲において金属成分の主成分が次とおり変化した。K, Zn,Mn (P1), Zn (P2), K,Zn (P3), Zn (P4), K, Zn (P5), Cl,K,Zn (P6)。捕集期間にもよるが、微小粒径範囲での成分は濃度の高い順におおむね、Cl,K,Zn,Mn, V,Br,Ni,Mo,Sb,As, W, Laとなった。

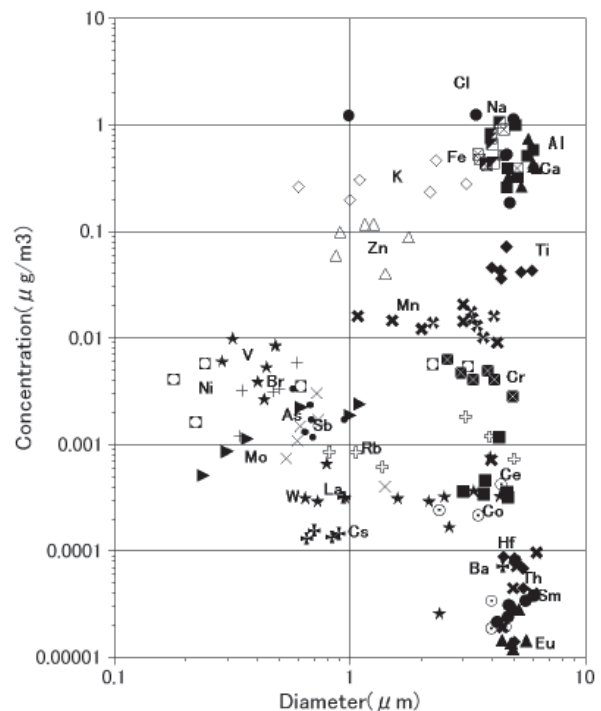


Fig.2 Scatter graph of d50 and total concentrations for each elements in the aerosols collected 2012 at Sakai.

(P9) グルコサミン型 BNCT 用ホウ素キャリアーの設計・合成と機能評価

(東京理大薬、東京理大イメージングフロンティアセ¹) ○上田大貴、伊藤太基、澤本泰宏、田中智博、青木 伸¹

1. はじめに

ホウ素中性子補足療法 (BNCT) は、中性子線照射による ¹⁰B の分解で生じた α 線を利用した治療法であり、がん組織選択的な放射線治療の一つとして近年注目を集めている。現在、皮膚がんや脳腫瘍、外科手術の困難な頭頸部癌などで臨床試験が行われているが、利用されている薬剤はボロノフェニルアラニンとボロカプタイト (BSH) の二剤に限られている。これまでに核酸塩基やアミノ酸、リン脂質などを利用した BNCT 用ホウ素化合物が報告されているが、実用化には到っていない[1]。本治療法の利用拡大を目指し、がん組織にホウ素を集積させる新たな薬剤やキャリアーの開発が世界中で精力的に行われている。

がん組織は酸素濃度が低下した嫌氣的条件下であり、正常細胞と比較し糖の取り込みが増大している。これはワールブルグ効果と呼ばれ、2-フルオロデオキシグルコースはこの特徴を利用しがん細胞に集積させ、PET イメージングに使用されている。他にも、蛍光標識体である 2-NBDG[2]やグルコース-プラチナ複合体[3]のような化合物も同様に、グルコーストランスポーター (GLUT) を介し取り込まれることが報告されている。

そこで当研究室では、この GLUT を介した取り込みに着目し、糖骨格を基盤としたホウ素キャリアーの設計・合成、機能評価を行うことにした。

2. 研究方法

グルコサミンから 5 工程で、2 位にマレイミドを有するグルコサミン誘導体を合成した。本化合物に、含ホウ素化合物をマイケル付加反応により導入し、脱保護を経て、目的とする BNCT 用ホウ素キャリアー (HU-1~14) を得た。

次に、MTT 法による毒性評価と ICP-MS を利用した細胞内ホウ素量の測定により、合成したホウ素キャリアーの機能評価を行った。ホウ素化合物と BNCT 用ホウ素キャリアーをそれぞれ 0 ~ 1600 μ M の範囲における、Hela-S3 細胞 (子宮頸癌) に対する毒性を比較した。また、ホウ素化合物と BNCT 用ホウ素キャリアーの細胞内取り込みについても同様に Hela-S3 細胞を用いた。

3. 研究結果・考察

細胞内に取り込まれたホウ素量の測定を行った結果、Fig.1 に示すように、含ホウ素グルコサミン誘導体が細胞内に取り込まれることが示唆された。対照化合物としてすでに我々が報告している 1-[[2-(13,15-Dioxa-15-boradispiro[5.0.5.3]pentadec-14-yl)phenyl]methyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecane[4]を用いた。また、毒性試験の結果では、ホウ素化合物をマイケル付加反応により導入しグルコサミン誘導体にすることで毒性が低減されることを確認した。今後は、マウスを用いて化合物の腫瘍への集積量や腫瘍血中濃度比の測定などを検討する予定である。

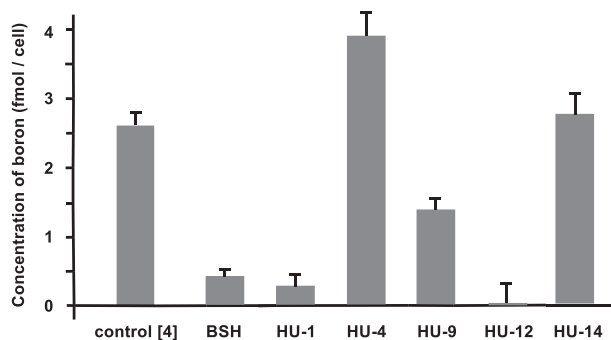


Fig. 1. Uptake of boron atoms in Hela S3 cells determined by ICP-MS. Cells were treated with 30 μ M of boron compounds for 7 h at 37 °C.

参考文献

- [1] H. S. Albert *et al.*, "The Chemistry of Neutron Capture Therapy" *Chem. Rev.* **98**(1998) 1515-1562.
- [2] K. Yamada *et al.*, "A real-time method of imaging glucose uptake in single, living mammalian cells" *Nat. Protoc.* **2** (2007) 753-762.
- [3] S. J. Lippard *et al.*, "Chemical Approach to Positional Isomers of Glucose-Platinum Conjugates Reveals Specific Cancer Targeting through Glucose-Transporter-Mediated Uptake in Vitro and in Vivo" *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 12541-12551.
- [4] S. Aoki *et al.*, "¹¹B NMR Sensing of d-Block Metal Ions in Vitro and in Cells Based on the Carbon-Boron Bond Cleavage of Phenylboronic Acid-Pendant Cyclen (Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane)" *Inorg. Chem.* **50** (2011) 11568-11580.

(P10) B2型金属間化合物中の異なる欠陥種への水素捕獲

(大阪府大工、京大原子炉¹、九大応力研²、原子力機構³)○角倉優雅、岩瀬彰宏、徐 虬¹、大澤一人²、齋藤勇一³、堀 史説

1. はじめに：近年，第一原理計算から金属合金中に高い水素/空孔比で水素原子捕獲する可能性のある金属が報告されており，水素脆化に対する水素挙動や水素による欠陥の安定化などが期待されている．特に規則型化合物合金においては，各空孔種により水素/空孔捕獲比が異なる．中でもB2型規則構造のFe-Alにおいては空孔種に強く依存しながらも単一空孔に対し最大12個の水素原子が捕獲されるとの計算結果がある．一方で，同じB2型構造であるFe-Rh合金ではFe空孔でのみ複数の水素原子捕獲が起こり，Rh空孔では水素を安定に捕獲できない．そのため，空孔への水素原子捕獲は構造に由来するものではなく，化合物の合金元素に依存すると考えられる．今回B2型FeRh中の空孔種と水素との相互作用の違いについて検討するために，電子線照射による欠陥を導入した試料に対する陽電子消滅測定を行った．

2. 実験：アルゴンガス雰囲気中でのアーク溶解によって作成した3cm径のボタン型Fe50at. %Rhを5mm×5mm×0.5mmに切り出し，表面を鏡面研磨した．その後，真空中にて1073Kで24時間焼鈍を行った試料に対し京都大学原子炉研究所にて8MeVの電子線照射（照射量 $1 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ）を室温にて行った．照射後の試料に0.01wt. % NH₄SCN 中で0.3A /cm²の電流値で電解水素チャージを行い，照射前後のX線回折測定(XRD)，陽電子消滅測定，同時計数ドップラー広がり測定を行った．また，電解水素チャージを行った後，1日ごとに陽電子寿命測定を行った．

3. 結果：

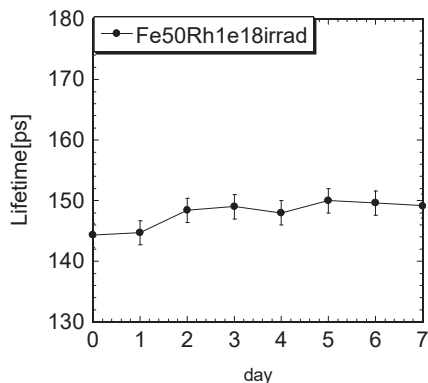


Fig.1 Positron lifetime of cathodic charged FeRh after electron irradiation.

未照射試料の寿命値は116psを示しており，計算によるバルクFeRh合金の陽電子寿命が100ps程度であることを考慮すると，未照射試料中にわずかに残留空孔が存在したため，その平均値が観測されたと考えられる．照射後の陽電子寿命は156psと照射前に比べ高い値を示しているため，明らかに空孔が導入された事と考えられるが，その値は計算で求められた鉄空孔178psおよびロジウム空孔186psのいずれとも完全一致しない．[1]これは，照射によって陽電子が検出の際に飽和する程度の空孔量が導入できておらず，マトリクス成分と欠陥成分の平均寿命として観測されたためであると考えられる．しかし今回の測定では空孔とマトリクスの2成分の分離が困難であったことから，導入された空孔種が均一でなかったか，空孔量が少なかった事が考えられるが，上記空孔種の平均値182psを仮定した空孔量は約65%もあるため両空孔種ともに導入されていたと言えるが，各空孔の存在比率までは解析できなかった．照射後の試料に水素チャージを行うと陽電子寿命は144psまで減少していることから，空孔内に水素が捕獲された事を示唆している．また水素チャージ後に放置すると陽電子寿命は増加しており，水素が空孔から解離しているが，7日後の陽電子寿命はまだ148psと照射後の値にまで回復しておらず，7日間の放置時間では完全に脱離していないと考えられる．一方，ドップラーSパラメータの挙動も陽電子寿命の結果と一致し，電子線照射で増加した後水素チャージで減少していた．

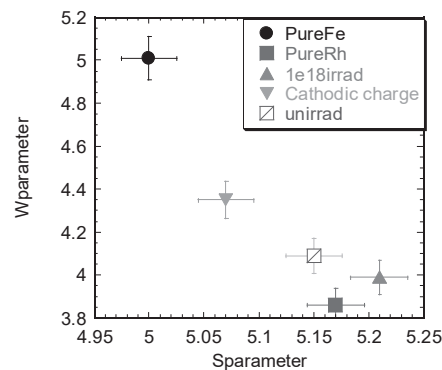


Fig.2 S-W plot of cathodic charge FeRh after Electron irradiation.

参考文献 [1]. R. Oshima, M. Fukuzumi, F. Hori, M. Komatsu, and M. Kiritani, The Jpn. Inst. Metals Proc. 12, (1999) 981.

Hydrogen trapping of defects in B2 type intermetallic compound alloys.

Yuga Sumikura, Akihiro Iwase, Xu Qiu, Kazuhito Ohsawa, Yuichi Saitoh, Fuminobu Hori
sxb02063@edu.osakafu-u.ac.jp

(P11) 天然腐植物質の錯生成能に及ぼすガンマ線照射効果

(京大院工、京大原子炉¹) ○後藤涼平、齊藤 剛¹、上原章寛¹、小林大志、佐々木隆之

1. はじめに：

高レベル放射性廃棄物 (HLW) 地層処分の安全評価では、超長期にわたる地下水中の放射性核種の移行挙動をより正確に見積もることが重要である。地下水中に普遍的に存在する天然腐植有機物 (フミン物質、HS) は、種々の放射性核種と強い静電的相互作用を起こし、その移行挙動に影響 (見かけの溶解度や人工バリア等への収着能の変化) を及ぼすと考えられている。化学構造が不均質な高分子である種々の HS と核種との見かけの錯生成定数は、pH、イオン強度、核種および HS の濃度、HS の官能基特性などによって変化することが既往研究により明らかにされている。しかし、地下水中の HS が廃棄体からの放射線に晒された場合、分解反応等によりその化学状態が変化し、核種との錯生成能に影響を及ぼす可能性がある。本研究では、HS にガンマ線を照射し、化学構造変化を評価するとともに、酸解離特性および錯生成能の照射線量依存性を調べた。

2. 実験：

ガンマ線照射：HS にはフミン酸ナトリウム塩 (Aldrich) を精製してプロトン化したもの (以下 ALHA と表記)、国際腐植物質学会 (IHSS) が頒布する Eliot soil humic acid (SHA, 1S102H) および Suwannee river fulvic acid (SFA, 1S101F) の 3 種を用いた。茶褐色の SHA, ALHA 溶液および淡茶色の SFA 溶液をガラス容器に入れ、京大原子炉の ⁶⁰Co ガンマ線照射装置を用いて、1.0kGy/h および 0.1kGy/h の線量率でそれぞれ 10kGy, 100kGy, 500kGy の吸収線量を照射した。

HS の酸解離定数測定：照射後の HS に対してプロトン化滴定 [1] を行い、酸解離特性の線量依存性を評価した。照射後 HS 溶液から 10mL を分取しポリプロピレン製容器に入れ、0.1M HClO₄ を用いておよそ pH3 に調整した。0.05M NaOH-0.05M NaClO₄ (イオン強度 $I = 0.1$) を 0.010mL ずつ滴下し、滴下量と pH (終点 pH10.5) との関係調べた。なお滴定中は液温を 25°C に制御し、炭酸ガスの混入を防ぐために N₂ ガスを通気し、スターラで攪拌した。

HS-Cu 錯体の見かけの錯生成定数測定：HS と金属イオンの錯体安定性を表す指標として、HS 濃度を解離官能基濃度 [R] (eq/L) で表した次式により HS の見かけの錯生成定数 (β_{app}) を定義した。

$$\beta_{app} = \frac{[ML]}{[M][R]} \quad (1)$$

[M] は遊離金属イオン濃度、[ML] は錯生成した金属濃度を表す。Cu イオン選択性電極を用いた滴定により HS-Cu 錯体の見かけの錯生成定数を測定した。Cu 総濃度 $[Cu^{2+}]_{ini}$ が既知の溶液 (NaClO₄ により $I=0.1$ に調整) に、プロトン化滴定により官能基総濃度 C_R が既知の HS 溶液を 0.100mL ずつ滴下し、ORP 電極電位 E [mV vs. Ag/AgCl] が十分安定する滴下 5 分後毎に値を読み取り、電位から遊離 Cu (II) イオン濃度 $[Cu^{2+}]$ を決定した。なお、滴定中は 0.01M NaOH の滴下によって pH を一定に保ち、スターラで攪拌した。

3. 結果と考察：

ガンマ線照射：10kGy、100kGy ガンマ線照射後の溶液試料については、未照射のものとの相違は見られなかった。一方 500kGy では、茶褐色が退色し、SHA 溶液では黒色沈殿が生じた。

HS の酸解離定数測定：得られた pH と滴下量から解離官能基濃度および解離官能基当量 [R] (eq/g) を求めた。照射によって [R] の減少が見られ、特に弱酸性域で [R] が大きく減少したことから、カルボキシル基の分解が顕著であると推察された。

HS-Cu 錯体の見かけの錯生成定数測定：10kGy, 100kGy 照射した SHA の β_{app} の値は、未照射の SHA の既報値 [2] と概ね一致し、また、酢酸より大きくジカルボン酸に対する β と同程度であった。このことから照射後の SHA-Cu 錯体も多座配位している可能性が示唆された。また 500kGy の照射では、 β_{app} は一桁以上増加した。500kGy の照射では、10kGy および 100kGy と比較して HS のマイクロ (官能基、配位サイト) なレベル、およびマクロ (高分子化合物) なレベルで化学状態が変化し、 β_{app} の大きな変化が推察される。当日は SFA, ALHA の錯生成定数と、分光分析による化学構造特性の評価に関しても報告する予定である。

参考文献

- [1] T. Sasaki, H. Yoshida, T. Kobayashi, I. Takagi and H. Moriyama, American Journal of Analytical Chemistry 3 (2012), 462-469.
[2] Smith, R. M.: NIST Critically Selected Stability Constants of Standards & Technology, Gaithersburg (2003).

(P12) 中性子照射ウラン酸化物からの核種溶出挙動

(京大院工、東北大多元研¹) ○坂本峻一、佐々木隆之、秋山大輔¹、桐島陽¹、小林大志、佐藤修彰¹

1. 背景

福島第一原子力発電所事故において、外部電源を喪失、全電源喪失状態により冷却不能となった炉心は炉心溶融に至った。溶融した燃料はZr合金製燃料被覆管、制御棒とともに格納容器から漏出した。漏出した燃料は最終的に格納容器下のコンクリート等と接触し、MCCI (Molten Core Concrete Interaction) 燃料デブリが形成されたと考えられている。

燃料デブリは高放射線量ゆえに分析のためのサンプリングすら未だに困難な状況であり、デブリ諸物性の詳細は把握されておらず、現状として将来的な処理処分の計画も決まっていない。我々のグループはこれまで、UO₂と炉内で用いられている各種構成材料成分の混合物を加熱処理した模擬燃料デブリを調製し、その特性の理解を進めるとともに、核種の水への溶出挙動について検討してきた[1]。本研究では、燃料デブリのうち特にコンクリートとの接触によって生じたMCCI燃料デブリ、燃料被覆管および制御棒との反応に着目し、各成分の混合比を変えた模擬燃料デブリを調製した。また、混調製した固相試料に対する中性子照射を行い、水に対する浸漬試験を行った。ICP-MS/AESおよびGe半導体検出器を用いて溶出核種を定量し、溶出挙動の理解を試みた。

2. 実験

燃料成分としてUO₂、コンクリート成分としてCaCO₃+SiO₂、燃料被覆管成分としてZrO₂、および制御棒成分としてB₄Cを用いた。これらを所定の比率でめろ乳鉢を用いて磨砕混合した。この混合物を試料用反応ボートに移し、反応管に導入、還元雰囲気(10%H₂+Ar)あるいは酸化雰囲気(2%O₂+Ar)の下で2時間高温加熱(1200, 1400, 1600°C)処理した。加熱処理した模擬燃料デブリを空冷した後、X線回折法を用いて生成化合物およびその結晶構造、格子定数を同定した。

京都大学原子炉実験所(KUR)ホットラボの圧気輸送管No.2(Pn-2)により固相試料に対し中性子照射を行い、照射後の試料をNaClO₄+PIPESaq (pH=7.0, I=0.1)50mlに浸漬した。所定時間経過後、浸漬液を分取し、0.45μmおよび3kDaフィルターでろ過、ろ液を0.1M HNO₃, aqで適切に希釈してU, Ca, B濃度をICP-MSおよびICP-AESで測定した。また、ろ液を蒸発乾固し、点線源としてγ線スペクトロメトリーを行った。得られた結果から、式(1)で示すような各核種の溶出率を算出し、溶出挙動を評価した。

$$R_M(t) = \frac{A_M(t)}{A_{i,M}} \quad (1)$$

また、一部試料については溶出した核種のコロイドの形成について検討するために3kDaフィルター(孔径約2nm)を用いて遠心ろ過を行い、同様に測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. UO₂-ZrO₂-CaCO₃-SiO₂系

混合物を1200°Cの還元雰囲気下で加熱処理した試料では混合比によらずUO₂が生成した。UO₂からのUの溶出はCaの共存下では実験開始から1日で飽和した。1200°Cの酸化雰囲気下で加熱処理した試料ではウラン酸カルシウムが生成され、その化合物種および結晶構造はCaとUの混合比により変化した(CaUO₄(cubic, trigonal), Ca₃UO₆)。Caの混合比が高いほどにウラン酸カルシウムからのCa, Uの溶出率は高くなったことから、Ca₃UO₆はCaUO₄に比して不安定な物質であることが示唆された。また、Caの混合比が高くなるほどに浸漬液のCa濃度およびpHも高くなった。これより、浸漬液中の核種のコロイド形成が進行することが示唆され、高pH試料を3kDaフィルターでろ過した際Ca, U濃度が低下した実験的事実と整合した。

3-2. UO₂-ZrO₂-B₄C系

加熱雰囲気によらずZrの混合比の少ない混合物を1400, 1600°Cで加熱処理した場合はUB₄の形成が確認され、1200°Cでの加熱、またはZrの混合比の多い混合物を加熱した場合はU酸化物が確認された。浸漬試験ではUB₄を含む試料からのU, Bの溶出率が高くなり、固相生成条件や浸漬試験の結果からUB₄は不安定な物質であることが示唆された。また、浸漬初期はpHが7~9程度であったが、浸漬期間が長くなると浸漬液のpHが7に戻った。

発表当日は、浸漬液中のU, Ca, Bの濃度分析結果に併せてFP, TRU核種のγ線スペクトロメトリーの結果も示し、各試料からの核種の溶出挙動の体系的な説明を行う。

参考文献

[1] Takayuki Sasaki, Yuu Takeno, Taishi Kobayashi, Akira Kirishima and Nobuaki Sato., "Leaching behavior of gamma-emitting fission products and Np from neutron-irradiated UO₂-ZrO₂ solid solutions in non-filtered surface seawater" J. Nucl. Sci. Technol., **53** (2015) p303-311.

Leaching behavior of elements from neutron-irradiated various uranium oxides

Shunichi Sakamoto, Takayuki Sasaki, Taishi Kobayashi, Daisuke Akiyama, Akira Kirishima and Nobuaki Sato
sakamoto.shunichi.26x@st.kyoto-u.ac.jp

(P13) 原発事故後の昆虫類に対する放射線影響評価：カイコを利用した被ばく実験と線量評価

(京大院農¹、京大原子炉²、九大院医学研究院³) ○田中草太¹、木野内忠稔²、高橋知之²、牧大介²、田中浩基²、納富昭弘³、高橋千太郎^{1,2}

1. はじめに：東電福島原発事故後、放射線に対して比較的耐性が高いと考えられていた昆虫類において形態異常や生息密度の低下が報告された^{[1]-[3]}。これまでの放射線影響評価は主に放射線照射による急性致死（個体死）をエンドポイントとしたものであった^[4]。一方、原発事故による環境中の被ばくは、内部被ばくを含む低線量率の長期被ばくであり、致死以外の影響（罹患率増加・繁殖率低下等）を含めた評価が必要である。しかしながら、昆虫類を含む無脊椎動物に関して低線量率・致死以外の被ばく影響に関するデータは全く欠けているのが現状である^[5]。

原発事故後、野生生物に対する放射線影響調査が行われているが、データの絶対量の不足に加え、環境条件の不均一性や個体差など多くの不確定要素が障害となっている。これらの障害を除いたうえで、致死以外の影響を含めた正確な放射線影響評価を行なうためには、実験室レベルのアプローチが求められる。そこで本研究では、モデル昆虫としてカイコを利用し、致死以外の放射線影響を含めた基礎的なデータを得ることを目的とした。

2. 研究方法：急性被ばく条件である外部被ばく実験では、異なる生育段階のカイコに対してCo-60ガンマ線照射装置を用いて、0-140Gyの照射を実施した。また、体色の黒い黒縞（*ps/ps*）と体色の白い姫蚕（*+p/+p*）を掛け合わせて得たヘテロ黒縞（*ps/+p*）の外皮への白斑発生を観察することで体細胞突然変異の検出を試みた。

低線量率慢性被ばく条件である内部被ばく実験では、福島原発事故初期の放射性セシウムの土壌沈着量程度に設定したCs-137（1385 Bq/g）を人工飼料に添加し、1-5齢（全幼虫期間）に渡って摂食させ続けた。被ばく線量の評価は、外部被ばく線量に関してはガラス線量素子（GD-302M）、内部被ばく線量については、ERICA assessment tool^[6]を用いて算出した。

3. 結果と考察：外部被ばく実験の結果、幼虫への照射50Gyから蛹翅原基の萎縮が認められた。またヘテロ黒縞の卵に対する照射では、1 Gy から幼虫時

に白斑の出現が確認され、30 Gy で全致死に至った。上記の萎縮や白斑の出現は線量の増加に伴い、影響が大きくなる傾向が認められた。

一方、内部被ばく実験では、蛹翅原基の異常は認められなかった。しかしながら、被ばく個体群のメス蛹の体重が有意に低下した。昆虫類のメス体重の減少は、造卵数の減少といった繁殖への影響が強く示唆されるため、長期的にその個体群へどのような影響を及ぼすのかといったより詳細な検証が必要である。

本研究から昆虫類においても生育段階によって放射線感受性が大きく異なることが明らかになった。このことは原発事故初期の短半減期核種を含む高線量時期に被ばくした個体群がどの生育段階であったかを考慮した評価が重要であることを示している。原発事故後の低線量率慢性被ばくが昆虫類を含む無脊椎動物へ与える影響について明らかにするためには、致死以外の影響を含めた放射線影響に関する実験的なデータの蓄積が必要である。

参考文献

- [1] Hiyama, et al., "The biological impacts of the Fukushima nuclear accident on the pale grass blue butterfly." *Sci. Rep.* 2 (2012): srep00570.
- [2] Akimoto. "Morphological abnormalities in gall-forming aphids in a radiation-contaminated area near Fukushima Daiichi: selective impact of fallout?." *Ecol. Evol.* 4.4 (2014): 355-369.
- [3] Møller, et al., "Differences in effects of radiation on abundance of animals in Fukushima and Chernobyl." *Ecol. Indic.* 24 (2013): 75-81.
- [4] Sparrow, et al., "Chromosomes and cellular radiosensitivity: I. the relationship of D0 to chromosome volume and complexity in seventy-nine different organisms." *Radiat. Res.* 32.4 (1967): 915-945
- [5] ICRP. "Environmental Protection - the Concept and Use of Reference Animals and Plants." *Pub.* 108. *Ann. ICRP* 38 (2008) (4-6).
- [6] Brown, et al., "The ERICA tool." *J. Environ. Radioact.* 99.9 (2008): 1371-1383.

Effects of radiation on the insects after a nuclear power plant accident: Exposure experiments and dose assessments using the Silk-worm *Bombyx mori*

Sota Tanaka, Tadatashi Kinouchi, Tomoyuki Takahashi, Daisuke Maki, Hiroki Tanaka, Akihiro Nohtomi, Sentaro Takahashi
tanaka.sota.57s@st.kyoto-u.ac.jp

(P14) 多元素メスバウアー分光法の開発の現状

(京大原子炉、京大院理¹) ○北尾真司、小林康浩、窪田卓見、齋藤真器名、増田 亮、黒葛真行、石橋宏基¹、細川修一¹、瀬戸 誠

1. はじめに

物質のさまざまな性質を理解するためには、ある一つの元素に着目して現象の本質を見出すことが極めて有効であるが、ある特定の元素だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができるメスバウアー分光は非常に強力な分光法である。しかしながら、一般的なメスバウアー分光法では、放射性同位元素の入手や管理の制限から、比較的取扱が容易な密封線源により実施可能な⁵⁷Feまたは¹¹⁹Snに限られており、それ以外の核種はほとんど行われていないのが現状である。一方、本実験所では研究炉による中性子照射やライナックの利用により短寿命線源を生成して、多様な非密封の放射性同位元素の取り扱いができる環境が整っているという世界的にも極めて限られた設備を有する。本研究は本実験所の特性を最大限に生かし、多種の元素のメスバウアー分光法を開発して、これらを多様な分野に応用し、新たな研究を拡大することを目指している。

2. 本実験所で実施しているメスバウアー分光核種

本実験所ではこれまでより、密封線源によるメスバウアー分光(表1)の研究を積極的に行っている。密封線源では研究炉の運転にかかわらず、実験を実施することが可能であり、これまで数多くの成果が得られてきた。近年は稀有な装置である強磁場メスバウアー分光装置とも組み合わせることにより、貴重な実験成果が得られてきている。それに加え、以前より原子炉による照射による(n, γ)反応で生成する短寿命核種を利用したメスバウアー分光(表2)についても、積極的に実施してきた。

3. 本実験所で実施をめざすメスバウアー分光核種

近年、研究炉の運転が停止する事案が発生し、研究炉を利用したメスバウアー分光が実施できない状況が続いていた。また、将来的には原子炉の運転停止が見込まれることから、研究炉を利用しない線源の生成を検討することが重要になってきた。本実験所ではライナックを利用し、電子線をPtターゲットに照射して高エネルギーのガンマ線を発生させ、(γ, n)または(γ, p)の光核反応により核種生成を行うことが可能である。本研究では、いくつかの核種について線源生成を試みており、メスバウアー分光実験の実施を目指している。(表3のうち、(γ, n)または(γ, p)生成核種)

また本年、研究炉は再稼動を果たし、研究炉を利用した線源生成が可能になったことから、研究炉を

利用したメスバウアー分光実験が可能となっている。現時点では、これを積極的に活用し、新たな核種のメスバウアー分光実験を実用化することを目指した研究も進めている。(表3のうち、(n, γ)生成核種) これらの多様な核種のメスバウアー線源生成手法を実用化することにより、多種の元素のメスバウアー分光法が可能になり、多様な分野における高度な応用研究を積極的に展開することが期待できる。

| メスバウアー核種 | エネルギー (keV) | 半減期 (ns) | 線源 | 線源の半減期 |
|-------------------|-------------|----------|--------------------|--------|
| ⁵⁷ Fe | 14.4 | 98.3 | ⁵⁷ Co | 271.8d |
| ¹¹⁹ Sn | 23.9 | 18.0 | ^{119m} Sn | 293.1d |
| ¹⁵¹ Eu | 21.5 | 9.6 | ¹⁵¹ Sm | 90y |

表1. 実施中の密封線源によるメスバウアー核種

| メスバウアー核種 | エネルギー (keV) | 半減期 (ns) | 線源 | 線源の半減期 |
|-------------------|-------------|----------|--------------------|--------|
| ¹²⁵ Te | 35.5 | 1.48 | ^{125m} Te | 57.4d |
| ¹²⁹ I | 27.8 | 16.8 | ¹²⁹ Te | 69.6m |
| | | | ^{129m} Te | 33.6d |
| ¹⁹⁷ Au | 77.4 | 1.91 | ¹⁹⁷ Pt | 19.9h |

表2. 実施中の原子炉照射によるメスバウアー核種

| メスバウアー核種 | エネルギー (keV) | 半減期 (ns) | 線源 | 線源の半減期 | 線源の生成反応 |
|-------------------|-------------|----------|--------------------|--------|---------|
| ⁶¹ Ni | 67.4 | 5.34 | ⁶¹ Co | 1.65h | (γ, p) |
| ⁶⁷ Zn | 93.3 | 9160 | ⁶⁷ Cu | 61.8h | (γ, p) |
| ¹²⁷ I | 57.6 | 1.95 | ¹²⁷ Te | 9.35h | (n, γ) |
| | | | ^{127m} Te | 109d | (n, γ) |
| ¹⁵⁷ Gd | 63.9 | 460 | ¹⁵⁷ Eu | 15.2h | (γ, p) |
| ¹⁶¹ Dy | 25.7 | 29.1 | ¹⁶¹ Tb | 6.88d | (n, γ)* |
| | | | | | (γ, p) |
| ¹⁶⁶ Er | 80.6 | 1.82 | ¹⁶⁶ Ho | 26.8h | (n, γ) |
| | | | | | (γ, p) |
| ¹⁶⁹ Tm | 8.41 | 4.08 | ¹⁶⁹ Er | 9.4d | (n, γ) |
| | | | | | (γ, n) |
| ¹⁹³ Ir | 73.0 | 6.09 | ¹⁹³ Os | 30.1h | (n, γ) |

表3. 原子炉照射およびライナック利用により実施を目指している主なメスバウアー核種
(*)¹⁶¹Tbは¹⁶¹Gdのβ崩壊により生成

(P15) 超好熱性アーキアの補酵素 A 生合成経路に固有の酵素群の構造解析

(京大原子炉、京大院理¹、京大院工²、立命館生命科学³) ○喜田昭子、岸本麻子¹、下坂天洋²、石橋拓也²、富田宏矢²、横大路裕介²、今中忠行³、跡見晴幸²、三木邦夫¹

1. はじめに：補酵素 A 生合成経路には、パントイン酸をホスホパントテン酸に変換する過程が含まれる。細菌や真核生物では、まずパントイン酸とβアラニンからパントテン酸が合成され、パントテン酸がリン酸化されることでホスホパントテン酸が生産されるが、多くのアーキアでは反応順が逆で、まずパントイン酸がリン酸化されてホスホパントイン酸が合成され、それがβアラニンと縮合することでホスホパントテン酸が生産される[1]。我々は、アーキアにおける補酵素 A 生合成の経路の反応を担う2つの新規酵素、パントイン酸キナーゼ(PoK)とホスホパントテン酸合成酵素(PPS)の構造生物学的研究を進めており、これまでに後者について結晶構造から考えられる特徴的な反応機構を示した[2]。

PPS は分子量約 30kDa、261 残基のアミノ酸から構成される。PPS 結晶中では、基質の有無にかかわらず、単量体 2 分子が正確な 2 回対称からずれた非対称な二量体構造を形成していた。分子境界にある 2 カ所の活性部位は、2 量体分子の非対称のために非等価で、比較的開いた状態(w-site)と閉じた状態(n-site)が同時に存在した。核酸、基質、および反応中間体との複合体構造より、2 カ所ある活性部位が n-site 状態と w-site 状態を交互に入れ替えながら酵素反応を進める反応機構を提案できた。

もう一つの酵素、PoK は、アミノ酸残基数 300、分子量 32,700Da の単量体が 2 量体をとっていると考えられている。アミノ酸配列の相同性より、メバロン酸キナーゼ等、いくつかのキナーゼがそのグループに属する「GHMP キナーゼファミリー」に分類されると予測されている[3]。

ここでは、PPS に加えて、特に PoK の結晶学的研究について報告する。

2. 実験：PoK は、大腸菌による大量発現系が無いため、好熱菌の系で調製された試料を用いた。蒸気拡散法で結晶化を行った。得られた結晶を用いて放射光による回折実験を行い、その空間群と格子定数を決定した。また、異常分散効果を利用した構造解析を進めた。

3. 結果：試料を 10mg/mL に濃縮し、20C°で結晶化条件を検索したところ、PEG8,000 を主とした結

晶化試薬を用いたときに、0.05~0.1mm 程度の六角柱結晶を得ることができた(図 1)。

PoK の結晶は、放射光回折実験でグリセロールをクライオプロテクタントに用いた時に、2.7Å 分解能の反射を呈した。HKL2000[4]を用いて反射強度データ処理を行ったところ、この結晶は空間群 *P*321 に属し、格子定数は $a=b=94.8\text{\AA}$ 、 $c=60.0\text{\AA}$ で、非対称単位に 1 分子が含まれることが分かった。プログラム SHARP[5]を用いての構造解析で、PoK の全体構造を明らかにすることができた(図 2)。PoK は結晶学的 2 回軸で関係づけられた 2 量体構造をとっていた。GHMP キナーゼファミリーに属する他の酵素との構造比較より、ATP 結合部位を予測することができた。

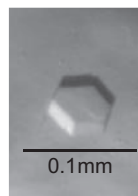


Fig. 1. PoK 結晶

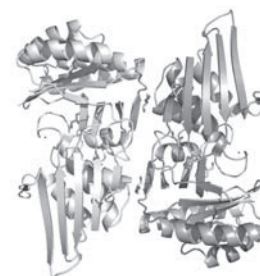


Fig. 2. PoK dimer

参考文献

- [1] Y. Tokooji *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **284**, (2009) 28137-28145
- [2] A. Kishimoto *et al.*, *PROTEINS*, **82**, (2014) 1924-1936.
- [3] H. Tomita *et al.*, *J. Bacteriol.*, **194**, (2012) 5434-5443.
- [4] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **276**, (1997) 307-326.
- [5] G. Bricogne, *et al.*, *Acta Cryst.* **D59** (2003) 2023-2030.

Structure analysis of enzymes required for the distinct CoA production pathway in hyperthermophilic archaea.

Akiko Kita, Asako Kishimoto, Takahiro Shimosaka, Takuya Ishibashi, Hiroya Tomita, Yuusuke Yokooji, Tadayuki Imanaka, Haruyuki Atomi, and Kunio Miki
kita@rri.kyoto-u.ac.jp

(P16) 平面波コヒーレントチェレンコフ放射における放射強度の誘電体長依存性の研究

(産総研、京大原子炉¹) ○清 紀弘、高橋俊晴¹

1. はじめに：チェレンコフ放射は、物質中を運動する荷電粒子の速度がその物質中での光速を超えた時に発生する放射であるが、荷電粒子が物質近傍を通過する場合でもその距離に応じて長波長のチェレンコフ放射が発生する。この場合は物質中での荷電粒子の制動放射が無いことから放射長を長くでき、高強度光源の開発に適している。特にバンチ長よりも長い波長にて各荷電粒子からの放射がコヒーレントになり強度が飛躍的に増大するコヒーレント放射を利用すれば、サブミリ波よりも長い波長帯にて高強度な広帯域光源の開発が期待できる[1]。しかしながら、チェレンコフ放射は運動する荷電粒子を頂点とした円錐面状に波面を形成するため、放射が広範囲に拡散して全放射を利用することが困難であった。

2. 平面波コヒーレントチェレンコフ放射の提案：円錐面状に伝播するチェレンコフ放射の欠点を克服するため、我々は放射素子に中空円錐管を利用する平面波コヒーレントチェレンコフ放射 (CCR) を提案した[2]。頂点に向けた中空円錐管の中空部分を荷電粒子が通過する場合、中空面内にてチェレンコフ放射が発生し、荷電粒子軌道とチェレンコフ角をなして伝播する。中空円錐管の頂角をチェレンコフ角の半分を選択することで、チェレンコフ放射は円錐面にて全反射され、円錐底面から位相が揃った状態で射出される。中空円錐管の材料として吸収係数の小さい物質を選べば、円錐底面から射出される放射強度は中空円錐管の高さに比例するので、放射強度を増大することが容易である。しかも放射方向が揃っているため、コヒーレント放射化した場合の形状因子は荷電粒子の進行方向の成分のみで記述できる。中空円錐管の高さは1cm程度あれば遷移放射と同程度の強度のチェレンコフ放射が得られるので、スペースが限られている既存の加速器施設への導入も容易である。

3. 実験：平面波 CCR の原理実証を行うため、京都大学原子炉実験所の L バンド線型加速施設 KURRI-LINAC の電子ビーム及び高輝度ミリ波テラヘルツ放射光分光装置を利用した。電子ビームのエネルギーは約 40MeV、アルミコリメータ通過後の電流は 30nA であった。中空円錐管には高密度ポリエチレンを使用したため、頂角は 24.8 度とした。約 10m 離れた実験室まで平面鏡で輸送し、Martin-Puplett 干渉計にて分光測定を行った。高さ

(L_R)が 40, 60, 80 mm の中空円錐管を使用した時のインターフェログラムを下図に示す。コリメータ出口で発生するコヒーレント回折放射 (CDR) と干渉しているミリ波帯のサテライトパルスが観測され、ゼロ光路差からのパルスの位置が中空円錐管の高さに比例していることが分かった。中空円錐管の向きを逆にすることで CDR によるバックグラウンドを測定できるが、未知のパルスの強度は CDR の強度よりも高く、その強度が高さにほぼ比例していることがわかった。これらの特徴はこのパルスが平面波 CCR であることを示唆するものである。

4. まとめ：平面波 CCR の原理を考案し、京都大学原子炉実験所の KURRI-LINAC を使用して実証実験を行った。高密度ポリエチレン製の中空円錐管に電子ビームを通過させることによって、ミリ波帯の強い放射パルスを観測した。CDR よりも放射強度が高く、中空円錐管の高さに比例した強度が得られることから、この放射が平面波 CCR であることを確認した。

謝辞：本研究は、京都大学原子炉実験所の共同利用研究 29013 および JSPS 科研費 JP16H03912 の助成を受けたものです。

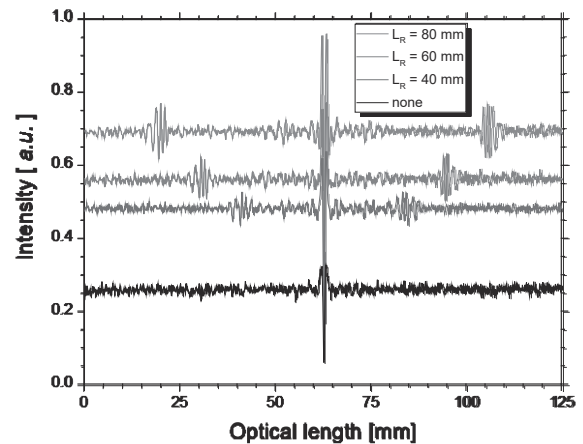


図 中空円錐管による平面波コヒーレントチェレンコフ放射のインターフェログラム

参考文献

- [1] N. Sei *et al.*, Phys. Lett A, **379** (2015) 2399.
- [2] T. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. E, **62** (2000) 8606.

(P17) 水中のトリチウムと水酸化物中の水素のイオン交換

(物・材機構、京大原子炉¹) ○橋爪秀夫、上原章寛¹、福谷 哲¹、藤井和子、安藤寿浩

1. はじめに：福島第一原子力発電所の事故により、多くの放射性物質が原子力発電所から飛散し、広い範囲の地域が放射性物質のより汚染された。また、発電所内では、今でも放射性物質による汚染水の処理が行われている。セシウムやストロンチウム等の金属イオンはイオン交換法などにより汚染水からの除去は可能であるが、トリチウムの除去は進んでいない。トリチウムは水素の同位体で、性質がほとんど水素と同じであるため、水中からトリチウムを除去は非常に難しい。Koyanaka and Miyatake (2015) はマンガン酸化物によるトリチウムの吸着の時間による変化を調べている。彼らによると 20 分間程度の短時間で 30% 程度の除去が期待されるが、より長くトリチウムを含んだ水と吸着剤が接触すると、除去率が減少していく傾向があった。また、橋爪らは酸化マグネシウムが水中でトリチウムを含む水と反応し、水酸化物になるときにトリチウムを 2% 程度取り込むことを示した。除去量は少ないが、利点として、トリチウムが水酸化マグネシウムの酸素と化学結合しているため、結晶構造から容易に外れない。そのため捕獲したトリチウムを安定して、保存が可能である。

除去したトリチウムを安全に安定して捕獲できるその他の方法として、水酸化物の水酸基の水素とトリチウムのイオン交換による除去の可能性を調べた。今回は水酸化マグネシウムや水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムを用いて水酸化物中の水素とトリチウムのイオン交換による除去を試みたので報告する。

2. 実験：イオン交換材の水酸化マグネシウムや水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムは市販品を用いた。トリチウムを含んだ水（以降、水と称す。）は原子炉実験所で用意されたものをそのまま用いた。それぞれの水酸化物の 2g を試料ビンに入れ、そして水を 10 cm³ を加え、ローラー型回転式攪拌機を用いて、所定の時間攪拌することにより、水素とトリチウムのイオン交換を行なった。攪拌時間は 1~18 時間行なった。攪拌した試料は遠心分離を行い、上澄み液を 0.45 または 0.2 μm のフィルターを通し、イオン交換材を取り除いた。上澄み液は 1 cm³ に対して 20 cm³ の発光剤を加え、希釈した。初期溶液と純水も試料と同様に希釈し、分析は液体シンチレーションカウンターで行った。初期溶液と処理溶液のカウント数の差を用い、イオン交換材 1 g あたりのトリチウムのイオン交換による除去率を求めた。水中のトリチウムの初期濃度は 1.98 MBq·dm³ であった。

3. 結果：図 1 に水酸化マグネシウム、水酸化カルシ

ウムまたは水酸化アルミニウムと水の接触時間の違いによるトリチウムの除去率の変化を示した。それぞれの水酸化物を用いたトリチウムの除去について水酸化マグネシウムでは攪拌時間の長さにより、除去率は高くなり、5 時間以上になると除去率はほぼ一定値になった。除去率は約 1 % である。また水酸化カルシウムについて、除去率にばらつきはあるが、4 時間程度攪拌を行うと除去率は約 0.6 % になり、それ以降ではほとんど除去率の変化はなかった。最後に水酸化アルミニウムでは、トリチウムと水素のイオン交換はほとんど起こらないように見える。水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムや水酸化カルシウムでは傾向が異なることがわかった。この原因は詳しくは分からないが、水酸化マグネシウムと水酸化カルシウムの結晶構造は六方晶系であり、水酸化アルミニウムは単斜晶系である。この結晶構造の違いによりイオン交換の起こりやすさが変わるのかもしれない。また、酸化マグネシウムと水との反応によるトリチウムの除去に比べて、除去率は低くなった。今後、それぞれの水酸化物によるトリチウムの除去についての分析数を増やし、平衡時間を求め、平衡時間で、トリチウムの濃度の変化によるイオン交換量の変化を調べ、等温線を作成し、それぞれの水酸化物によるイオン交換能の違いを調べる予定である。

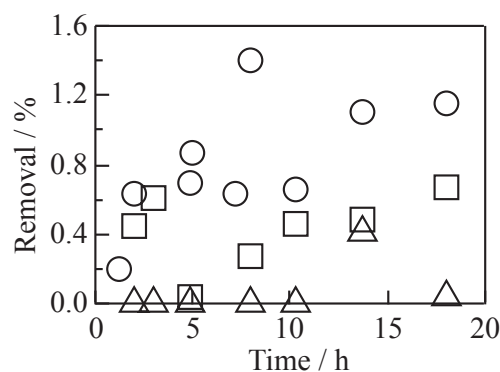


Fig. 1 Removal of tritium from water depending on shaking time by the ionic exchange to use magnesium hydroxide, calcium hydroxide, and aluminum hydroxide. ○ : magnesium hydroxide, □ : calcium hydroxide, △ : aluminum hydroxide

参考文献

- [1] H. Koyanaka & H. Miyatake, Separation Science Technology, **50** (2015) 2142-2145.
- [2] 橋爪秀夫ら, 特願 2016-135839 (2016)

(P18) 鉛ビスマス気泡塔内のボイド率計測および乱流モデルを用いた数値解析に関する研究

(京大院エネ、京大原子炉¹) ○有吉 玄、稲富良太、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：加速器駆動システム（ADS）の核破砕ターゲットおよび冷却材の有力候補とされている鉛ビスマス共晶合金（LBE）は、高温領域において強い腐食・浸食特性を有する欠点があり、通常、炉内構造材料はその材料表面に形成される酸化膜（不動態膜）によってLBEの腐食・浸食特性から守られ、健全性を維持する。しかし、LBEは酸化膜に対して十分に濡れないことが知られており、このような環境下での空気-水系二相流では、通常とは異なる流動挙動が現れることが報告されている[1]。しかし、LBE気液二相流に対する流路壁面濡れ性の影響を調べた例はほとんど存在しないのが実状である。そこで本研究では、ADS内蒸気発生器の破断事故時に形成される可能性があるLBE気液二相流を対象とし、LBE気泡塔内のボイド率計測を行い、壁面濡れ性の影響を調べた。また、既存の乱流モデルおよびドリフトフラックスモデルを用いた解析を行い、気泡塔内の相分布、液相速度分布および分布定数等の評価を行った。

2. 実験：実験には、LBE気泡塔装置[2]を用いた。試験部は内径102.3 mm、長さ1 mのステンレス円管であり、ガス入口から高さ方向に125 mmと485 mmの位置に設けられた圧力タップで構成される区間に、隔膜式差圧計を設置し、LBE気液二相流中のボイド率を計測した。試験部水力相当直径 D_H は、試験部内に同心円状の長さ1 mの円柱（ $\phi 27.2$ mm, 48.6 mm, 76.3 mm）を挿入して変化させ、 D_H : 102.3 mm, 75.1 mm, 53.7 mm, 26.0 mmの4条件それぞれについて実験を行った。なお、壁面の濡れ性を向上させる場合には、ステンレス用フラックスを用いて壁面の表面処理[2]を行った。

3. 解析手法：気泡塔内流れに対する解析手法は、乱流モデルの一つである混合長モデルを用いた一次元解析手法がClarkら[3]により提案されており、気泡塔内の液相速度分布の予測が行われている。支配方程式は流体内の力のつり合い式、径方向への運動量輸送に伴い生じる応力の式および混合長の式である。また合わせて、Clarkらは二相流解析モデルの一つであるドリフトフラックスモデルを用いて気泡塔内の分布定数 C_0 を評価している。本研究ではClarkらの手法を用いて、単純円管気泡塔内流れに対する解析を行った。さらに、この手法を環状流路体系に拡張することで、 D_H が小さい環状流路気泡塔内流れに対する解析も行い、LBE気泡塔内の相分布、液相速度分布および分布定数について評価した。

4. 結果：Fig. 1(a)に気相見かけ流速に対するボイド率の分布を示す。図中白抜きプロットは濡れ性が悪い場合、黒塗りのプロットは濡れ性が良い場合の計測結果を示している。図から壁面濡れ性の良し悪しに関らず、気相見かけ流速の増加に伴ってボイド率も増加することが分かる。また、濡れ性の向上により、ボイド率が増加しているが、これは壁面濡れ性の変化により二相流特性が変化したためと考えられる。また、Fig. 1(b)に分布定数に関する実験および解析結果の比較を示す。図から環状流路条件での解析結果は、実験値を大きく過小評価していることが分かる。これは、解析において、気泡塔内の実際の相分布を正しく考慮出来ていないためと考えられる。今後、気泡塔内の相分布を詳細に計測し、解析に考慮するとともに解析結果の検討を行う予定である。

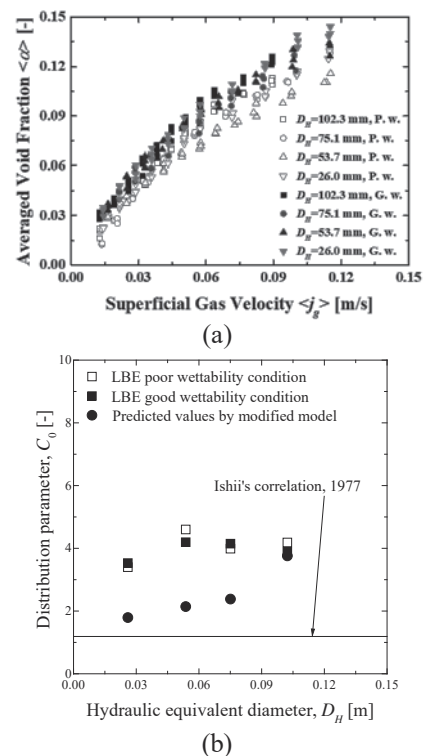


Fig.1 (a)Void fraction profile, (b) comparison of C_0 between experimental and numerical results

参考文献

- [1] M. Iguchi and Y. Terauchi, *Int. J. Multiphase Flow*, **27**, (2001), 729-735.
- [2] 有吉玄 ほか, 日本混相流学会, 混相流シンポジウム 講演論文集 126 (2017).
- [3] N. N. Clark *et al.*, *Int. J. Multiphase Flow*, **16** No. 2 (1990) 261-279.

(P19) 二流体モデルによる鉛ビスマス気液二相流動特性の予測

(京大院エネ、京大原子炉¹) ○前田啓介、有吉 玄、伊藤大介¹、伊藤 啓¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：鉛ビスマス共晶合金 (LBE) を冷却材および核破砕ターゲットの候補とする加速器駆動システム (ADS) では、過酷事象の際に炉心プール内に LBE 気液二相流が生じるおそれがある。LBE 気液二相流の気液密度比は空気-水系気液二相流のような一般的な気液二相流と比較して 10 倍程度大きく、通常の気液二相流とは異なる流動挙動を示す可能性がある[1]。気液密度比の大きな気液二相流では、一般的な気液二相流に対して導出された既存のモデルを適用することは難しい可能性があり、既存のモデルの適用性評価や新規のモデル化が必要と考えられる。そこで、本研究では、モデル化の初期段階として、一次元二流体モデルを仮定した解析を行い、過去に計測した LBE 気液二相流中のボイド率の計測結果との比較検討を行うとともに既存のモデルの適用性評価を行った。

2. 実験と解析体系：LBE ループ(HESTIA)の概略を Fig. 1 に示す。試験部は、内径 50 mm、高さ 2 m のステンレス円管で、高さ方向の 3 箇所 ($z/D=3.2, 17.6, 32.4$) に局所ボイド率計測用の電気抵抗式プローブを設置することができる。作動流体には、LBE (Pb:44.5wt%, Bi:55.5wt%)と窒素ガスを用いた。窒素は内径 0.75 mm、101 本のガスインジェクターノズルから噴出される。窒素流量はマスフローコントローラを、LBE の流量は電磁流量計を用いて計測した。

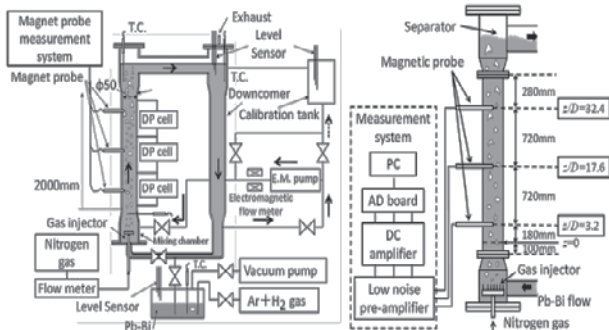


Fig. 1 Schematic of HESTIA.

試験部内の LBE 気液二相流に対して一次元二流体モデルを仮定して、以下の手順で解析を行った。支配方程式は式(1)-(4)に示す混合流体に対する運動方程式、単一気泡に対する運動方程式および各相の質量保存式である。管内の断面平均ボイド率は、これらの式(1)-(4)を連立して解くことで得られる[2]。

$$\rho_g u_g \frac{du_g}{dz} + (1-\alpha)\rho_l u_l \frac{du_l}{dz} = -\frac{dP}{dz} - \{\alpha\rho_g + (1-\alpha)\rho_l\}g - \Phi_{fo}^2 \left(\frac{dP}{dz} \right)_{fio} \quad (1)$$

$$\rho_g u_g \frac{du_g}{dz} = -\frac{dP}{dz} - \rho_g g - \frac{F_D}{V_b} - \frac{F_{VM}}{V_b} \quad (2)$$

$$\rho_l u_l (1-\alpha)A = \dot{m}_l \quad (3)$$

$$\rho_g u_g \alpha A = \dot{m}_g \quad (4)$$

解析ではステンレス円管の下部端面から 100 mm の位置を流れ方向の原点 ($z=0$) とし、原点から鉛直上方 1.90 m の位置まで計算を行った。気相見かけ流速 j_g を 0.05 m/s, 0.10 m/s, 0.15 m/s, 液相見かけ流速 j_l を 0.10 m/s, 0.20 m/s に変化させて計算を行った。

3. 解析結果：液相見かけ流速 j_l が 0.20 m/s の場合におけるボイド率の計算結果を Fig. 2 に示す。得られた数値解は j_g の大きさによらず、実験結果を過大評価した。これは、本解析では、気泡の合体や分裂、壁面性状および気泡によって誘起される乱流の影響を考慮していないため、界面抗力 F_D や各断面内の相分布が正しく考慮されていないことが要因と考えられる[3]。今後、LBE 流動実験を行うとともに試験部の半径方向の相分布についても考慮した二次元二流体モデルによるボイド率分布予測を行い、壁面性状や乱流構造が鉛ビスマス流れに与える影響を検証する予定である。

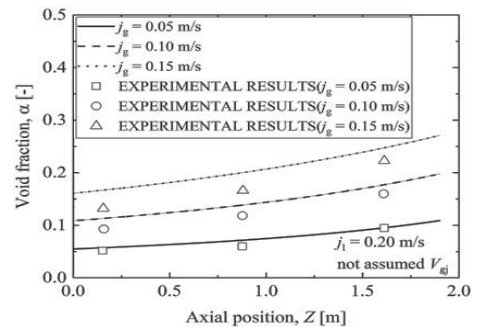


Fig. 2 Vertical void fraction development for $j_l = 0.20$ m/s.

参考文献

- [1] Y. Yamamoto, Master thesis, Kyoto Univ.(2012)
- [2] P. Satyamurthy *et al.*, Int. J. of Multiphase Flow, **24**, (1998) 721-737.
- [3] A. Ohnuki *et al.*, JAERI-DATA/CODE 99-038, JAERI (1999)

(P20) 複合原子力科学のための次世代高繰り返しシンクロトロン設計

(京大原子炉) ○不破康裕、栗山靖敏、上杉智教、石 禎浩

1. はじめに：

加速器駆動核変換システム (ADS: Accelerator Driven transmutation System) による使用済み燃料中のマイナーアクチノイドの処分は、全世界的に取り組まなければならない課題である。この ADS のための重要な開発要素が未臨界炉駆動用加速器の大強度化・高効率化・高信頼化である。

ADS が使用済み燃料の有害度低減を目的として有効に機能するためには、核変換システム中の未臨界炉の電気出力が核反応駆動用の加速器の消費電力を十分に上回る必要がある。ADS の未臨界炉の熱出力を 800 MW、電気出力を 270 MW と想定し、炉内での中性子の実効増倍率を 0.97 と仮定すると、駆動用加速器のビーム出力として 30 MW が必要となる。すなわち、加速器は 270 MW を十分下回る消費電力で、30 MW のビーム出力を得る必要がある。さらに、未臨界炉からの電気出力の一部を商用の電力網に供給することを考慮した場合、加速器での消費電力を 100 MW 以下、すなわち加速器のエネルギー効率を 30 % 以上とすることが一つの目標として掲げられている。

また、ADS におけるビーム停止は原子炉構造物の熱疲労損傷につながるため、その頻度の低減が重要となる。ADS 駆動用の加速器はこれまで主に線形加速器の使用が検討されてきたが、線形加速器の場合は使用する高周波加速空洞とそれらにマイクロ波を供給する電源が多数必要となり、ビーム停止確率が大きくなるという課題がある。

以上にあげたような課題を解決するために、本研究では高繰り返しシンクロトロン (RCS: Rapid Cycle Synchrotron) を用いた ADS 駆動用加速器システムを提案している。

2. RCS の基本設計：

円形加速器を用いる場合には、線形加速器と比較して、偏向電磁石での消費電力低減やビーム取り出しにおける効率および信頼性向上が重要な課題となる。特に数 10 Hz から 100 Hz の繰り返しで運転する RCS ではこれらの問題が顕著に現れる。こうした課題を解決するために本研究で検討する RCS の機能的特徴として以下の 2 つを採用することとした。

- ・高温交流超電導材を用いた高効率高繰り返し偏向電磁石
- ・共鳴を用いたビーム取り出し

これらの機能により高効率・高信頼性を有した加速器システムが実現できる見通しである。

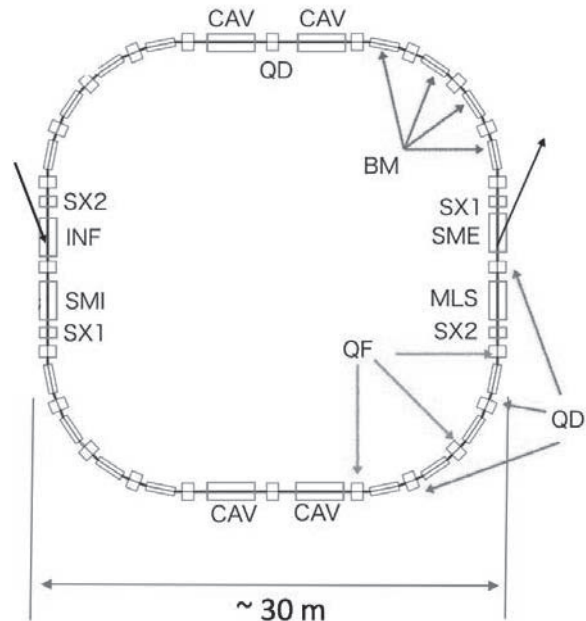


図 1: 検討した加速器のレイアウトの一例。このレイアウトでは偏向電磁石を機能分離型としている。周長は 107.2 m、各偏向電磁石の長さは 2 m である。

3. 加速器レイアウトの検討：

加速器レイアウトを検討するにあたり、ビームの入射エネルギー、取り出しエネルギーをそれぞれ 100 MeV、1.5 GeV とし、繰り返し周波数を 100 Hz と設定した。この条件のもとで、レイアウトを検討した結果の一例を図に示す。このレイアウトでは加速器建設後の調整を容易にするために機能分離型の磁石配置を採用した。このシステムの周長は 107.2 m で、リング自体の設置面積は 30 m 四方程度である。このほか、機能結合型偏向電磁石を用いた加速器レイアウトも同時に検討しており、今後はこれらの基本レイアウトを元に各コンポーネントの設計を実施する見通しである。

謝辞

本研究は文部科学省の原子力システム研究開発事業の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] H. Oigawa, K. Tsujimoto, K. Nishihara, T. Sugawara, Y. Kurata, H. Takei, S. Saito, T. Sasa and H. Obayashi, *Journal of Nuclear Materials* 415 (2011) 229-236.
- [2] H. Takei, K. Nishihara, K. Tsujimoto and H. Oigawa, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 49, 4 (2012) pp. 384-397.

(P21) α 壊変反跳核 ^{229m}Th のガス反応試料からの真空紫外光測定

(阪大院理、京大原子炉¹、東北大金研・大洗²) ○安田勇輝、笠松良崇、重河優大、篠原 厚、高宮幸一¹、大槻 勤¹、三頭聰明²

1. はじめに

^{229m}Th は 7.8 ± 0.5 eV という非常に低い励起エネルギーを持ち [1]、このエネルギーは波長 160 nm の真空紫外光に相当する。励起エネルギーが ^{229m}Th の外殻電子の結合エネルギーと同程度の大きさであるため、化学状態によって壊変経路そのものが変化する (内部転換または γ 線遷移) という非常に興味深い現象が予測されている。最近、 ^{229m}Th が中性原子の状態では 7 ± 1 μs の半減期で内部転換により壊変するという観測結果が報告された [2]。しかし、本研究においてもこれまでに報告してきたように、 ^{229m}Th からの γ 線 (光子) を観測した例はまだなく、ほとんどの状態では内部転換により壊変すると考えられる。本研究では ^{229m}Th の化学状態を変化させることで初の光子測定を試み、化学状態による核壊変の変化をより直接的に観測し、 ^{229m}Th の壊変過程を解明することを目的としている。

今回は反跳核捕集装置 [3] と ^{233}U の電着試料を用いて、 ^{233}U の α 壊変により生成した反跳核 ^{229m}Th を HF ガス中で捕集することにより、多価イオンの状態から直接フッ化物イオンを反応させた ^{229m}Th 試料を調製し光子測定を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験

^{229m}Th は ^{233}U の α 壊変時に反跳核 (多価のイオン) として得られ、これをガス中で捕集することで多価のイオン状態 (γ 線遷移核の状態) から直接化学反応させることを試みた。試料調製の概要を Fig. 1 に示す。まず、反跳核捕集装置内に ^{233}U 電着試料と銅板を設置し、一度真空引きした後に反応ガスを導入した。その後電圧を印可し、一定時間待つことで反跳核 ^{229m}Th のガス反応試料を調製し、銅板表面に捕集した。反応ガスは He ガスで濃フッ化水素酸をバブリングすることで発生させた He/HF 混合ガスを用いた。 ThF_4 という 4 フッ化トリウム の化学状態では、最外殻電子の結合エネルギーが、励起エネルギーよりも大きいと見積もられており、 γ 線遷移が主となる化学状態として期待されているため、HF ガス含有ガスを用いた。また比較試料として化学反応が起こらないと期待される He ガスのみを捕集に用いた試料も同様に調製した。

光子測定は約 10°C に冷却した光電子増倍管を用いて 4-10 eV の範囲で行った。

3. 結果

^{229m}Th を HF/He 混合ガス及び He ガス中で捕集した試料いずれの試料からも光子放出の減衰が観測された。これらの光子放出成分は主に ^{233}U 及び ^{232}U の放射壊変系列中の娘核種の β 崩壊によって生じたチェレンコフ光である可能性が高いため、 ^{233}U を再度精製し、電着試料を作成してから迅速に ^{229m}Th 試料を調製して光子測定を行った。その結果、先に観測された光子放出成分は見られず、また光子のカウントレイトについてもバックグラウンドと同程度であった。つまり、先に観測された光子放出の減衰は娘核種由来のものであることが確認できたが、 ^{229m}Th の脱励起光子を観測することはできなかった。試料中の ^{229m}Th の量は α 線測定により定量しており、予定通りの量が捕集されていることは確認できており、装置の効率から考えて、光子は十分に観測される条件は満たされていた。今回行った実験条件では反跳核として得られた ^{229m}Th が十分に HF ガスと化学反応を起こしておらず、内部転換によって迅速に壊変してしまった可能性が考えられる。

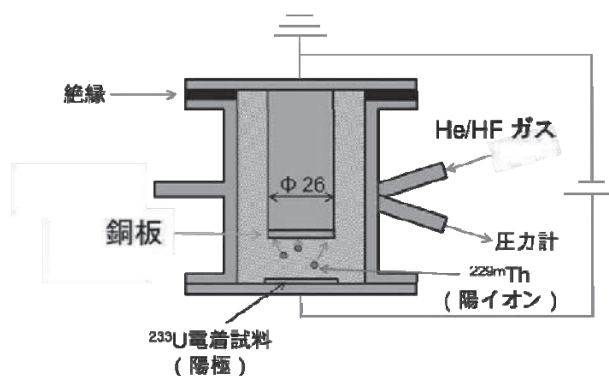


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of ^{229m}Th sample reacted with He/HF mixture gas.

参考文献

- [1] B. R. Beck *et al.*, LLNL-PROC-415170 (2009).
- [2] L. von der Wense *et al.*, Nature **533** (2016) 47.
- [3] Y. Shigekawa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87** (2016) 053508.

Vacuum ultraviolet photon detection for ^{229m}Th reacted with He/HF mixture gas

Yuki Yasuda, Yoshitaka Kasamatsu, Yudai Shigekawa, Atsushi Shinohara, Koichi Takamiya, Tsutomu Ohtsuki, Toshiaki Mitsugashira
yasuday11@chem.sci.osaka-u.ac.jp

(P22) γ 線照射還元法を用いた Cu ナノ粒子合金化による耐酸化性向上に関する研究

(大阪府大院、東北大金研¹、産総研²、大阪府大推進機構³、京大原子炉⁴) ○田中元彬、戸田晋太郎、谷 真海、岩瀬彰宏、水越 克¹、田口 昇²、田中真悟²、松井利之³、徐 虬⁴、堀 史説

1. 【緒言】物質のサイズが小さくなり、直径が数 nm 程度になると、量子サイズ効果によりバルク体の状態とは違った新しい特性の発現や特性の向上が可能となる[1]。そういった特性から、近年ナノ微粒子は省資源かつ高機能な材料として注目を集めている。中でも、Cu ナノ微粒子は資源として安価であり、高い電気伝導率を有しているため Ag ナノ微粒子に代わる導電性ナノインクや電気的材料等の幅広い分野での利用が期待されている。しかし、Cu ナノ微粒子は酸化および溶液中での溶解が起こりやすいなどナノサイズでの安定化が問題となる。我々のグループでは非平衡還元反応を励起促進する照射場還元法を用いて、これまでに Cu と Au を合金化したナノ微粒子合成に成功しており、合金化することで Cu 単体のナノ粒子と比較しても耐酸化性を持つことを示してきた。本研究では、Cu-Au および Cu-Ag 二元系ナノ微粒子の合成と構造制御について比較検討した。

2. 【実験方法】純水に銅錯体(Cu(COOCH₃)₂·H₂O、金錯体 NaAuCl₄·2H₂O、銀錯体 AgNO₃、界面活性剤 SDS(8mM)を加えた溶液が 20 mL となるよう、イオン濃度を Au:Cu, and Ag:Cu=1:1, 2:1, 4:1 の濃度比で調整した。Ar ガスで脱気後 γ 線照射(京都大学原子炉実験所、線量率 2.0kGy/h、照射線量 20 kGy)を行った。また、照射直後の溶液は吸光度分析(UV-vis)、透過型電子顕微鏡、高分解能走査型透過電子顕微鏡(HRTEM)による観察及びエネルギー分散型 X線分析(EDS)による元素分析を行った。更に、粒子の安定性を調べるために試料は 2 か月間大気に暴露したまま保持し、照射直後と同じく吸光度測定(UV-vis)、透過型電子顕微鏡、X線光電分光(XPS)を用いて分析を行った。なお、TEM 試料に関しては TEM グリッドにサンプルを滴下し、真空中で乾燥させた。

3. 【結果】図 1 は混合比 2:1 の (a)Au-Cu と(b)Cu-Ag の吸光度測定結果を示す。(a)では Au の表面プラズモン(SPR)ピークが主に現れているがわずかに低波長側にずれている。これは、EDS の結果から合金化したことに由来していると考えられる。一方、(b)では Ag と Cu[2]に由来する 2 つの SPR が独立して現れており、合金化したのか独立粒子がそれぞれ生成しているのか判断できない。図 2 は生成した粒子の TEM 像を示す。Cu と Au イオン、Cu と Ag イオンを

同時照射還元にて生成した粒子は分散性の良い球状であった。平均粒径は Au-Cu が 10nm、Ag-Cu が 20nm と元素の組合せによって粒径に大きな違いが生じた。これらの結果から、添加イオンの組合せによって粒子の生成に大きく影響することが分かった。

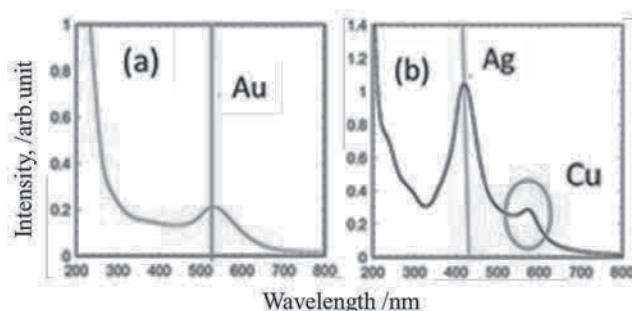


図1 生成粒子の吸光度測定結果 (a)Cu-Au (b)Cu-Ag

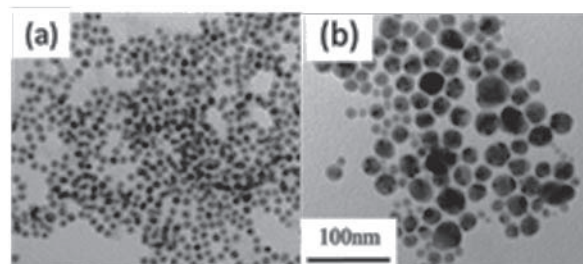


図2 生成粒子のTEM画像 (a)Cu-Au (b)Cu-Ag

このような金属イオンの組合せによる生成粒子の違いは、還元電位の違いにより照射中の粒子生成過程での異種イオン間の酸化-還元平衡度が異なっていたことが大きな要因ではないかと考えられる。

参考文献

- [1] R. Kubo, Journal of the Physical Society of Japan 17 (1962) 6
- [2] Szu-Han Wu et al., J COLL I SC 273 (2004)

(P23) Zr(IV)-有機酸の錯生成に及ぼす官能基の影響

(京大院工、京大原子炉¹) ○王 鵬、小林大志、佐々木隆之、上原章寛¹

1. はじめに:放射性廃棄物の地層処分安全評価では、廃棄物に含まれる放射性核種の地下水での移行挙動を把握する必要がある。4 価金属イオンとして振舞う核種の移行挙動は、難溶性のアモルファス水酸化物沈殿 ($M(OH)_4(am)$) の溶解度によって支配される。一方、廃棄物に含まれるセルロースなどの有機物が分解することによりイソサッカリン酸 (ISA) のような人工起源の有機酸が処分環境に共存する可能性がある。4 価ジルコニウム (Zr) と ISA は中性からアルカリ性 pH にかけて安定な可溶性錯体を形成し、Zr の見かけの溶解度を増加させることが見出されたが [1]、その詳細な錯生成機構は明らかになっていない。ISA は、炭化水素鎖末端にあるカルボキシル基 ($-COOH$) だけでなく、鎖上の多数のヒドロキシ基 ($-OH$) を有しており、OH 基が錯生成に寄与している可能性が考えられる。そこで、本研究では Zr と ISA の錯生成における OH 基の効果に着目した。構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下での Zr 溶解度を測定するとともに、固相分析を行い、支配的なヒドロキシカルボン酸錯体および溶解度制限固相を推定した。さらに、熱力学データに基づく解析から Zr-ヒドロキシカルボン酸錯体の錯生成定数を求めた。ISA および構造の異なるヒドロキシカルボン酸との錯生成定数を比較することで、錯生成に及ぼす OH 基の影響について検討した。

2. 実験:溶解度実験では、酢酸 (CH_3COOH) および構造の異なるヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸 ($HOCH_2COOH$)、乳酸 ($CH_3CH(OH)COOH$) およびグリセリン酸 ($HOCH_2CH(OH)COOH$) を用いた。試料溶液は過飽和法により以下のように調製した。Zr 初期濃度を 0.01 M とした酸性溶液にヒドロキシカルボン酸 (L) を添加し、NaOH 水溶液により pH を 2~12 に調整した。このとき、ヒドロキシカルボン酸の濃度 ($[L]_{tot}$) は 10^{-3} ~ 10^{-1} M とし、イオン強度 (I) は $NaClO_4$ により $I = 0.5$ とした。試料溶液を所定の期間を静置した後、上澄み溶液を 3 kDa 限外ろ過フィルター (孔径約 2 nm) でろ過し、ろ液の Zr 濃度を ICP-MS により定量した。Zr 濃度の検出限界およそ 10^{-8} M であった。固相分析では、試料溶液から固相沈殿を分離、乾燥した後、XRD 測定、熱分析および元素分析を実施した。

3. 結果:

①酢酸 (ACE):酢酸濃度 ($[ACE]_{tot}$) 0.01M では、 $Zr(OH)_4(am)$ のみの場合 [2, 3] とほぼ同じ溶解度を示し、 $[ACE]_{tot}=0.1M$ の酸性 pH では溶解度が上昇したが、中性 pH 付近では、溶解度に酢酸の寄与は見られなかった。ISA 共存下での Zr 溶解度 [1] は、弱酸性~中性 pH で高い値を示しており、Zr-ACE 溶解度は Zr-ISA 溶解度とは全く異なる傾向が見られた。

②グリコール酸 (GLY):Zr 溶解度は GLY を含まない場合 [2, 3] に比して GLY 濃度 ($[GLY]_{tot} = 0.01M, 0.1M$) に応じて上昇し、Zr-GLY 錯体の生成が示唆された。しかし、中性 pH からアルカリ性 pH 領域における GLY 共存下の Zr 溶解度は、pH とともに低下し、ISA 共存下のそれとは逆の傾向が見られた。

③乳酸 (LAC):乳酸濃度 ($[LAC]_{tot}$) 0.01M では、GLY のそれと近い溶解度が得られた一方、 $[LAC]_{tot} = 0.1M$ の中性 pH 領域では、GLY 共存下より低い値となった。

④グリセリン酸 (GLYC):グリセリン酸共存下 ($[GLYC]_{tot} = 0.01M, 0.1M$) での Zr 溶解度は、 $Zr(OH)_4(am)$ のみの場合 [2, 3] より大きく上昇した。中性 pH 領域では、GLY および LAC 共存下のそれと異なり、GLYC 共存下の溶解度は pH に対して一定であり、ISA 共存下の溶解度と同様の傾向が見られた。一方、アルカリ性 pH 領域では、ISA 共存下の溶解度は pH とともに上昇したのに対して GLYC 共存下のそれは pH に対して一定であった。

以上の結果から ISA 酸共存下の Zr 溶解度は、ACE のようなカルボキシル基のみの錯生成による寄与ではないと考えられる。GLY、LAC および GLYC 共存下での実験結果から、有機酸共存下での Zr 溶解度は、カルボキシル基に隣接する OH 基に大きく影響されると考えられた。特に、二つめの OH 基が、中性 pH からアルカリ性 pH 領域での錯生成に寄与していることが示唆された。また、GLY と LAC の比較から CH_3 基は錯生成を抑制する可能性が考えられた。

発表では、固相分析の結果を示すとともに、各有機酸共存下での Zr 溶解度の解析から得られた錯生成定数を比較することで、錯生成に及ぼす OH 基および CH_3 基の影響についてより詳細に検討する。

参考文献

- [1] T. Kobayashi *et al.*, J.Nucl.Sci.Technol.,**54** (2017) 233.
- [2] T. Sasaki *et al.*, Radiochim. Acta **94** (2006) 489.
- [3] M. Altmaier *et al.*, Radiochim. Acta **96** (2008) 541.

Effect of functional groups on complex formation of Zr(IV)-Organic acids

Peng Wang, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Akihiro Uehara

wang.peng.23w@st.kyoto-u.ac.jp

(P24) B-3 小型多目的中性子回折計建設の進捗状況 2017

(京大原子炉、高エネ研¹、KAERI²、茨城大工³、京大院工⁴) ○森 一広、奥村 良、吉野泰史、佐藤節夫¹、平賀晴弘²、岩瀬謙二³、奥村明央⁴

1. はじめに：京都大学原子炉実験所／研究用原子炉 (KUR) の B-3 実験孔には単結晶用 4 軸中性子回折計 (4CND) が設置されていたが、老朽化によって稼働率が低迷していた。しかしながら、B-3 実験孔は 10^5 n/s·cm² (試料位置、5MW 運転時) の中性子ビーム強度を有しており、中性子波長も 1 Å と短いため、広い運動量空間 (Q 空間) で観測することが可能である。そのため、中性子バックグラウンドを極力低減することができれば、KUR 共同利用装置として再び活用することができる。また、中性子を利用することで、物質中の軽元素 (水素、リチウム及び酸素など) の原子存在位置を精度良く決定できることから、リチウム二次電池、水素吸蔵材料及び燃料電池のようなエネルギー材料研究への利用が期待される。以上のような理由から、現在、B-3 実験孔に小型多目的中性子回折計の据付作業が進められている。本発表では、今年度 (2017 年度) の装置建設の進捗及び運用状況について報告する。

2. 装置仕様および進捗状況：Fig.1 に小型多目的中性子回折計 (B-3 実験孔) の設置状況を示す。B-3 実験孔の開放点検に伴い、遮蔽体の解体及び遮蔽強化作業を行った。特に、可燃性のパラフィンブロックはすべて撤去し、遮蔽計算に基づいて B₄C レジン及び重量コンクリートブロックに置き換えた。

B-3 実験孔は Cu モノクロメータを利用して単色中性子ビーム (波長: 1 Å) を供給している。4CND で使用していた Cu モノクロメータ制御用ゴニオメータを撤去し、新たに 2 軸小型ステージ (回転及びスイベルステージ、神津精機 (株) 製) を導入した。さらに、4CND の 4 サークル・ゴニオメータを撤去し、新たにビームシャッター及び 2 軸ゴニオメータ (Huber 440/430) を設置した。なお、ビームシャッター出口から試料までの距離 (L_1) は 900 mm である。

Huber 440 のアーム上に新設の検出器バンクを設置した。中性子バックグラウンドを極力低減するため、B₄C10%入りポリエチレン ((株) アトムシールド製) および B₄C レジンを使用している。これまで 4CND のメイン・カウンター部では BF₃ 比例計数管が 1 本使用されていたが、これを撤去し、新たに ³He ガス検出器 (直径: 1/2 インチ、有効長: 約 300 mm) を 25 本導入した。³He ガス検出器は新設の検出器バンク内に 1° 間隔で配置している。空間分解能を向上させるため、³He ガス検出器の間には Cd 板によるコースコロメータが挿入されている。なお、試料から検出器までの距離 (L_2) は 1200 mm である。測定可能な回折角 (2θ) の範囲は、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ である。ゴニオメータの制御、中性子

数の計測、等については、すべてパーソナルコンピュータ上で行う。

さらに、Huber 430 の上に汎用フランジ ($\phi 220$ mm) の取り付けを可能とした。なお、汎用フランジ表面からビームセンターまでの高さは 416 mm である。汎用フランジの上部ではユーザーによる自由な設計が可能である。現在、標準試料台座、ロッキングカーブ測定用台座、等の製作を行っている。

小型多目的中性子回折計のコミッションングと並行して、2017 年度秋より共同利用実験を開始した。Cu モノクロメータの調整が終了し、1 Å の中性子ビーム照射が可能となり、中性子検出器等の中性子デバイス評価への利用を開始している。

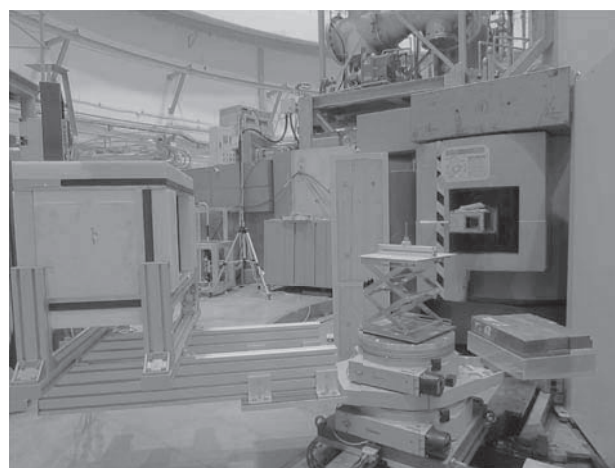


Fig. 1. The compact multipurpose neutron diffractometer constructed on the B-3 beam port of KUR (under construction).

(P25) 原子炉中性子によって生じる DNA 損傷分析

(佐大総分セ、近大炉¹) ○寺東宏明、徳山由佳、森加奈恵、松田外志朗¹、山西弘城¹

1. はじめに：電離放射線（以下、放射線）の生物効果は、遺伝物質 DNA に傷害を与えることにより表出するが、放射線 DNA 損傷の研究は、 γ 線や X 線などによるものに集中し、それ以外の線質による損傷の様態は不明な点が多く残されている。私は、これまで放射線医学総合研究所重粒子線照射装置 HIMAC 共同実験を通じて、重粒子線によって生じる DNA 損傷の分析を行ってきた [1, 2]。その研究成果として、重粒子線のような高 LET 放射線では、 γ 線のような低 LET 放射線と異なる DNA 損傷収率が得られることがわかった。本研究では、原子炉中性子によって生じる DNA 損傷の分析を行い、中性子線による生物効果の分子機構の解明を目的に実験を行ったので、ここに報告する。

2. 実験：プラスミド pUC19 DNA を 10 mM Tris-HCl, 1 mM ethylenediaminetetraacetic acid, pH7.5 (TE) に 5 ng/ μ L の濃度に溶解し、近畿大学原子炉にて中性子線照射を行った。照射する DNA 溶液には 0, 0.1, 1 M の dimethyl sulfoxide (DMSO) を添加し、ラジカルスカベンジャー能の強弱による DNA 損傷収率への影響を検討した。照射線量は 0, 0.3, 0.6, 0.9 Gy で、線量は金箔を用いた中性子束測定により計測した。照射後、DNA を 1.2%アガロースゲル電気泳動し、損傷分析を行った [3]。電気泳動前に照射 DNA を endonuclease III および Fpg で処理することにより、それぞれ酸化ピリミジン損傷、酸化プリン損傷

を DNA 鎖切断に変換し、電気泳動による移動度の変化による損傷検出を可能にした [3]。

3. 結果：原子炉中性子によって生じる DNA 鎖切断損傷については、線量に応じて一本鎖切断の生成を示す type II の収量が増加し、0.9 Gy では 21%となった。この収量は γ 線や X 線の収量より大きく、重粒子線の収量に類似していることから、高 LET 放射線に特徴的と考えられた [1, 2, 3]。また、酵素処理なしのインキュベーションにより type II 収量がほとんど増加しなかったことから、亜損傷と呼ばれる DNA 脆弱部位の発生は、中性子線ではほとんど起こらないことが示唆された。DNA 二本鎖切断は 0.9 Gy までの照射でほとんど検出されなかった。酵素処理による酸化塩基損傷の分析結果は、線量に応じて、クラスター DNA 損傷の生成を示す type III の収量が増加したことから、中性子線照射により酸化塩基損傷を含むクラスター DNA 損傷が生じていることがわかった。現在、DMSO を加えた DNA サンプルの分析を行っており、研究会ではラジカルスカベンジャー能の強弱が DNA 損傷収率へどのように影響するかを合わせて報告する。

参考文献

- [1] H. Terato *et al.*, *J. Radiat. Res.*, **49** (2008) 133-146.
- [2] Y. Tokuyama *et al.*, *J. Radiat. Res.*, **56** (2015) 446-455.
- [3] M. M. Ali *et al.*, *J. Radiat. Res.*, **45** (2004) 229-237.

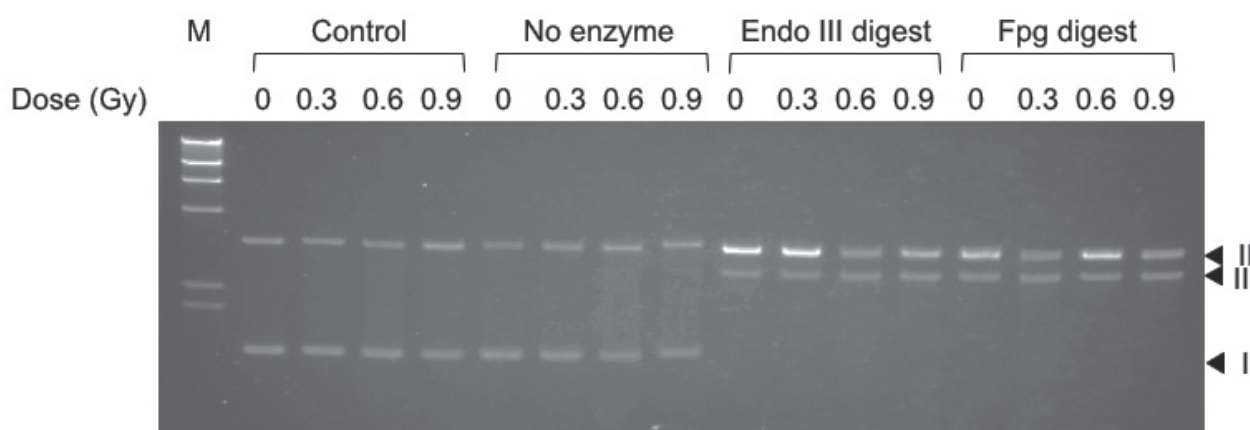


Fig. 1. Agarose gel electrophoresis of pUC19 plasmid DNA irradiated by the nuclear reactor neutrons without DMSO. M is lambda HindIII size marker. I, II, and III are type I (intact), type II (single damage), and type III (complex damage). Control without incubation and No enzyme with incubation only show direct occurred strand breaks. Endo III and Fpg digests show oxidative pyrimidine and purine cluster, respectively.

DNA damage induced by nuclear plant neutron

Hiroaki Terato, Yuka Tokuyama, Kanae Mori, Toshiro Matsuda, Hiroki Yamanishi
terato@cc.saga-u.ac.jp

(P26) 硝酸溶液からのパラジウムの溶媒抽出特性

(阪大工、京大原子炉¹、原子力機構²) ○荒木優太、守田美咲、川上貴大、上原章寛¹、福谷哲¹、津幡靖宏²、松村達郎²、加藤千図、藤井俊行

1. はじめに：現在、使用済燃料から、エネルギーとして再利用するためにウランやプルトニウムの分離は行われている。しかし、長寿命の放射性核種を分離することに関してはまだ研究がおこなわれている段階である。使用済燃料からUやPuを回収した後の高レベル放射性廃液から長半減期核種を分離することで、廃棄物の潜在的有害度を大幅に低減することができ、長期リスクの低減につながる。パラジウムは使用済燃料に含まれる核分裂生成物元素である。パラジウムの中でも質量数107を持つ核種は、半減期が 6.5×10^6 年ほどあり、分離の対象となっている。また、パラジウムは高速中性子に対する反応断面積が大きいので、マイナーアクチノイドの核変換を妨害するおそれがある。本研究では、パラジウムの分離に焦点を当て、硝酸溶液からのパラジウムの溶媒抽出挙動を研究した。また、比較のため、パラジウムと同族元素であるニッケルの抽出挙動も調べた。

2. 実験：水相としてパラジウム、ニッケル及びウランを含む、硝酸溶液を調製した。パラジウム溶液の調整については原子吸光分析用のパラジウム標準溶液を用いた。有機相としてリン酸トリブチル(TBP)、テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)もしくはテトラドデシルジグリコールアミド(TDdDGA)を含む、*n*-ドデカン溶液を調製した。両相を30分攪拌した後、遠心分離により相分離した。相分離した有機相と希硝酸を用いて逆抽出操作を行い、遠心分離を行った。正抽出及び逆抽出後の水相中の溶質濃度をICP-AES、ICP-MSを用いて測定し、分配比を求めた。

3. 結果：パラジウム、ニッケル、ウランそれぞれの分配比の硝酸濃度依存性を図1に示す。

パラジウムに関しては、TBPとTODGAを抽出剤として使用した場合、分配比は硝酸濃度が1Mから2Mの時に最も高い値を示した。2M以上の酸性度の条件下では、酸性度の上昇と共に分配比が下がることが分かった。TDdDGAを抽出剤として使用した場合は、他の二つの抽出剤とは異なり、硝酸濃度へ

の依存性は低いことが分かった。これらのことから、パラジウムは条件に応じて、水相に回収できたり、有機相に回収することができる。

ニッケルに関しては、TBPを使用した場合は抽出を確認することができず、TODGA、TDdDGAを使用した場合には、パラジウムに比べると4桁から5桁ほど低い分配比を得ることができた。したがって、Niはどの抽出剤を用いた場合においても、水相に回収することが可能であることが分かった。

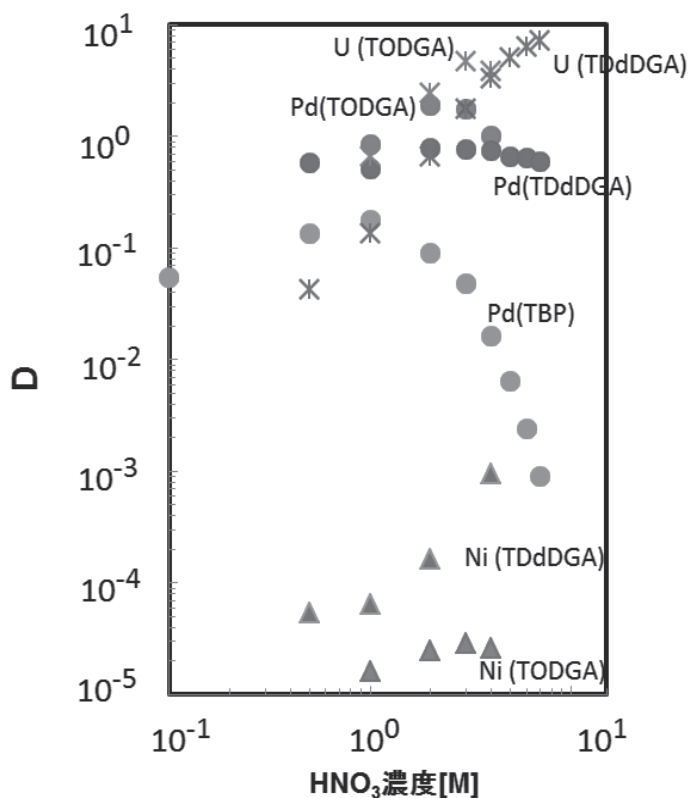


Fig. 1. Distribution ratio of palladium

[Pd]=1mM , [Ni]=100mM , [U]=10mM
 [TBP]=1M /*n*-ドデカン
 [TODGA]=0.1M /*n*-ドデカン
 [TDdDGA]=0.1M オクタノール 20V% /*n*-ドデカン

Solvent extraction behavior of palladium from nitric acid solutions

Yuta Araki, Misaki Morita, Takahiro Kawakami, Akihiro Uehara, Satoshi Fukutani, Yasuhiro Tsubata, Tatsuro Matsumura, Chizu Kato, Toshiyuki Fujii
 araki@qc.see.eng.osaka-u.ac.jp

(P27) ジグリコールアミド化合物を用いた硝酸溶液からのロジウムの溶媒抽出

(阪大院工、京大原子炉¹、日本原子力研究開発機構²) ○守田美咲、荒木優太、川上貴大、上原章寛¹、福谷 哲¹、津幡靖宏²、松村達郎²、加藤千図、藤井俊行

1. はじめに：核分裂生成物元素のロジウムの放射性核種は半減期が短く、冷却後の使用済核燃料に含まれているロジウムは、非放射性である¹⁰³Rhが主な同位体となる。このため、使用済核燃料から回収したロジウムは放射能が低く、その価値は高い。またロジウムなどの白金族元素はガラスへの溶解性が悪く、ガラス固化の際に問題となるため、高レベル放射性廃液からの分離が検討されている。しかし、これまでの研究において溶媒抽出特性の報告例は少なく、詳細な抽出挙動は不明である。

そこで本研究では、リン酸トリブチル (TBP)、CMPO(*n*-Octyl(phenyl)*N,N'*-diisobutylcarbamoylmethylphosphineOxide)及びジグリコールアミドを用いてロジウムの抽出実験を実施した。

2. 実験：水相にロジウム、ウラン及びセリウムを溶解した硝酸を用い、有機相には抽出剤を溶解したドデカンを用いて、30分攪拌し正抽出を行った。遠心分離後の有機相を分取し、0.01 Mの硝酸で逆抽出を行った。ICP-AES, ICP-MS で、正抽出及び逆抽出後の水相の溶質濃度を測定し、各抽出系における分配比を求めた。

ジグリコールアミドの抽出剤としては、TODGA(*N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide) 及び TDdDGA(*N,N,N',N'*-tetradodecyldiglycolamide)を用いた。

3. 結果：図1に各抽出剤におけるロジウムの分配比を示す。TBP や TODGA を用いた抽出系では、ロジウムの分配比は低かった。TDdDGA を用いると高硝酸条件下において、ロジウムの分配比は PUREX 系より増加し 10^{-3} を超えた。CMPO を用いた抽出系では、TDdDGA を用いた系よりも高い分配比を得た。

分配比の硝酸濃度依存性としては、TBP, CMPO 及び TODGA を用いた系では高硝酸側では分配比は低下したが、TDdDGA を用いた系では硝酸濃度の増加に伴い分配比の増加が見られた。

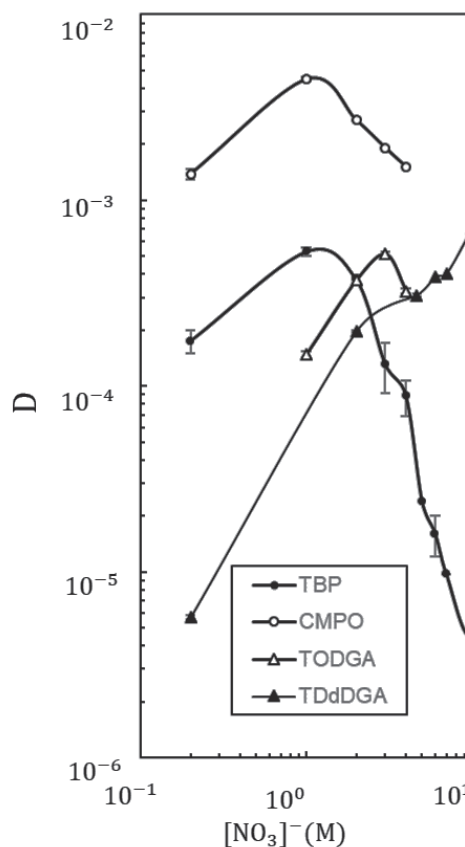


図 1. Rh 分配比の硝酸濃度依存性

TBP : [TBP]=1 M /*n*-ドデカン
 CMPO : [CMPO]=0.2 M [TBP]=1M /*n*-ドデカン
 TODGA : [TODGA]=0.1 M /*n*-ドデカン
 TDdDGA : [TDdDGA]=0.1 M オクタノール 20vol% /*n*-ドデカン
 水相 : [HMO₃]=0.02~10 M
 誤差 : ICP-AES 及び ICP-MS での測定誤差

ロジウムの分配比は総じて 10^{-2} ~ 10^{-5} と低く、表1からウラン及びセリウムに対して高い分離係数を示すことが明らかとなった。

表 1. U 及び Ce と Rh の分離係数

| 抽出剤 | U/Rh | Ce/Rh | [HNO ₃](M) |
|--------|-------------------|-------------------|------------------------|
| CMPO | 7.6×10^3 | 8.0×10^3 | 3 |
| TODGA | 9.8×10^3 | | 3 |
| TDdDGA | 3.1×10^3 | | 2 |

(P28) 粘土鉱物中のセシウムに与えるシデロホアの影響

(京大院工、京大原子炉¹) ○木村建貴、福谷 哲¹、池上麻衣子¹

1. はじめに：

福島第一原子力発電所の事故によって環境放出された放射性 Cs は土壌中の層状粘土鉱物に固定されていることが知られている^[1]。この取り込みは強固であり、除染廃棄物の減容化の観点から放射性 Cs の分離回収技術の向上が求められている。植物の吸収能を利用したファイトレメディエーション技術があるが、実用化のためには Cs の移行係数を大きくする、あるいは吸収速度を速めるなどの改良が必要である。*Pseudomonas fluorescens*(ATCC17400)から精製したシデロホア(低分子鉄キレート剤)を用いた Cs を添加したイライトとの接触試験を行うと、シュウ酸やクエン酸などの酸では 15%の Cs 溶出率であったのに対して、最大で 43%の溶出率が報告されている^[2]。しかし、このシデロホアは植物に対して毒性を示すことも確認されている^[3]。この原因は、タンパク質由来である鶏卵から分離された *P. fluorescens*(ATCC17400)を用いたためと考えられる。本研究では、自生する植物の根に共生しており、シデロホア生産能を有する *Pseudomonas* 属を分離し、生産するシデロホアが粘土鉱物からの Cs 分離に有効であるかの評価を目的とする。

2. 実験：

i) 共生微生物の分離

野生のホワイトクローバーの根の表面を過酸化水素水により滅菌し、切断面を 1%TSA 培地及び 1%NBA 培地にのせる。発現したコロニーを新たな培地に画線することで分離培養した。

ii) *Pseudomonas* 属の選択

Pseudomonas 属はシデロホアを生産することが知られており、また環境中に広く分布している。分離培養した微生物のコロニーを、*Pseudomonas* 属選択培地である NAC 培地、キング A 培地及びキング B 培地上に画線した。

iii) シデロホア生産性

鉄(III)と結合することが知られている染料であるクロムアズロール S を利用した CAS アッセイ^[4]により、シデロホア生産性を評価した。評価に際し、CAS 培地上に発現した脱色部分の大きさにより評価した。

iv) シデロホアの精製

シデロホア生産能を有する微生物株を用いてシデロホアを培地中に溶存させる。XRD-4 樹脂を利用してシデロホアを回収し、メタノールを用いて抽出し、エバポレーターで濃縮する。

v) 粘土鉱物との接触

粘土鉱物(黒雲母・バーミキュライト)を 1mM NaCl

溶液で数度洗浄することにより、粘土鉱物中の交換性カチオンをナトリウムイオンに置換した。その後精製したシデロホアを Cs 添加した粘土鉱物懸濁液と接触させ、Cs、Fe、Al などの溶出率を評価する。なお、粘土鉱物とシデロホアの接触試験による溶出率の結果は、当日ポスター発表にて報告予定である。

3. 結果：

実験にはホワイトクローバーを 4 個体用いた。NBA 培地で 238 株、TSA 培地で 222 株の微生物が分離できた。これら 460 株を *Pseudomonas* 属選択培地で培養したところ、陽性を示したのは NBA 培地で 37 株、TSA 培地で 35 株であった。

これらの該当株のコロニーを 1mM NaCl 溶液中に懸濁させ、平板希釈法により菌量を測定した。菌量を 10⁶ CFU/mL になるように希釈し、各懸濁液 10 μ L を CAS 培地上に滴下し、7 日間培養した。CAS アッセイの結果を表 1 に示す。なお、ここでは CAS アッセイの上位 4 株のみを示す(表 1)。

表 1 CAS アッセイの結果

| 微生物株 | シデロホア直径/コロニー直径 | |
|------|----------------|------|
| TSA | 3-43 | 2.40 |
| | 4-6 | 3.15 |
| | 4-8 | 2.70 |
| | 4-9 | 2.77 |
| NAB | 1-53 | 2.31 |
| | 4-34 | 2.74 |
| | 4-35 | 2.26 |
| | 4-36 | 2.72 |

参考文献

- [1] Mukai H. *et al.*, Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses, *Environmental Science & Technology*, **48**(2014), 13053-13059.
- [2] Hazotte A. *et al.*, Microbial mobilization of cesium from illite: The role of organic acids and siderophores, *Chemical Geology*, **428**(2016), 8-14.
- [3] Hazotte A., Ph.D. Thesis, Nantes Univ. (2016).
- [4] Alexander D. B. and Zuberer D. A., Use of chrome azurol S reagents to evaluate siderophore production by rhizosphere bacteria, *Biology and Fertility of Soils* **12** (1991) 39-45.

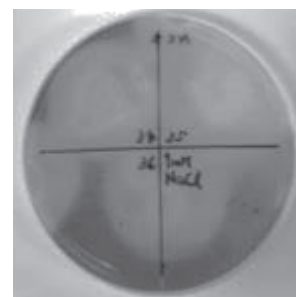


図1 CASアッセイ

(P29) 液膜センサの開発と二相流計測への応用

(京大院エネ、京大原子炉¹) ○松下貴博、伊藤大介¹、伊藤 啓¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：原子炉をはじめとする沸騰冷却を用いた機器では、除熱限界である限界熱流束(CHF)が安全上重要である。しかしながら、CHFの発生機構は未だ明らかにされていない。CHF発生機構には加熱面上の液膜ドライアウトが影響していると考えられており、詳細な液膜厚さ計測が必要である。液膜厚さ計測として高い時間分解能を有する電氣的計測が有効であり、電気抵抗式と静電容量式がある。これまでに多点計測可能な液膜センサが開発されており[1]、空気-水二相流を対象とした電気抵抗式計測が行われているが、沸騰二相流では加熱面上の不純物の蓄積等を防ぐため、電気伝導率の低いイオン交換水を使う必要があり、電気抵抗式の適用が困難である。一方、静電容量を利用した液膜厚さ計測であれば沸騰二相流に適用できる可能性がある。そこで本研究では、液膜センサを用いた静電容量式計測を行うことを目的とし、まず点計測液膜センサを用いて電気抵抗式及び静電容量式の校正結果の比較を行い、ノイズの影響を実験的に調べた。さらに流動体系における液膜厚さ計測を行った。

2. 液膜厚さ計測原理及び校正：Fig.1(a)に液膜センサの計測原理を示す。図のように2つの電極上に液膜が存在する場合、この2点間の電気抵抗や静電容量は液膜厚さによって変化する。本計測では、まず1つの計測点を有する点計測液膜センサを用いた検討を行うため、直径0.8mmの2本のステンレス電極を1.2mm間隔で並べた配置を採用した(Fig.1(b))。センサ電極上に一定厚さの液膜を形成し、その際の信号を得ることで校正を行った。Fig.2に校正結果を示す。実線は電磁場解析により得られた曲線である。プロットはサンプリング周波数3kHzで1秒間計測した際の平均値である。エラーバーは得られた信号の最大値と最小値を示す。結果より、電気抵抗式では解析解とよく一致しており、多点液膜センサを用いた計測と同様の結果[2]が得られた。静電容量式においても同様の傾向を示しており、液膜厚さの算出が可能であることがわかる。

3. 流動体系計測結果：Fig.3に流下液膜計測のための実験装置の概略図を示す。実験装置は上部のオーバーフロータンクから傾斜アクリル板上に流体を供給し、重力により流下液膜を形成した。本実験では、傾斜板の傾斜角は30度に設定しており、流路幅5cmである。この液膜を静電容量式点計測液膜センサとレーザー変位計(LFD)によって同時に計測した。Fig.4に平均流量3.0L/minの条件における液膜センサとLFDにより得られた液膜厚さの比較結果を示す。両

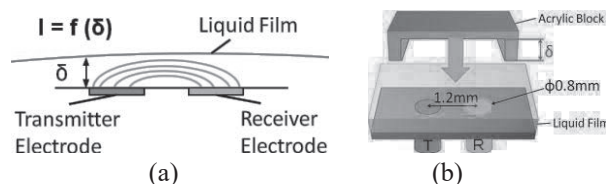


Fig. 1 (a) Measurement principle of liquid film sensor
(b) Sensor geometry.

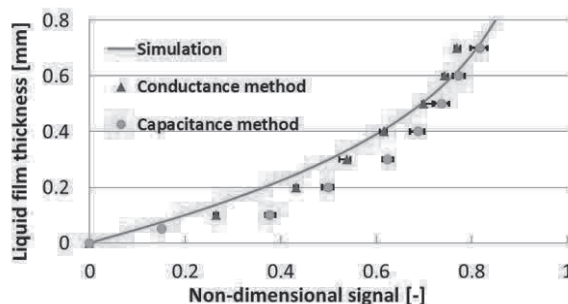


Fig. 2 Calibration result of liquid film sensor.

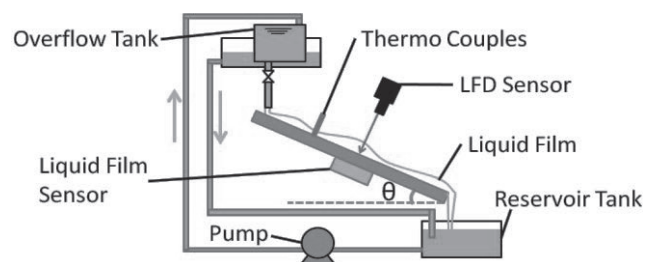


Fig.3 Experimental setup for liquid film measurement.

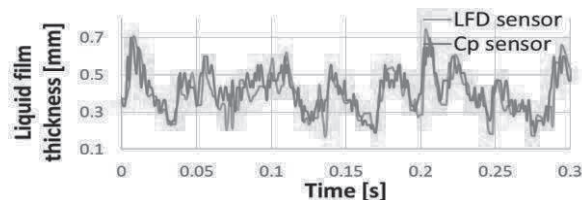


Fig. 4 Time series signals of liquid film thickness measured by capacitance method sensor and LFD sensor.

結果はよく一致しており、静電容量式が流動体系に適用可能であることが分かった。

今後、多点計測液膜センサを用いて電気抵抗式による液膜厚さ分布測定を確立した後、静電容量式を適用し、静電容量式液膜厚さ分布計測を行う。

参考文献

- [1] Damsohn and Prasser, Flow Meas. Instrum., 20 (2009) 1-14.
- [2] 伊藤大介, 他, 機論 B, 77.784 (2011) 2354-2363.

(P30) サイズ排除クロマトグラフィー小角 X 線散乱 (SEC-SAXS) システムの立ち上げ

(京大原子炉) ○井上倫太郎、茶竹俊行、佐藤信浩、守島健、杉山正明

1. はじめに：小角散乱法はソフト・ハード・バイオマターを含んだ様々な測定対象の nm～数十 nm スケールにおける構造解析に対して絶大な威力を発揮する。主に X 線及び中性子を線源として用いる小角 X 線散乱 (SAXS)、小角中性子散乱 (SANS) が小角散乱法で利用されるが、SAXS 及び SANS のそれぞれの特徴 (高輝度/ハイスループット・コントラスト変調) を生かして相補的に利用することで単一の小角散乱のみでは達成し得ない詳細な構造解析が可能となる。本実験所においては既に SANS 装置として KUMASANS が設置されており、更に昨年度 SAXS 装置が導入されたことにより本実験所は国内でも数少ない同じ敷地内での SANS/SAXS 測定が可能な研究組織となった。KUMASANS に関しては既に共同利用に呈しているため、この恵まれた研究環境を学内外の共同研究者にアピールするために今年度から SAXS (Kumasaku (Cu 線源), Ushisaku (Mo 線源)) の共同利用を開始した。その結果、日本国内での我々のグループが運用する SAXS 装置に対する需要は非常に高く 2017 年 11 月の時点で累計 20 件以上の共同利用が既に実施された。その中でも、半分以上の共同利用がタンパク質や DNA などの生体高分子の溶液中における構造解析に関したものであり、バイオ系の分野からの本装置への期待が高いことが伺える。生体高分子の溶液中での精密な構造解析を進める際に問題となるのは不可逆的に形成される凝集物の存在であり、体積分率にしてわずか 0.1% の凝集物が混入したとしても散乱プロファイルへの影響は決して無視できない。

一番単純なアイデアとしては凝集物を取り除きながら SAXS 測定を行うことである。その思想を実現する一つの方法としては生体高分子の最終精製作業に使用されるサイズ排除カラム (SEC) を SAXS 分光器のサンプル位置に持ち込み、カラムから溶出してきたサンプルをセルに流しながら導入するものである。つまり、精製作業を行いながらオンラインで SAXS 測定が出来るわけである。このような測定手法は SEC-SAXS と呼ばれ、放射光 SAXS 測定においては全世界的に浸透しつつある。この SEC-SAXS 測定システムを我々のグループが管理している SAXS 装置に組み込むことが出来れば、今後のより効率的かつ戦略的な共同利用

の展開に貢献できる。そこで、本発表においては実験室レベルでの SEC-SAXS システムの立ち上げを試みたのでその結果に関して報告する。

2. 実験： サンプルとしては分子量 45 kDa の SAXS 測定における標準試料として用いられているオボアルブミン (OVA) を用いた。SEC にアプライ後の濃度が 2.5 mg/ml の OVA に対して、RIGAKU 社の Nanopics を用いてカメラ長 1340 mm High flux mode で露光時間を変化させながら測定を行った。

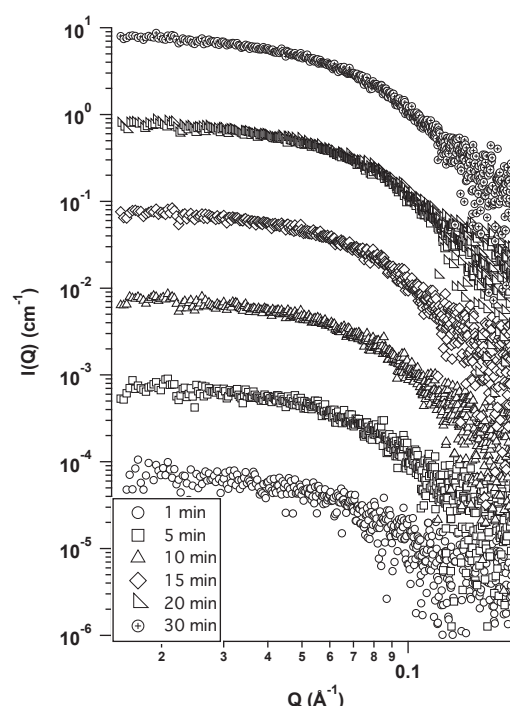


Fig. 1. SAXS profiles from OVA at the concentration of 2.5 mg/ml as a function of exposure time.

3. 結果： 図 1 に露光時間 1 分から 30 分までを変化させた場合の SAXS プロファイルを示す。露光時間 20 分以上で前方散乱強度及びサイズに対応する回転二乗半径共に十分な統計精度を得ることが出来た。ポスター発表当日はより詳細な結果に関して報告する予定である。

Start-up of SEC-SAXS system

Rintaro Inoue, Toshiyuki Chatake, Nobuhiro Sato, Ken Morishima and Masaaki Sugiyama
rintaro@rri.kyoto-u.ac.jp

(P31) X線小角散乱による大豆タンパク質の凝固過程の追跡

(京大原子炉、京大院農¹) ○佐藤信浩、井上倫太郎、守島 健、杉山正明、東野ゆうき¹、裏出令子¹

1. はじめに：大豆はタンパク質を豊富に含む食品として知られており、種子をそのまま食用にするほか、豆腐のような加工食品としても古くより利用されてきた。近年では、抽出された大豆タンパク質を添加することにより他の食品の結着性や保水性などの物性を改善するための補助剤としての利用も盛んである。大豆加工食品の加工性や製品の物性はタンパク質の水和やゲル化などの状態を反映し、温度やpH、食塩添加などの因子によって大きく影響を受ける。これらの外的な因子が大豆タンパク質の分子構造や会合状態にどのような影響をもたらし、どのように食品の物性を決定するのかは興味深い課題であるが、ナノスケールでのタンパク質の構造と物性の関係については未だ明らかにされていない。我々はこれまで、主要な小麦タンパク質の1つグリアジンについて純水中での抽出法を見だし、広範囲の濃度における水溶液および水和凝集体のナノ構造を高分子ゲルやミセルなど凝縮系のソフトマターナノ構造解析に有用な X 線小角散乱法 (SAXS) により調べ、孤立したタンパク質のサイズや形状、ならびに凝集体の内部構造について新たな知見を得てきた[1]。本研究では、主要な大豆タンパク質の1つβコングリシニンについて SAXS によるナノ構造解析を行い、熱変性や凝固剤添加に伴う構造の変化を調べた。

2. 実験：試料となるβコングリシニンは、乾燥大豆(エンレイ)の粉末をヘキサンをを用いて脱脂し、2-メルカプトエタノール添加による還元条件下で蒸留水中に抽出した後、等電点沈殿法により回収することによって得た。これを純水中に溶かし、3%水溶液として測定に用いた。SAXS 測定は、京都大学原子炉実験所 Cu 線源 X 線小角散乱装置(X 線波長 1.54 Å, カメラ長 1300 mm) および高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の小角散乱ビームライン BL-10C (X 線波長 1.49 Å, カメラ長 2000 mm) を利用して実施した。

3. 結果：βコングリシニン 3%水溶液について、種々の温度で 5 分間加熱し、その後、室温まで冷却した後測定した SAXS プロファイルを図 1 に示す。熱処理温度 25°C (すなわち熱処理なし) においては、 1.2 nm^{-1} および 0.5 nm^{-1} 付近にβコングリシニンのサブユニット 6 量体由来のピークが、 0.25 nm^{-1} 付近にはβコングリシニン間の干渉由来のピークが観測された。これらのピークは 60°C 付近から不明瞭となり、90°C においては、 0.25 nm^{-1} 付近のピークを除いて消失し、なだらかな散乱曲線となった。このことは、60°C 付近からβコングリシニンのサブユニット構造に基づく規則構造が乱れ始めるとともに、

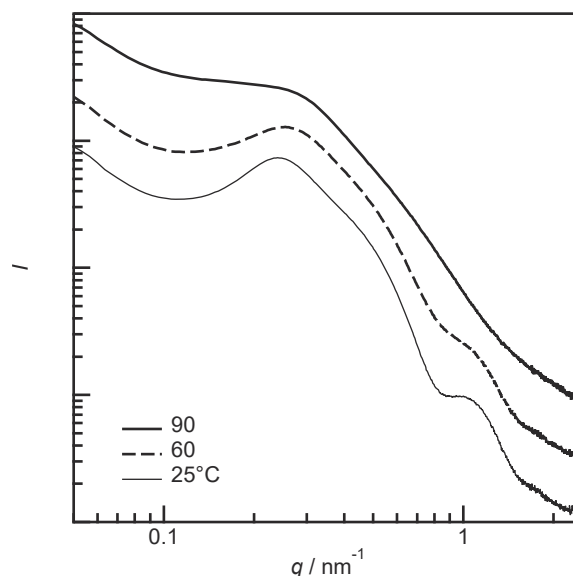


Fig. 1. SAXS profiles of β-conglycinin dependent on the pretreatment temperature.

90°C 付近では規則構造が完全に失われることを示している。この結果は、これまでに UV 光吸収測定の結果などを元に報告されているβコングリシニンの熱変性の過程に関する結果と一致しており、熱変性に基づく局所的な構造変化が、βコングリシニンの会合構造の変化につながることを示すものである。一方、粒子間干渉に基づく 0.25 nm^{-1} のピークは失われていないことから、サブユニット構造は消失してもβコングリシニン同士が会合し大きな凝集構造を形成するには至っていないことが明らかとなった。

一方、種々の温度で熱処理したβコングリシニンについて、豆腐を製造する際の凝固剤として用いられるグルコノ-δ-ラクトン (GDL) を添加した際の構造の時間変化を調べたところ、熱処理温度 25°C ではほとんど変化が見られなかったが、50°C では、サブユニット 6 量体由来の構造を残しつつ、 0.2 nm^{-1} 以下の領域で大きな凝集構造の形成に基づく散乱曲線の立ち上がりの増大が見られた。このことは、サブユニット構造が保持されている比較的低温においても、分子表面の熱変性に基づく微細な構造変化を通じて、GDL による反応が促進されることを示しており、タンパク質の完全な熱変性を生じずとも凝固に至ることがわかった。

参考文献

[1] N. Sato *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, **63** (2015) 8715–8721.

(P32) 超遠心分析を用いたタンパク質溶液構造研究

(京大原子炉、京大院理¹) ○守島 健、酒巻裕介¹、井上倫太郎、佐藤信浩、杉山正明

1. はじめに：

分析超遠心法 (AUC) は、タンパク質溶液を高速で遠心し、沈降挙動をリアルタイム観測する測定法である。測定モードには沈降速度法と沈降平衡法があり、主に前者では沈降係数分布、後者では絶対分子量が得られる。この他にも、AUCによって得られる情報は以下に示すとおり非常に多い。例えば、

- 調整されたタンパク質は均一で、予期せぬ凝集はないか？
- 目的のタンパク質はモノマーか？自己会合しているか？
- タンパク質 A とタンパク質 B は結合しているか？目的の複合体は形成しているか？
- タンパク質間の相互作用は引力的？斥力的？

といった情報を得ることができる。さらに、AUC から得られるこれらの有用な情報を、中性子/X線小角散乱法などによる構造解析手法と相補的に用いれば、溶液中のタンパク質に関する理解が飛躍的に進むと考えられる。本発表では、沈降速度法によるタンパク質溶の測定例を示す。

2. 実験：

Beckman Coulter 社製の超遠心分析装置 XL-I を用いた沈降速度測定を行った。沈降による濃度勾配の検出には、紫外吸光法と、レイリー干渉法がある。XL-I ではこれらの検出を同時に行うことができる。

沈降速度法の測定結果は、回転方向の半径 r と時間 t を変数とする濃度分布 χ によって以下の Lamm 方程式で表される。

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial t}\right)_r = -\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left\{ s \omega^2 r^2 \chi - D r \left(\frac{\partial \chi}{\partial r} \right)_t \right\} \right]$$

Lamm 方程式の一つの解 χ は、一对の沈降係数 s と拡散係数 D によって与えられるが、溶液中に複数種類の (s_i, D_i) のペアをもつ成分が存在する場合には、観測される濃度勾配 $a(r, t)$ は、 χ_i に対して重み $c(s_i)$ を付けて足し合わせた形で表される。Lamm 方程式は一般解を持たないため、数値解析により沈降境界面のフィッティング解析を行った。数値解析には Peter Shuck 博士が開発したソフトウェア SEDFIT^[1]を用いた。

ウシ血清アルブミン (BSA) の 0.5mg/mL 水溶液について沈降速度測定を行った。測定セルには測定サンプルとその buffer を 400 μ L ずつロードした。アルミニウム製のセンターピースを用い、装置の高速上限である 60000rpm の回転数で測定を行った。

3. 結果、考察

Figure1 に、紫外吸光法によって得られた沈降曲線を示す。移動境界面の時間依存性が SEDFIT を用いた数値解析フィッティングでうまく再現されている。レイリー干渉法においても同様にフィッティングを行うことができ、それぞれから沈降係数 s の分布 $c(s)$ を得ることができた (Figure2)。いずれの検出法で得られた $c(s)$ においても、 $s = 4.5, 7, 9$ 付近にピークが観測され、BSA の単量体、二量体、三量体が検出された。本条件の BSA 試料は、どちらの検出法においても問題なく $c(s)$ を得られているが、目的のタンパク質および buffer の吸光特性や、濃度などの条件によっては、これら2つの検出法をうまく使い分けることで精度のよいデータを得ることが重要である。

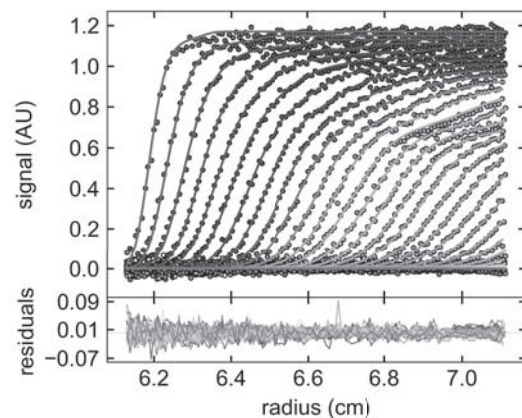


Fig. 1. Sedimentation velocity (SV) data detected by absorbance method for BSA.

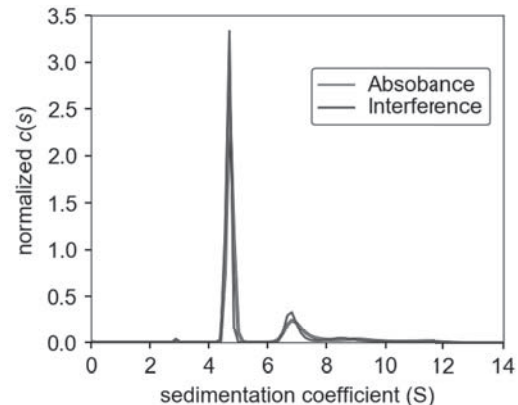


Fig. 2. Distribution of sedimentation coefficient for BSA obtained from SV data detected by absorbance and interference detection.

参考文献

- [1] Shuck, P. *Biophysical Journal* 78 (2000) 1606.

(P33) マルチドメイン蛋白質の溶液構造解析に関する研究

(原子力機構¹、JST さきがけ²、北大理³、京大原子炉⁴) ○中川 洋^{1,2}、斉尾智英^{2,3}、杉山正明⁴、井上倫太郎⁴

1. はじめに：

原子レベルでの蛋白質の立体構造情報に基づいて、ターゲット分子との相互作用や蛋白質間相互作用を予測するためには、ドメインスケールでの蛋白質の構造変化を調べる必要がある。また、構造単位としてのドメインの揺らぎを明らかにすることは、様々な分子と相互作用するタンパク質の構造多形性や可塑性の分子基盤の理解に必要である。次世代の構造生物学では、このような蛋白質構造の柔軟性をどのように解明するかが重要な課題となる。

本研究では、X線や中性子を用いた量子ビーム散乱法と分子シミュレーションの融合した相関構造解析法によりマルチドメイン蛋白質構造の動態解析を行う。また、分子シミュレーションを援用することで、ドメイン構造と連動した蛋白質の活性部位の局所構造を解析する。低分解能の溶液散乱実験と既に解かれている原子分解能の結晶構造のふたつの実験情報を、計算機技術によって橋渡しをし、複数のドメインが織り成す蛋白質相互作用を、原子レベルから複合体全体までを見通せる広い空間分解能で解明する。

2. 実験：

本研究では、3つのドメインを持つ典型的なマルチドメイン蛋白質である MurD の溶液構造を調べた[1]。この蛋白質は、ATP やリガンドの結合によって、結合部位の局所構造と連動してドメイン構造も変化すると考えられている。分子シミュレーションによる解析を合わせることで、ターゲット分子の結合部位の局所構造の揺らぎとドメイン運動がカップルしていることを示すことを目指した。

3. 結果：

3つのドメインからなるタンパク質 MurD をターゲットとして、リガンドフリー状態、ATP 結合状態、リガンド結合状態の3つの状態について、溶液小角散乱実験を実施するとともに、分子シミュレーションからも SAXS プロファイル計算した(Fig.1)。その結果、実験と計算は良い一致を示し、3状態の溶液構造が異なることを示した。また、低分解能の実験データから原子分解能で溶液構造を議論できることを確認した。

さらに、分子シミュレーション結果の主成分解析からは、機能に関連したドメイン運動を抽出した。そして、このドメイン運動が、MurD の相互作用分子との結合に関与するアミノ酸残基の揺らぎとカップルしていることを示唆する結果が得られた。発表では、小角散乱に加え中性子スピンエコーを含めた動的な溶液構造解析の実験方法と計算科学の手法を融合した方法で、蛋白質のドメイン運動を原子分解能で可視化し、異なる空間スケールの階層間でカップルした動的構造から蛋白質の機能を議論する。

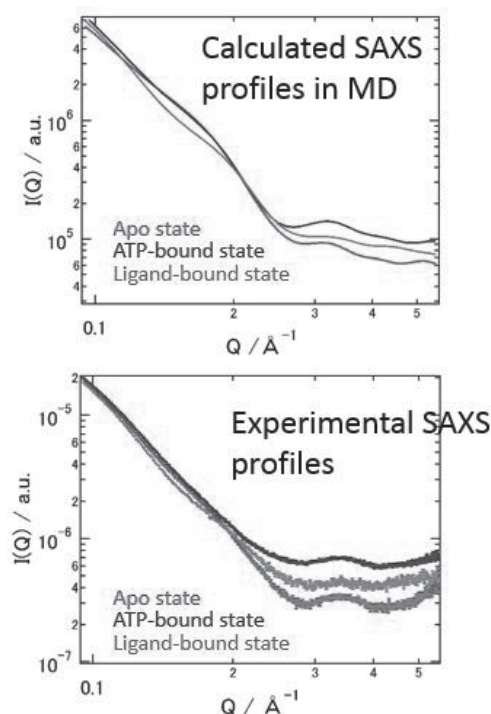


Fig. 1. Calculated and experimental SAXS profiles for three states.

参考文献

[1] T. Saio *et al.*, “Ligand-driven conformational changes of MurD visualized by paramagnetic NMR”, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 16685.

(P34) Chinese Hamster 卵巣細胞由来 HSPB1 の機能と構造

(農工大院工、静大理¹) ○養王田正文、謝 英良、山本陽平、岡 俊彦¹

1. はじめに: Small Heat Shock Protein (sHsp)は普遍的に存在する分子シャペロンである[1]。文字通り分子量が小さく、 α -crystallin ドメインを有することを特徴とする。sHsp は非ストレス条件下ではダイマーが会合したオリゴマー状態で存在し、シャペロン活性を示さない。高温条件下ではオリゴマーが解離し、変性タンパク質の疎水性領域と相互作用することで、その凝集を抑制する。常温に戻ると、解離したダイマーがオリゴマー構造に再会合する[2]。sHsp と変性タンパク質の複合体は、他の分子シャペロンシステムにより処理されて、リサイクルされると言われている。しかし、オリゴマー形成や解離のプロセスにおける詳細なメカニズムや、変性タンパク質との複合体形成・解離の機構に関しては、未だ不明な点が多い。本研究は、sHsp の動的制御機構の解明を目的として、Chinese Hamster (*Cricetus griseus*) 卵巣細胞由来 sHsp の1種である HSPB1(CgHSPB1)の構造と機能解析を行った。

2. 実験: CHO 細胞の mRNA から逆転写 PCR で CgHSPB1 の cDNA を獲得した。CgHSPB1 cDNA を発現ベクター pET23b に組み込み大腸菌で発現した。大腸菌の破碎液から2種類の陰イオン交換クロマトグラフィー (TOYOPEARL DEAE-650, RESOURCE Q) 及びサイズ排除クロマトグラフィー (HiLoad 26/60 Superdex) で精製し、実験に用いた。また、部位特異的突然変異により15番目の Ser を Asp に変えたリン酸化模倣体 (S15D) を構築した。オリゴマー構造は、サイズ排除クロマトグラフィー/多角度光散乱法 (TSKgel G3000XL カラム、示差屈折率検出器 Shodex RI-101、多角度光散乱検出器 MINI DAWN) と X 線小角散乱 (NANO-Viewer system) により解析した。温度変化に伴う構造変化は、サイズ排除クロマトグラフィー (SB-804HQ カラム) で解析した。シャペロン活性は、ブタ心臓由来クエン酸合成酵素 (CS) 熱凝集抑制活性を凝集に伴う光散乱を蛍光光度計 (FP-6500) で測定して解析した。

3. 結果: 常温における CgHSPB1 オリゴマーの分子量は 384k Da であり、モノマーの分子量 23.4 kDa から 16 量体であると計算された。SAXS のデータから構造を再構成すると樽型構造を取ることが示された。この構造は分裂酵母由来 sHsp と類似している[3]。CgHSPB1 は CS の 熱凝集抑制活性を示した。また、

S15D は野生型と比較して低濃度でも高い活性を示した。サイズ排除クロマトグラフィーを用いて温度や濃度の変化による CgHSPB1 の分子量変化を追跡した。CgHSPB1 は高温でダイマーに解離し、常温に戻るとオリゴマー構造に再会合した。この解離は濃度依存的であり、低濃度では比較的低い温度で解離した。また、S15D は WT と比べ低温でも解離し、より熱感受性が高いことが示された。

哺乳類由来 HSPB1 のオリゴマー構造は 24 量体または 12-16 量体という報告があり、正確な構造を決定するには Native Mass Spectrometry による分子量測定または X 線結晶構造解析や電子顕微鏡による構造解析が必要である。また、高濃度では、ダイマーに解離しないでシャペロン機能を発現していることを示す結果もあることから、メカニズムの解明には、より詳細な機能解析を行う必要がある。

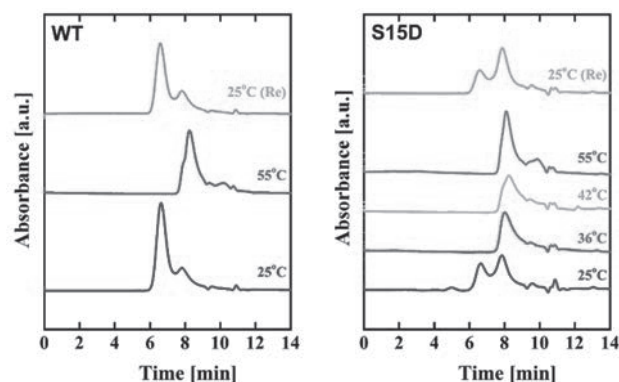


Fig. 1. Oligomer dissociation of CgHspB1 at elevated temperatures
(Left) CgHSPB1 Wild type (6nM), (Right) CgHSPB1 S15D (6nM)

参考文献

- [1] M. Haslbeck *et al.*, *J. Mol. Biol.*, **427** (2015) 1537-1548.
- [2] M. Hirose *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **280** (2005) 32586-32593.
- [3] Y. Hanazono *et al.*, *Structure*, **21** (2013) 220-228.

(P35) 小角中性子散乱を用いた高分子主鎖の溶媒依存性反転の機構解明

(京大院工¹、東大院理²、JST ERATO³、京大原子炉⁴、Institut Laue-Langevin⁵)

○長田裕也¹、西川 剛¹、杉野目道紀¹、佐藤宗太^{2,3}、杉山正明⁴、Lionel Porcar⁵、Anne Martel⁵、井上倫太郎⁴、佐藤信浩⁴

1. 近年らせん高分子の有する様々な分子機能に注目が集まっており、現在盛んに研究が行われている。[1] 我々はこれまでに、らせん高分子ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下 PQX と略する) について研究を進めてきた。最近の研究において、キラル側鎖を有する PQX が溶媒の僅かな違いに応じて主鎖の不斉らせん構造が完全に反転するという現象(溶媒依存性らせん反転)を示すことを見出した。[2,3] 例えば、側鎖として(*R*)-2-オクチルオキシメチル基を有する PQX (図1) は、テトラヒドロフラン (THF) 中で完全な右巻き構造をとるが、1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCE) /THF 混合溶媒中では完全な左巻き構造をとる。さらに本現象を利用することで、溶媒によって不斉選択性が完全に逆転する高分子不斉触媒や、[4] 円偏光のキラリティを反転可能なキラリティスイッチング型不斉光学材料を開発してきた。[5,6] 一方で、PQX の溶媒依存性らせん反転のメカニズムについては未だ解明されておらず、その原理解明が望まれてきた。本研究では PQX 溶液に対する小角中性子散乱(SANS)測定によって、溶媒依存性らせん反転前後での PQX の構造の違いを明らかにすることで、溶媒依存性らせん反転のメカニズムの解明を目指した。

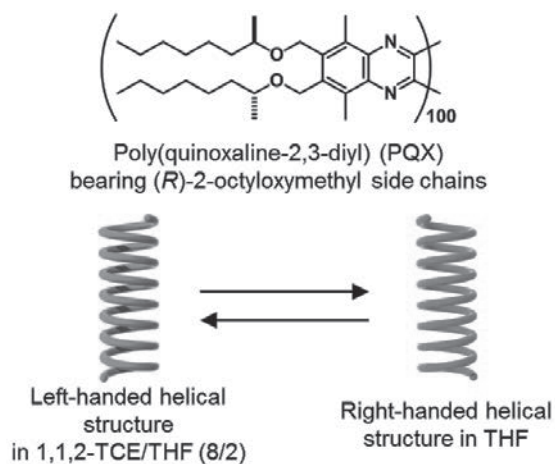


図1. (*R*)-2-オクチルオキシメチル基を有する PQX の構造とその溶媒依存性らせん反転

2. (*R*)-2-オクチルオキシメチル基を有する PQX (100 量体) を対応するモノマーのリビング重合によって合成した。得られたポリマーを重水素化 THF または重水素化 1,1,2-TCE/重水素化 THF 混合溶媒 (8/2, v/v) に溶解させ、D22 ビームライン (Institut Laue-Langevin, France) にて小角中性子散乱測定を行った。

3. 結果: 図2に測定結果を示す。この測定結果について、分子力学法による構造計算に基づいた SANS パターンのシミュレーションを比較することで構造推定を行なった。本発表では、溶液中での PQX の構造の詳細と溶媒依存性反転の推定機構について説明を行う予定である。

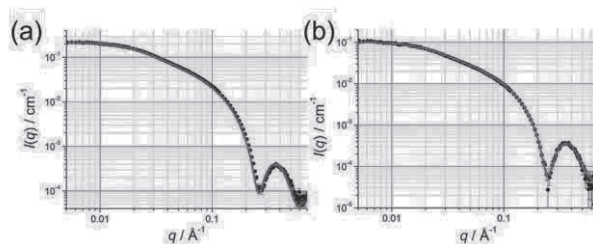


図2. PQX の (a) 重水素化 THF 中での SANS パターン. (b) 重水素化 1,1,2-TCE/重水素化 THF 混合溶媒 (8/2, v/v) 中での SANS パターン.

参考文献

- [1] Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **109** (2009) 6102.
- [2] Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *Chem. Commun.* **46** (2010) 4914.
- [3] Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 10104.
- [4] Yamamoto, T.; Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7899.
- [5] Nagata, Y.; Takagi, K.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 9858.
- [6] Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Sugimoto, M. *Chem. Commun.* **50** (2014) 995.

Elucidation of the mechanism of the solvent-dependent helix inversion using small-angle neutron scattering

Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Sugimoto, Sota Sato, Masaaki Sugiyama, Lionel Porcar, Anne Martel, Rintaro Inoue and Nobuhiro Sato

nagata@sbchem.kyoto-u.ac.jp

(P36) 溶液散乱を利用した時計タンパク質複合体の構造解析

(名市大・院薬) 矢木宏和

1. はじめに:

生体内の概日リズムは生物時計によって制御されている。シアノバクテリアの時計タンパク質は、3種類のタンパク質 (KaiA、KaiB、KaiC) とアデノシン三リン酸 (ATP) のみで KaiC のリン酸化状態が 24 時間周期を刻む系を構築できるというユニークな性質を有する。Kai タンパク質は複合体を形成することで、KaiC 上のリン酸化状態を制御することが報告されている。概日リズムを刻む過程で KaiA-KaiC、KaiB-KaiC、KaiA-KaiB-KaiC などの複合体が周期的に形成されることが示唆されているが、複合体を形成するサブユニットの化学量論や詳細な構造情報は未だ不明な点が多い。さらには、KaiC に結合した ATP の時間依存的な分解にともない、KaiA、KaiB タンパク質との相互作用を獲得していることが明らかになってきた。

そこで本研究では、リン酸化状態を模倣した KaiC 変異体を用いて調製した Kai タンパク質複合体を対象とした中性子小核散乱 (SANS)、X 線小角散乱 (SAXS) および超分子質量分析を行い、時計タンパク質複合体の構造情報を抽出を試みた。さらには、時間依存的な ATP 分解に伴う KaiC の構造変化を明らかにすることを目指した。

2. 実験:

溶液散乱実験は、京大原子炉実験所・杉山正明教授との共同研究で行った。SAXS 測定に関しては、京大原子炉実験所に設置されている Cu 線源 X 線小角散乱装置 (Cu-SAXS) を利用した。またラウエランジュバン研究所 (フランス)、豪州原子力研究機構 (オーストラリア) にて、SANS 実験は行った。

3. 結果:

KaiB と KaiC の相互作用様式の解明

KaiB-KaiC 複合体の未変性質質量分析 (nMS) から、本複合体は 6 分子の KaiB と 6 分子の KaiC から構成されることが明らかとなった。さらに、nMS における滴定実験から、KaiB と KaiC の相互作用には強い正の協同性があることを見出した。

重水素標識した KaiC と軽水素体の KaiB で構成した複合体に対して SANS 解析を行うことで、複合体中の KaiB の構造情報のみを得ることに成功した。こうして得られた散乱スペクトルから KaiB が KaiC 上で 6 量体のディスク状の構造を形成することが明らか

かとなった (Fig. 1)。この相互作用界面は、発信系に関わる SasA と KaiC の相互作用界面を完全に覆い隠すものであったため、KaiB と KaiC の相互作用に見られる強い正の協同性によって SasA が一斉に放出されるという発信メカニズムを想定している。

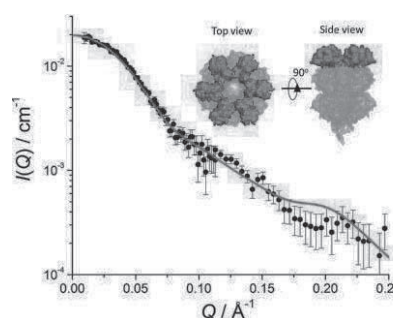


Fig. 1. SANS profiles in iCM-SANS. The closed circles show the SANS profile of 72d-KaiC_{DT}-h-KaiB complex with the 6:6 stoichiometry in 97%D₂O solvent. In this solvent, it is expected that 72d-KaiC_{DT} is invisible due the contrast matching to the solvent. The red line shows that the calculated SANS profile from the complex model (the inset figure). 1596 keV γ -transition at $B_{app} = 0.1, 0.2, 0.4, \text{ and } 0.6 \text{ T}$.

KaiA と KaiC の相互作用様式の解明

KaiC は C1 と C2 の二つのドメインから構成され、各ドメインが 6 個ずつ ATP を取り込むことで 6 量体化し、KaiA は C2 ドメインとだけ直接相互作用を行うことが知られている。nMS の解析から、脱リン酸化変異体の方が高リン酸化変異体よりも KaiA と高い親和性を示し、KaiC は最大 4 分子の KaiA と相互作用を示すことが明らかとなり、その相互作用は ATP 分解に伴い亢進することを見出した。また、ATP 非加水分解性アナログを利用することで、ATP 分解に伴う KaiC の全体構造の変化を SAXS によって、局所構造の変化を核磁気共鳴法 (NMR) によって明らかにした。さらに、KaiA との相互作用に伴い KaiC が 1 個のヌクレオチドを放出することも見出した。

以上より、KaiC は ATP 分解に伴い KaiA の相互作用部位近傍の局所的な構造が変化することで、KaiA との親和性が亢進し、その相互作用通じたヌクレオチドの放出により、KaiC6 量体の持つ高い対称性に歪みが生じると考察した。こうした一連の過程により、KaiC のリン酸化が亢進することを想定している。

参考文献

[1] M. Sugiyama *et al.*, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 35567.

(P37) 転写因子 Sp1 と TAF4 の相互作用の分子機構

(京大院薬、京大原子炉¹、同女大薬²) ○星野 大、日比野絵美、井上倫太郎¹、杉山正明¹、桑原 淳²、松崎勝巳

1. はじめに：真核生物の生育には、様々な遺伝子が適切な時期および部位で発現するように巧妙に調節されることが重要である。この調節機構は、様々な転写活性化因子と、RNA ポリメラーゼ II を転写開始点にリクルートする基本転写因子群との相互作用による。Sp1 はそのような転写活性化因子のひとつであり、100 を超える遺伝子の発現を調節している。生化学的解析から、Sp1 は基本転写因子群の一つである TAF4 と相互作用する事により標的遺伝子の転写を活性化すると考えられている。

多くの転写因子にはグルタミン残基を 25%以上含む領域が存在することが知られている。これらの領域はグルタミンリッチドメイン (Qドメイン) と呼ばれ、転写因子同士の相互作用に関与することが報告されている。Sp1 と TAF4 にはそれぞれ2つないしは4つのQドメインが存在する。これらのQドメインが両蛋白質の相互作用に関与すると考えられているものの、構造生物学的解析は行なわれておらず、その相互作用の分子機構は未解明のままである。

2. 実験：Sp1 の Q ドメインを含む部分蛋白質 (Sp1-QA, Sp1-QB, Sp1-QBn, Sp1-QBc) ならびに TAF4 の Q ドメイン領域および保存領域 (TAF4-Q12, TAF4-Q34, TAF4-CI) に関しては、ユビキチンとの融合蛋白質として大腸菌による大量発現系を構築した。

円二色性スペクトル (CD) を測定することにより、TAF4 の二次構造を解析した。また、小角 X 線溶液散乱 (SAXS) により、QB ならびに TAF4 の慣性半径および分子全体の形状を解析した。さらに、多次元 NMR 解析により TAF4 の三次構造を解析した。また、¹⁵N 標識した Sp1-QA, Sp1-QB, Sp1-QBn, Sp1-QBc のそれぞれに対して非標識 TAF4 蛋白質を添加し、ピーク強度ならびにピーク位置 (化学シフト値) の変化を解析した。同様に、¹⁵N 標識した TAF4-Q12, TAF4-Q34, TAF4-CI 蛋白質のそれぞれに対して非標識 Sp1-QB 蛋白質を添加し、ピーク強度ならびに化学シフト値の変化を解析した。

3. 結果：Sp1-QA, Sp1-QB, TAF4 のそれぞれについて、遠紫外 CD スペクトルを測定した結果、いずれも顕著な二次構造を示さないことが明らかとなった。また、それぞれの蛋白質について ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを測定した結果、¹H 軸の分散が非常に悪く、全てのピークが 7.5-8.5 ppm の間に集中していることが明らかとなった。更に、小角 X 線溶液散乱を測定した結果、Guinier プロットにおける傾きならびに Kratky プロットの形状により、分子全体が水溶液中ではほぼランダムコイル状態として存在することが示

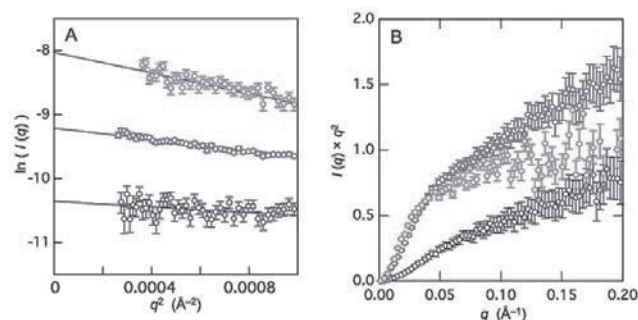


Fig. 1. The Guinier (A) and Kratky (B) plots of small-angle X-ray scattering of Sp1-QA (black), Sp1-QB (blue), and TAF4N/C (red) shown in open circles. The lines in (A) indicate the results of linear curve fitting for the data within the Guinier-region.

唆された (図 1)。これらの結果により、Sp1 ならびに TAF4 の Q ドメインは、生理的条件下において特定の立体構造をもたない天然変性蛋白質 (Intrinsically Disordered Proteins: IDPs) であることが明らかとなった。

つぎに、¹⁵N 標識した Sp1-QA および Sp1-QB に対して、非標識の TAF4 を添加し、それぞれのスペクトルの変化を観察した。その結果、¹⁵N-Sp1-QA においては 3 倍モル量の TAF4 を添加してもスペクトルに変化は見られなかった。一方、¹⁵N-Sp1-QB に対して等モルの非標識 TAF4 を添加した場合は、いくつかの残基において顕著なピーク強度の減弱が観察された。Sp1-QB の特定の残基においてのみピーク強度の減弱が見られたことから、Sp1 に 2 つ存在する Q ドメインのうち、Sp1-QA ではなく Sp1-QB が TAF4 との相互作用に特異的に関与していることが示唆された。更に Sp1-QB と TAF4 との相互作用に伴う化学シフト値 (NMR ピーク位置) の変化を詳細に解析した結果、Sp1-QB の C 末端部位と TAF4 の N 末端部位が相互作用すること、相互作用前後において両蛋白質に顕著な構造変化は認められないことが明らかとなった。

本研究により、Sp1 と TAF4 のいずれもが生理的条件下において特定の立体構造をもたない IDP であること、また両者の相互作用が、他の多くの IDP において見いだされている “Coupled Folding and Binding Mechanism” とは異なる機構により進行するという重要な知見が得られた。

参考文献

- [1] E. Hibino *et al.*, *Protein Sci.*, (2017) in press.
- [2] E. Hibino *et al.*, *Protein Sci.*, **25** (2016) 2006-2017.

(P38) 混雑環境下における α -crystallin の構造およびダイナミクス

(京大院理、京大原子炉¹) ○酒巻裕介、井上倫太郎¹、守島健¹、佐藤信浩¹、藤井紀子¹、杉山正明¹

1. はじめに：生体内において、蛋白質は細胞や他の蛋白質、細胞微小器官に囲まれた高濃度環境（混雑環境）下に存在している。このような混雑環境下においては蛋白質への排除体積効果・浸透圧等の寄与が無視できないため、希薄環境（～数 mg/mL）とは異なる構造及びダイナミクスを示すと考えられる。水晶体はレンズとして機能するため 100～200mg/mL という高い蛋白質濃度を維持している器官であるが水とクリスタリンと呼ばれる蛋白質によってのみ構成されるため混雑環境の研究には最適な系と考えられる。

水晶体の透明性の維持に関与しているのがクリスタリンの主要成分である α -crystallin のシャペロン機能である。この蛋白質のシャペロン機能解明のために構造機能相関を調べる研究がなされたが、結晶構造が得られていないため未だ明確な解答は得られていない。我々は α -crystallin が明確な 4 次構造を持たない要因は、 α -crystallin 分子同士のサブユニット交換に起因すると考えた。その考えを立証するため、重水素ラベリングを用いた中性子小角溶液散乱と無変性質量分析法のより α -crystallin のサブユニット交換の有無を希薄環境下（～1mg/mL）で調べたところ実験的に α -crystallin 分子同士のサブユニット交換が存在することが確認された。さらにそのサブユニット交換が α -crystallin の機能に関連している可能性を述べた[1]。しかしながら上述したように蛋白質の生体環境下での構造及び機能を正確に理解するためには、混雑環境下における蛋白質の構造及びダイナミクスを調べる必要があるが、一つの手法のみを用いて取り組むには限界があった。そこで本研究では重水素ラベリングを用いた中性子小角溶液散乱、X 線小角溶液散乱だけでなく、動的光散乱、分析超遠心等の様々な手法を統合的に組み合わせて測定を行い濃厚環境下における α -crystallin の構造およびダイナミクスの解明に取り組んだ。

2. 実験：試料としては混雑環境下のものについては 28.5mg/mL、希薄環境下のものについては 0.45g/mL に調整した α -crystallin を用いた。特に、混雑環境下および、希薄環境下における α -crystallin の構造およびダイナミクスの解明のため 75%重水素化した α -crystallin（100%D₂O 中で不可視）と軽水素化した α -crystallin を用いて 100%D₂O 溶液中で中性子小角溶液散乱測定を行った。中性子小角溶液散乱実験は豪州原子力科学技術機構の研究用原子炉に設置されている小角中性子散乱分光器である Quokka を用いた。同じ濃度条件の試料を用いて X 線小角溶液散

乱、動的光散乱、分析超遠心測定を京都大学原子炉実験所にて行った。

3. 結果・考察：75%重水素化した α -crystallin（混雑環境下の試料に関しては 28.5mg/mL、希薄環境下の試料に関しては 0.45mg/mL）と軽水素化した α -crystallin（両環境下の試料において 0.45mg/mL）を 100%D₂O 溶液中で混ぜ合わせた試料の中性子小角溶液散乱実験で得られた散乱曲線の時間変化を追跡したところ、時間の経過に伴い散乱強度の減衰が観察された。前方散乱強度の減衰の時定数を算出したところ濃厚環境下では 0.20h⁻¹、希薄環境下では 0.21h⁻¹ となり、実験誤差範囲内で一致した（図 1）。この散乱強度の減衰は α -crystallin 分子間でのサブユニット交換によると考えられる。動的光散乱、分析超遠心から得られた結果と併せて今回観測された濃度非依存的なサブユニット交換のモデルの構築を現在進めている。

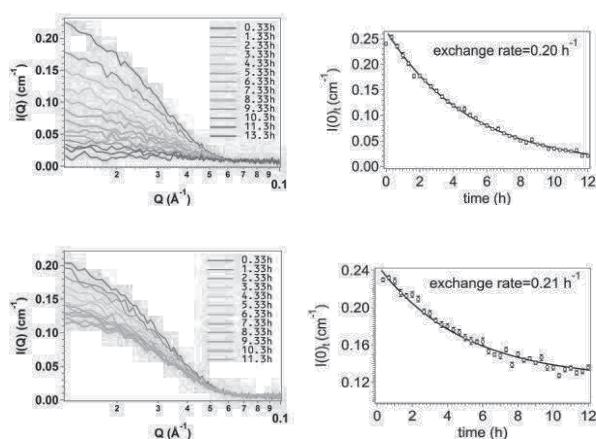


Fig. 1. Time evolution of SANS scattering profiles in crowded condition (upper left) and in dilute condition (lower left) and time dependence of $I(0)$ in crowded condition (upper right) and in dilute condition (lower right).

参考文献

[1] R. Inoue *et al.*, “New insight into the dynamical system of α B-crystallin oligomers.” *Sci. Rep.* **6** (2016) 29208.

(P39) 化学交換法における同位体分別研究

(大産大、東工大原子炉¹、阪大工²、京大原子炉³) ○裕 隆太、義本孝明、佐久間洋一¹、藤井俊行²、福谷 哲³、芝原雄司³

1. はじめに：ストロンチウムの核種移行に伴う同位体分別研究として、同位体効果が見やすく取扱いも容易な同族元素のカルシウムを用いて、質量分析計により、大環状ポリエーテル（各種クラウンエーテル）等による液-液抽出・化学交換法に対する同位体分別効果、特にフィールドシフト、マスシフト、核スピン効果等、質量に依存しない同位体効果も含めた依存性の検証を行う。分離標的に応じた適切なクラウンエーテルを選択することにより、金属イオンのみならず、同位体分離・濃縮にも有効であることを見出した[1,2]。

2. 実験： $^{40}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{48}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (有機相) \rightleftharpoons $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{40}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (有機相): (L はクラウンエーテル)
液-液抽出法で、上記化学平衡により選択的に軽元素(^{40}Ca)がクラウンエーテル側に濃縮され、TIMS を用いた同位体比測定から質量効果を確認した。20mLの水相 (3M の塩化カルシウム水溶液) と、200mLの有機相 (0.07M のクラウン・クロロホルム溶液) を磁気スターラーで 30 分・60 分、室温で攪拌及び静置・分離 (分液漏斗) した。今回、この液-液抽出法を 6 回繰り返し多段抽出を行った。

同位体測定に当たり、 ^{40}K は ^{40}Ca と干渉するため、事前に K 除去の純化を以下のプロセスで化学前処理により行った。まず、試料に超高純度 0.1M 硝酸を加え、陽イオン交換樹脂 (DOWEX 50WX8) カラムを通し、次に 8M 硝酸で洗浄し、Ca を抽出する。Ca 抽出後の試料を蒸発乾固し、超高純度硝酸 Ca として、TIMS への適正濃度 ($1\mu\text{g} : 30\mu\text{g}$ の Ca) を、シングル Re フィラメント上に塗布し、“サンドイッチ法”と呼ばれる、信号強度を安定化させる酸化タンタルアクチベーターで試料溶液をフィラメント上に挟み込み、質量分析を行った[3]。

3. 結果：質量分析は、京大炉のマルチコレクター TIMS (TRITON) を利用し、10kV の加速電圧、9 つのファラデーカップを用いて行うが、Ca の質量範囲 40 ~ 48 までのダイナミックレンジを一度に分散収束は不可能で、44 を基準に、一巡目は 40、42、43、44 を同時に測定し、二巡目で 43、44、48 を測定し、各同位体を、表 1 の設定条件で測定した。約 97% の天然存在比の ^{40}Ca を基準に液-液抽出後の各同位体比を図 1 に示した。攪拌 (反応) 時間を 30 分 (○・□)、60 分 (△、×) 及び、液-液抽出の段数 2 段目 (○・△) 及び 3 段目 (□・×) での結果を比較し、各々において質量効果が確認された。

Table 1. Experimental condition used for Ca isotope analysis by TIMS.

| Property | Setting |
|-----------------------|---|
| Accelerating voltage | 10 kV |
| Source vacuum | 1×10^{-7} mbar |
| Analyzer vacuum | 6×10^{-9} mbar |
| Faraday cup | 9 |
| Baseline(each block) | Delay time: 10 s Integration time: 16 s |
| Data collection | Blocks/run: 6 Scans/block: 10 Integration time: 4 s Idle time: 3 s |
| Analyzing temperature | 1500 – 1580 °C: 3A Boiling point@1 atm: 1487°C |

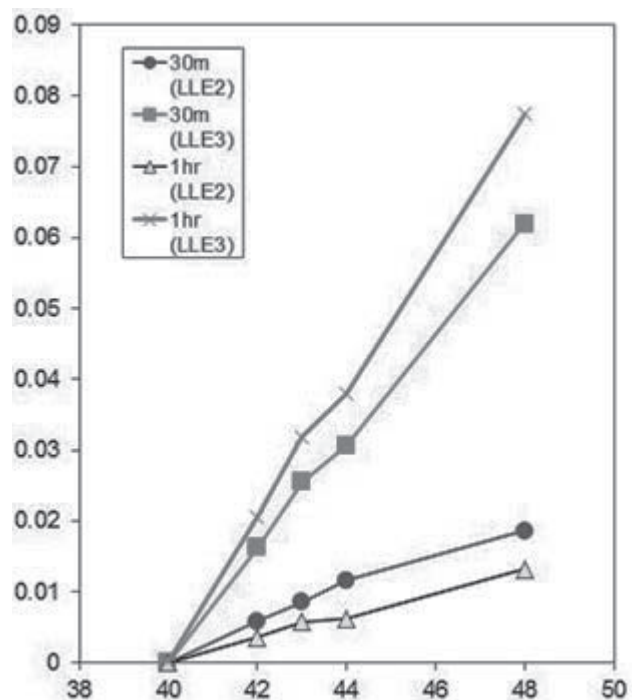


Fig 1. Mass dependence of observed Ca isotope separation: Preliminary. Circle/Square: 30 m , Tri-angle/Cross: 60 m for stirring and standing for separation, respectively.*:Preliminary

参考文献

- [1] B.E. Jepson *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 1175.
 [2] R. Hazama *et al.*, *Proc. 6th Recontres du Vietnam*, The Gioi Publishers (2007) 383; arXiv: 0710.3840.
 [3] A. Heuser *et al.*, *Int. J. Mass Spec.* **220** (2002) 385.

(T3) パルス中性子イメージングによる鉛ビスマス固液相構造の可視化

(京大原子炉、北大¹、原子力機構²) ○伊藤大介、佐藤博隆¹、齊藤泰司、篠原武尚²

1. はじめに：鉛ビスマス共晶合金 (LBE) は、低融点・高沸点を有し、化学的に安定であることから、加速器駆動システム (ADS) の核破砕ターゲット兼冷却材として有望視されている[1]。しかしながら、過冷却による LBE の凝固や酸化物などの析出は、流路閉塞シビアアクシデントを引き起こす可能性がある。また、LBE は急冷凝固後に体積膨張を引き起こすことが報告されており[2]、これによる容器や配管の破損が懸念される。そのため、ADS の安全性確保のためには LBE の溶融・凝固特性を十分に理解する必要がある。一般的に、固液間の相変化特性については非定常熱伝導方程式を解くことである程度予測可能であるが、固体 LBE においては凝固速度の違いにより結晶構造が変化することが報告されており[3]、正確な予測のためには結晶構造の違いによる物性値変化特性と相変化挙動の双方を理解することが重要となる。

近年、金属材料の結晶構造の解析に対して、パルス中性子を利用した評価手法の開発が進められている。本手法は中性子の透過スペクトルに現れるブラッグエッジ情報を解析することで結晶構造組織の把握や相状態の判別が可能になる[4]。本研究では、LBE の固液相構造の把握に対してパルス中性子イメージングを適用し、得られた透過スペクトルの 2 次元分布に現れるブラッグエッジ情報から鉛ビスマス結晶構造の変化を明らかにすることを目的とした。

2. パルス中性子イメージング：実験は J-PARC のエネルギー分析型中性子イメージング装置 RADEN において行った。検出器には 2 次元の TOF 情報の取得が可能な GEM 検出器を用いた。検出器の空間分解能は 0.8mm/pixel であり、128×128pixel の画像が得られる。サンプルおよび試験部は Fig.1 に示すように GEM 検出器の正面に設置した。

3. 凝固後の鉛ビスマス結晶構造の可視化：溶融 LBE の冷却後の結晶組織構造を調べるため、異なる冷却速度で凝固させた LBE に対して測定を行った。アルミ容器内に LBE を封入した後、電気加熱炉において 200°C 程度まで加熱溶融を行った。そして、一つは氷水の中に容器ごと挿入し、急速な冷却を行った。もう一つのサンプルは、加熱を停止した炉内に放置し、ゆっくりとした冷却を行った。

Fig.2 に本計測によって得られた LBE の中性子透過スペクトルを示す。本結果はサンプル領域の空間平均スペクトルである。図より複数のブラッグエッジを確認することができる。このエッジの変化によって結晶構造の評価が可能である。次に固体 LBE サンプルのイメージング結果を Fig.3 に示す。(a)(d) に示す全エネルギー領域の透過画像においては、徐冷、急冷それぞれの結果に大きな違いは見られなかった。

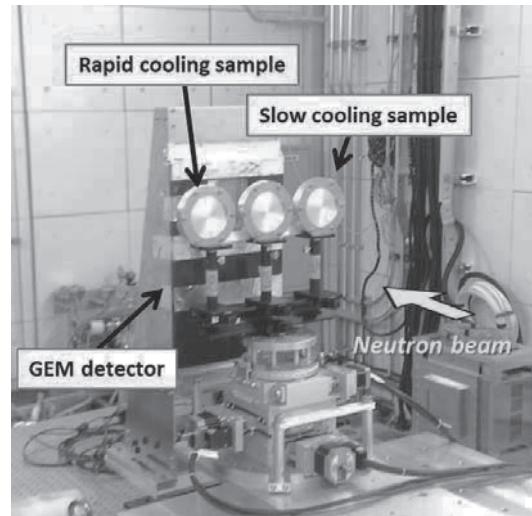


Fig. 1. Experimental arrangement in RADEN

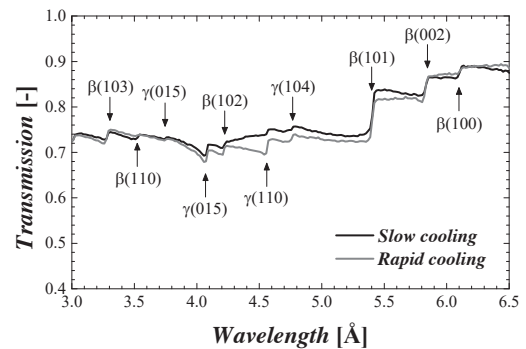


Fig. 2. Neutron transmission spectrum of solid LBE

一方で、特徴的なブラッグエッジ位置での透過率を画像化すると、(b)(c)(e)(f) が得られる。冷却速度の違いによって、ブラッグエッジの出現形態が変化し、構造の違いとして可視化することができる。本結果では、徐冷サンプルにおいて比較的大きな結晶構造が表れていることがわかる。

溶融状態から LBE を冷却すると、多数の結晶粒の核ができ、それぞれが成長し結晶粒を形成する。急冷サンプルでは、急速な温度低下により、凝固とともに原子の熱拡散運動が停止し、それまでに形成された粗大結晶粒が観測されることが考えられる。一方で、徐冷サンプルでは、凝固後も熱拡散運動により、再結晶を起こし、それにより同じような結晶方位を持つ粒が集合組織を形成していくことで、急冷サンプルに比べて大きな組織が観察されたと推測される。すなわち、徐冷サンプルは再結晶を経過することで、内部のエネルギー状態が安定的であるのに対して、急冷サンプルはエネルギーが蓄積された状態にあるため、凝固後も徐々に β 相から γ 相への再結晶を継続することが体積の膨張につながると考えられる。

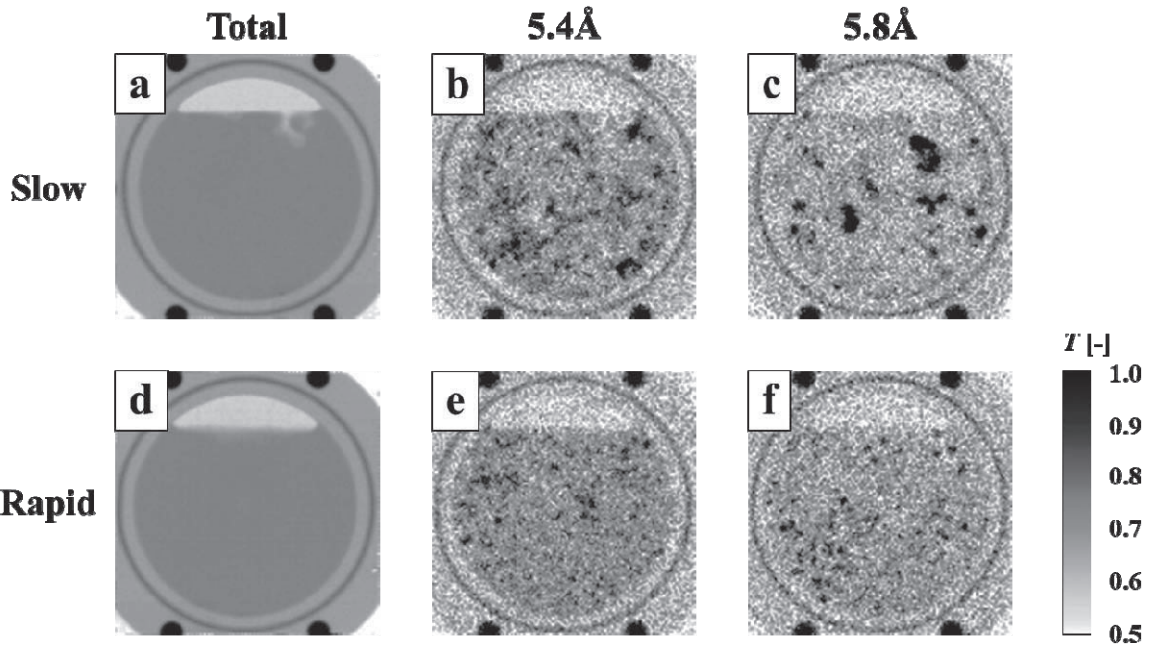


Fig. 3. Neutron radiographs and Bragg-edge images of solid samples solidified by different cooling process

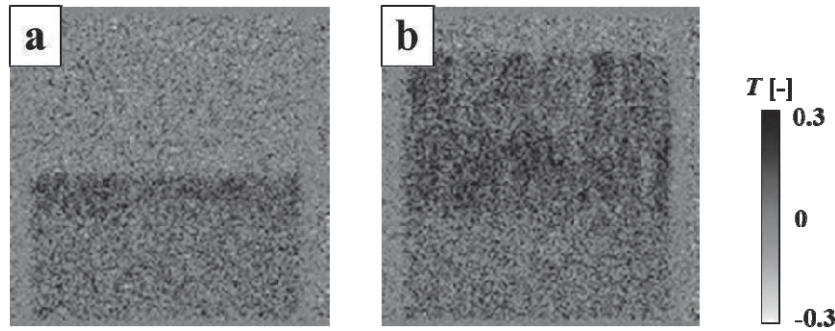


Fig. 4. Bragg edge images of LBE before and after the solidification

4. LBE 凝固過程の可視化：熔融 LBE の凝固過程を調べるため、SUS304 製矩形容器 (80x80x10mm) に LBE を封入し、上側からヒーターによる加熱、下側からヒートシンクを用いた冷却を行った。それにより、上下方向の一次元の凝固過程を模擬した。試験部および加熱部は断熱材で覆うことで熱損失を極力防いだ。室温条件から上部壁面を 220 度まで加熱し、その後冷却が終わるまでの一連の過程のイベントデータを GEM 検出器によって取得した。

Fig.4 は各点で得られた中性子透過スペクトルの 5.4Å 付近に現れるブラッグエッジのジャンプ幅をグレースケールで表した画像である。(a)においては上半分が熔融状態、下半分が固体であり、画像からも固液相のコントラストの違いが見て取れる。これは液体 LBE ではブラッグエッジが現れないためである。一方で、(b)は(a)の状態から徐々に冷却を行い、すべ

てが凝固した後の結果であり、上部領域において上下方向に筋が確認できる。これは LBE の凝固方向に結晶方位が揃った樹状結晶の集合組織 (デンドライト) が形成されたためであると考えられる。このように中性子透過スペクトルとその分布特性を調べることで LBE の結晶成長に関する知見を得ることができた。今後、より詳細な解析を進めることで、LBE の凝固過程や微細結晶構造の定量的な評価が可能になると考えられる。

参考文献

- [1] J. Zhang, *Adv. Eng. Mater.*, **16** (2014) 349-356.
- [2] H. Glasbrenner, et al., *J. Nucl. Mater.*, **343** (2005) 341-348.
- [3] O. Takada, et al., *J. Nucl. Mater.*, **398** (2010) 129-131.
- [4] H. Sato, et al., *Mater. Trans.*, **52-6** (2012) 1294-1302.

(N3) 混相界面運動の数値解析

(京大原子炉) 伊藤 啓

1. はじめに：原子炉などの大規模複雑システムにおいては、様々な流体や固体粒子などから成る多相多成分流れの存在が一般的である。例えば、BWRの炉心においては大小様々な多数の気泡を含む流れが観察され、また、シビアアクシデント発生時には炉心燃料や構造物が溶融して混合しながら流動する可能性がある。これらの現象を評価する上で鍵となるのは異成分間もしくは異相間の界面の運動であり、界面の複雑な動的変形挙動を予測することができれば現象の進展を正確に記述することができる。ただし、BWRの炉心内の気泡流れのように、実際の混相流においては大小様々な空間スケールの界面が混在しているため、その運動を予測することは困難である。従来、このような複雑な混相流現象に関しては、基礎実験や実規模試験を行うことにより計測可能な範囲（空間スケール、時間スケール）において界面運動のデータを取得し、その挙動をモデル化することが行われており、例えば、水-空気の二相流に関しては多くのデータが蓄積されている。しかし、昨今では、不透明な流体（液体ナトリウム等）中の界面運動や高放射線環境下における界面運動など、従来の計測手法の適用が難しい混相流現象の研究が盛んに行われており、従来手法に代わる計測法の確立が1つの大きな研究テーマとなっている。一方、近年の計算機性能の飛躍的向上と数値解析手法の進化によって、複雑な界面運動を正確に計算することが可能になってきている。実際、適切に構築された界面モデルを用いて計算を行う場合、気液二相流中の界面運動に関して、計算結果が（検証用）実験結果と非常に良く一致することが分かっている。すなわち、数値解析は混相流現象の評価手法として実験に並ぶ存在と成りつつあり、特に、計測することが困難な界面運動挙動に関しては、数値解析によって評価することが将来の方向性として認められてきている。ただし、現状の数値解析手法に関しても、計算モデルや計算コストなど多くの問題が存在しており、これらを解決するために様々な研究が実施されている。

本講演では、様々な混相流解析手法の中から、混相界面の時間・空間的な位置を陽に記述する界面追跡法に注目し、複雑な界面運動挙動を正確にモデル化するための研究^[1-5]について紹介する。また、構築したモデルの精度検証として実施した解析の結果や、実際の気液二相流現象に対する適用例を示す。

2. 数値解析手法：界面追跡法には、Volume-of-fluid法^[6]やLevel-set法^[7]、Front-tracking法^[8]などいくつかの手法が存在し、それぞれ長所・短所を有している。例えば、Volume-of-fluid法は体積（質量）保存性に優れ、Level-set法は界面曲率の計算精度に優れてい

る。本研究では、物理量の保存性を重視し、Volume-of-fluid法に基づく数値解析手法を志向する。Volume-of-fluid法では、各計算セル内において流体率（ある流体が占める体積割合）を定義し、以下の流体率輸送方程式を解くことで界面の位置を追跡する。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = 0 \quad (1)$$

ただし、 f は流体率、 \mathbf{v} は速度ベクトルである。式1を計算する方法として、純粋に数値的に計算する手法と界面の幾何学的な形状を考慮する手法が提案されており、一般的に後者の方が高い解析精度を与えることが分かっている。ここでは、各計算セル内において平面近似（再構築）した界面位置に基づいて流体率の輸送計算を行うPLIC（Piecewise linear interface calculation）法^[9]による計算を行う。

PLIC法による計算を行うとき、界面運動挙動の再現性は、各計算セル内における界面再構築の計算精度に依存する。すなわち、界面勾配の計算精度が界面運動挙動の再現性に大きな影響を与える。このため、本研究では、Height function（高さ関数）法^[10]の考え方にに基づき、次の手順で界面勾配を高精度に計算する：①界面が存在する計算セル（界面セル）において界面勾配の予測値を計算する；②予測値から決定した界面（中心）位置に基づいて高さ関数を定義する；③予測値の修正（気液各相の体積を保存するような界面の回転移動）を行う；④界面の回転に従って界面上の基準点（予測界面と回転後の界面の交差点）を決定する；⑤高さ関数（と基準点位置）に基づく最小二乗近似式（式2）を満たす界面の勾配を修正値とする。

$$\sum_k H^k = \left\{ \sum_k (\bar{c}^k - \bar{c}^0) \cdot \bar{t}_p \right\} \tan \theta \quad (2)$$

ただし、 H は高さ関数、 \bar{c}^k は基準点位置、 \bar{t}_p は予測界面に水平な単位ベクトル、 θ は予測界面からの回転角度、 k は各界面セル（ $k=0$ が計算対象セル）を表す。本計算法は、あらゆる直線界面の勾配を正しく計算できるため、一般に2次精度手法と呼ばれる手法に分類される。界面の大規模変形（気泡の分裂など）が生じるとき、表面張力の影響が大きくなるため、数値解析においては界面勾配に加えて界面曲率の計算精度が重要となる。本研究では、修正界面の基準点位置に基づいて界面形状を2次曲線で近似し、界面曲率を計算する手法を構築する。その際、気液各相の体積保存を考慮し、界面セルにおいて、再構築された直線（界面）と近似2次曲線がGauss積分の観点において同等となるという条件を用いる。すなわち、近似曲線を $y = ax^2 + bx + c$ とするとき、以下の式が満足される。

$$GL_0 = \frac{aL_0^3}{12} + cL_0 = 0 \quad (3)$$

ただし、 GL は Gauss 積分、 L は界面長さを表す。

更に、実際の混相流挙動の解析においては、界面の幾何学的形状の正確な模擬に加え、界面近傍における物理現象の適切なモデル化が重要となる。実際、物理的に不適切な計算モデルを用いた場合、界面近傍において非物理的な圧力分布や速度分布が発生することが分かっており、これは界面を隔てて存在する二相（二流体）の密度差が大きいほど顕著となる。本研究では、界面近傍における運動量輸送および圧力-表面張力バランスに注目し、それぞれに対して物理的に適切な計算モデルを構築しており、結果として、従来の手法において発生している非物理的挙動（偽流速など）が抑制されることを確認している。

また、原子炉などの大規模体系の解析を実施するためには、大容量メモリの利用および解析手法の高速化が必要不可欠なため、MPI を用いた並列化を行っている。その効率については、検証解析によって確認を行っている。

3. 検証解析：高精度界面勾配・曲率計算法の検証として、正弦波状界面を対象とし、格子解像度を变化させた計算を行った結果を Fig.1 に示す。界面勾配に関して、提案手法（HF）は 2 次の計算精度を与えており、従来手法（Parker-Youngs）と比較して大幅な精度向上が達成されている。同様に、界面曲率に関して、提案手法（HF+QF）が従来手法（CSF、RDF）より高精度な結果を与えることを確認している。また、円形界面の計算や Slotted-disk 回転問題、静止液中上昇気泡の解析においても、従来手法と比較して高精度な計算結果が得られることを確認している。特に、歪んだ格子系においても高い解析精度が得られること、非常に高い気液各相の体積保存性が得られること、気液の密度比が大きい場合でも界面近傍の速度場・圧力場がきちんと得られること、を明らかにしている。

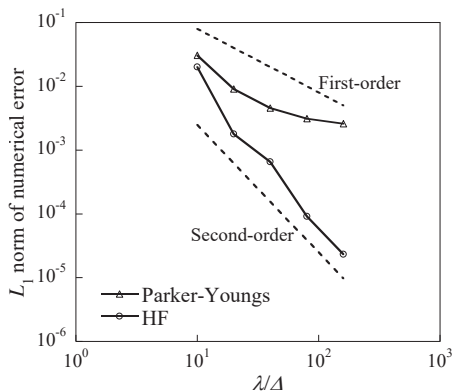


Fig. 1. Calculation result of interface normal: comparison of improved (HF) and conventional (Parker-Young) methods.

4. 混相流現象の解析例：実際の混相流現象への数値解析の適用性を確認するため、複雑な界面変形挙動を伴う気液二相流現象（ここでは、自由表面渦に

よるガス巻き込み現象、いわゆるバスタブ渦）を対象とした解析を行う。Fig.2 に、解析対象とする実験体系（円筒容器内においてガス巻き込み量を計測する実験^[11]）と解析格子を示す。ガス巻き込み量計測実験は、円筒容器と円筒容器外周部において接線方向に接続された流入スリット、円筒容器底部中央に接続された吸込み配管から構成される。円筒容器内では、スリットからの流入によって形成される旋回流と吸込み配管からの流出によって形成される下降流によってくぼみ渦（ガスコアを伴う渦）が形成され、くぼみ渦が十分に強くなった時点でガス巻き込み現象が発生する。流入流量および液位をパラメータとしてガス巻き込み挙動の観察及び巻き込み量の計測を行った結果、発生するガス巻き込み現象は、円筒容器底面（吸込み配管入口）よりも上でガスコア先端が千切れ、生じた気泡が吸込み配管へ巻き込まれることで生じる気泡状巻き込みと、ガスコアが円筒容器底部まで到達して吸込み配管内で渦を形成する渦状巻き込みの 2 形態であることが明らかになっている。Fig.3 に、流量 2.0L/min および 3.0L/min のケースにおけるガス巻き込み挙動（液面形状）を示す。実験結果と同様、解析結果においても流入流量の増加に伴ってガス巻き込み流量が増加する。特に、流量 2.0L/min の図に示す気泡状巻き込みが流量 3.0L/min の図に示す渦状巻き込みに遷移することにより、ガス巻き込み量は急激に増加する。流入流量とガス巻き込み流量の関係に関してプロットしたところ、各流入流量におけるガス巻き込み流量は解析結果と実験結果で概ね一致することが分かった。また、Topology 変化を伴う気泡挙動の発生条件に関しては未だ分かっていない点も多いが、Fig.4 に示す通り、詳細な数値解析によって、渦中心線にそって細長く変形して気液界面の先端において気泡の千切れが発生する挙動（界面の括れや Satellite 気泡の発生など）が評価されており、今後、数値解析に基づく界面運動学の発展が期待できる。

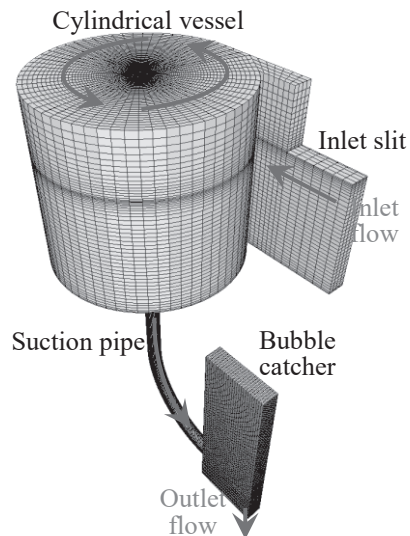


Fig. 2. Simulation mesh of experiment for gas entrainment rate measurement.

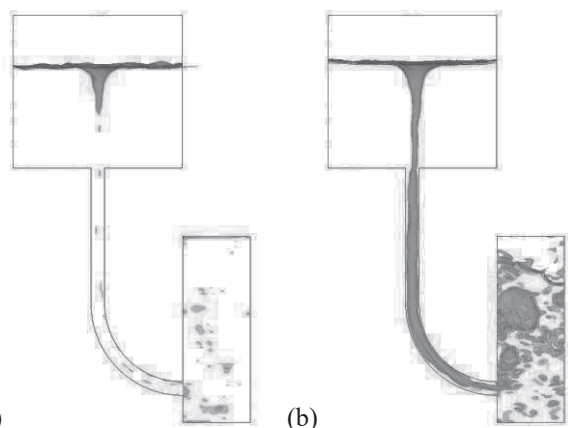


Fig. 3. Simulation result of two types of gas entrainment phenomena: (a) bubble-type entrainment and (b) vortex-type entrainment.

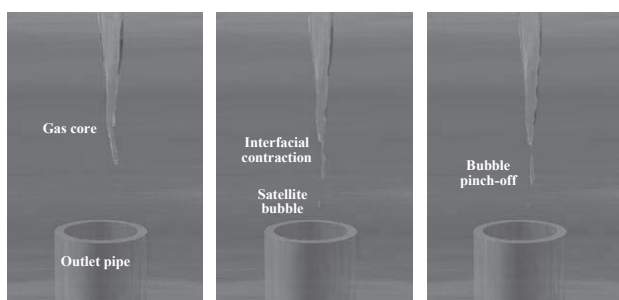


Fig. 4. Close-up of bubble pinch-off at gas core tip: interfacial contraction near gas core tip and cut-off of interface at contract position.

実規模（大規模）体系への解析適用性を確認するため、原子炉内ガス巻き込み現象を対象とした試験^[12]の数値解析を行う。対象としたのは、ナトリウム冷却高速炉の炉上部プレナムの気液界面部を 1/1.8 縮尺で模擬した部分モデル水試験であり、流出配管（Hot leg）を中心とし 2 本の流入配管（Cold leg）を含む 1/4 領域がモデル化されている。試験においては、流入した水が Hot leg 配管後流において複雑な渦流れを形成し、それらが吸込み（下向き）流れと干渉することによってガス巻き込みが発生し、気泡が液面に連行される。Fig.5 に、Hot leg 近傍で発生したガス巻き込み挙動（巻込まれた気泡の 0.5 秒毎の軌跡）を示す。Hot leg 近傍の界面から巻込まれた気泡は、吸込み流れによって下方に移流された後、Hot leg を回り込む流れにより Hot leg 下流に輸送され、最終的に間隙に吸い込まれる。この現象に加え、Hot leg の上流においてもガス巻き込みが生じており、ガス巻き込み発生個所について実験と解析は概ね一致している。本結果から、実規模の混相流現象に関しても、数値解析によって十分に評価できると考えられる。なお、

本解析は比較的規模が大きいため、MPI による並列化（96 並列）を用いている。その際、並列化効率は 76%程度と高い値を示している。

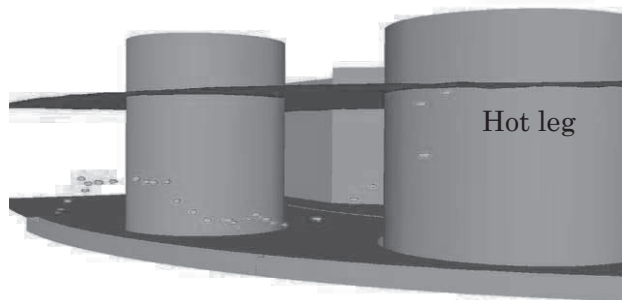


Fig. 5. Simulation result of gas entrainment and entrained bubble trajectory in large-scale reactor model experiment.

5. おわりに：混相流現象における複雑な界面運動を評価するため、界面追跡法に基づく高精度数値解析手法の研究を行っている。本報告では、解析精度向上の鍵となる界面幾何形状の高精度計算手法の開発と検証について述べ、また、実際の混相流現象の例としてガス巻き込み現象を対象とした数値解析を行った結果を示した。界面運動の数値解析手法は既に実験の代替として利用可能なレベルに達しつつあると考えられ、今後、更に様々な研究に適用されると予想する。

参考文献

- [1] K. Ito *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **46** (2009) 366-373..
- [2] K. Ito *et al.*, *J. Fluid Sci. Technol.*, **4** (2009) 711-722.
- [3] K. Ito *et al.*, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, **67** (2011) 1571-1589.
- [4] K. Ito *et al.*, *Comput. Fluids*, **88** (2013) 250-261.
- [5] K. Ito *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **273** (2014) 38-53.
- [6] W. Rider and D. B. Kothe, *J. Comput. Phys.* **141** (1998) 112-152.
- [7] M. Sussunan *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **114** (1994) 146-159.
- [8] G. Tryggvason *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **100** (1992) 25-37.
- [9] D. L. Youngs, *Numerical Methods for Fluid Dynamics* (Academic Press) (1982) 273-486.
- [10] P. A. Ferdowsi *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **227** (2008) 9293-9302.
- [11] Y. Koizumi *et al.*, *Proc. 19th Int. Conf. Nucl. Eng., Anaheim, California* (2012).
- [12] N. Kimura *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **45** (2008) 1053-1062.

(N4) 疎水性内包ミセルのキャラクタリゼーション

(京大原子炉) 守島 健

緒言

両親媒性の低分子や高分子が水溶液中で形成するミセルは、界面活性剤や添加剤の濃度に応じて物性を变化させる。このような特性を機能性材料へ応用させる際は溶液中ではどのような構造が形成されており、それがどのような物性を発現させているのかをつぶさに理解することが非常に重要である。しかしながら、環境に応じて敏感に構造を变化させるミセル系は、ある程度決まった構造をとる高分子やラテックスなどのコロイド系に比べると、その構造の詳細なキャラクタリゼーションがより複雑である。例えば、ナノキャリアやナノリアクターとしての応用が期待される疎水性物質内包ミセルは、ミセルの形成・崩壊、内包物や混合物とミセルとの相互作用などが複雑に関係し十分な構造解析が行われていない。

本研究では、低分子界面活性剤、及び両親媒性交互共重合体（高分子）が形成するミセルに疎水性物質が内包された系について、静的光散乱法と動的光散乱法、および小角 X 線散乱法（SAXS）を組み合わせたデータ解析手法により、詳細な構造解析を行った。

低分子界面活性剤が形成するミセル

ミセルの形成・崩壊は臨界ミセル濃度(CMC)近傍で起こるが、この濃度域ではミセル構造の主要な評価法である光散乱法に異常性が現れ、データ解析が困難になるということが古くから知られている^[1]。Zhu らによると、CMC 近傍では球状ミセル濃度が減少し、疎水性の包摂物が水層中に放出されて巨大コロイドを形成するために、光散乱強度が異常に増大する^[2]。さらに、疎水性物質を添加しない場合でも、極少量の疎水性不純物が残存すればこの異常散乱は発生するため、CMC 近傍でのミセルの構造の解析は困難であった。これに対し、以下に示すように静的光散乱と動的光散乱を組み合わせたデータ解析を行うことで、メインの成分であるミセルのキャラクタリゼーションを試みた。

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)および塩化ドデシルピリジニウム(DPC)を界面活性剤(質量濃度 c_R)として、1-ドデカノール(DOH)を疎水性物質(質量濃度 c_H)として用いた。これらの混合物の Borax 水溶液を作製し、全体濃度($c = c_R + c_H$)依存性について静的・動的散乱実験を行った。

動的散乱測定によって得られた緩和時間スペクトル $A(\tau)$ (Figure 1)では、高濃度で速い単峰性の緩和(Fast 成分)が観測されたが、中間の濃度域では遅い緩和が出現し二峰性となった(Fast & Slow 成分)。さらに低濃度の CMC 近傍($c \sim 3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$)では遅い緩和(Slow 成分)のみが観測された。一方、静的散乱の結果(Figure 2)では、CMC 近傍では散乱強度が非常

に強くなった。低濃度域での異常な散乱強度の増大は、巨大な会合体が形成していることを意味する。

$A(\tau)$ の積分強度比はそれぞれの成分からの散乱強度比を意味する。したがって積分強度比を静的散乱により測定された全散乱強度に重み付けすることにより、過剰レイリー比 R_θ を、Fast 成分($R_{\theta, \text{Fast}}$)と Slow 成分($R_{\theta, \text{Slow}}$)に分離した(Figure 3)。

Slow 成分の散乱強度は、散乱ベクトル依存性が非常に大きく、巨大会合体であることを意味する。これに対して球状粒子の散乱関数を用いてフィッティング解析を行った結果、Slow 成分は重量分率が 0.1% 未満であることがわかった。巨大会合体は、モル質量が非常に大きい散乱光への影響は大きい、Fast 成分の解析には無視できる程度しか存在しないことが確認された。

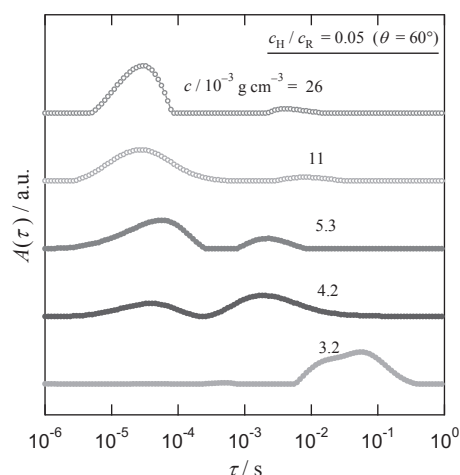


Fig. 1. $A(\tau)$ at scattering angle $\theta = 60^\circ$ for aqueous DPC-DOH / Borax solutions at $c_H/c_R = 0.05$.

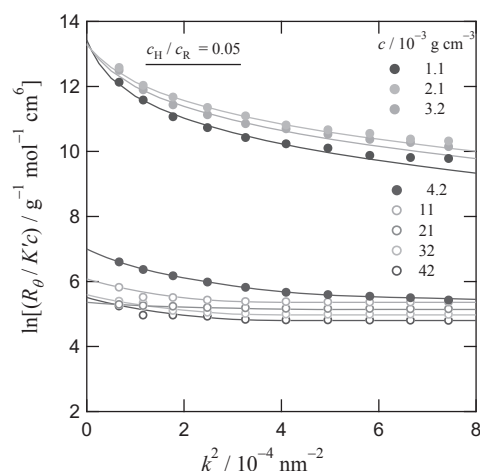


Fig. 2. Angular dependence of R_θ . ($c = c_R + c_H$)

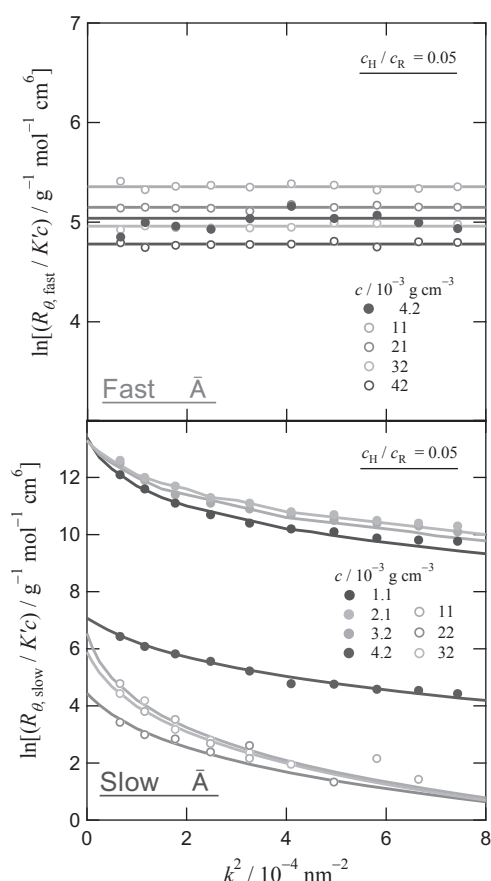


Fig. 3. Angular dependence of $R_{\theta,fast}$ and $R_{\theta,slow}$.

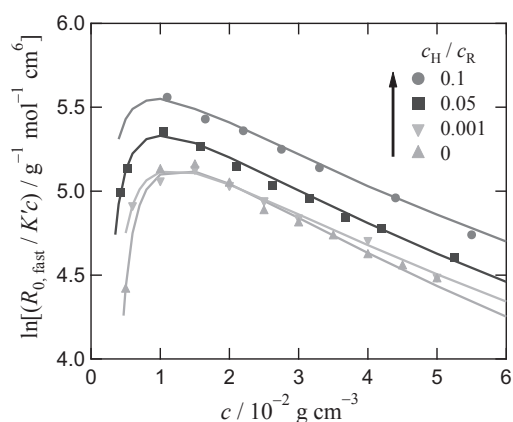


Fig. 4. Concentration dependence of $R_{0,fast}$.

一方、Fast 成分は角度依存性が無く、小さな粒子（球状ミセル）が存在していることを意味する。散乱強度の濃度依存性を Figure 4 に示す。界面活性剤の CMC 近傍で急激な散乱強度の変化が観測された。この濃度依存性は、界面活性剤の会合-解離平衡理論を用いることで説明することができる。つまり、CMC 近傍での疎水性物質内包ミセルの崩壊挙動が通常の球状ミセルと同様であることを示している。

極微量に存在する Slow 成分のため、全体の散乱強度としては異常な上昇を示すが、Fast 成分のみを抽出することで、重量率率的に主成分となる構造について議論することが可能になった。^[3]

両親媒性交互共重合体（高分子）が形成するミセル

両親媒性交互およびランダム交互共重合体は、水溶液中で花形ミセルを形成することが知られている（Figure 5）。花形ミセルは疎水性側鎖が会合したコアと、高分子主鎖のループ鎖から成り、その会合様式は低分子界面活性剤の形成する球状ミセルと類似で会合数分布が狭い。ただし、コアに取り込まれていない疎水基がループ鎖上にも存在し、疎水基の動径分布は球状ミセルよりも複雑である。このように局所構造が複雑な花形ミセル系に疎水性物質が取り込まれたときに形成される会合体の構造を、光散乱法と小角 X 線散乱法(SAXS)を用いて調査した。

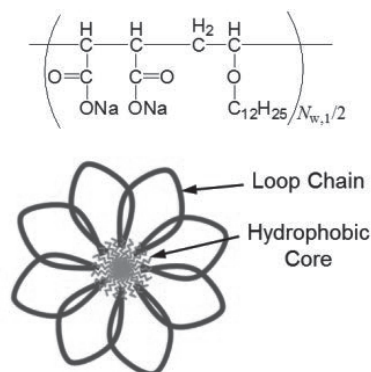


Fig. 5. Chemical structure of MAL/C12 and schematic diagram of flower micelle

マレイン酸ナトリウムとドデシルビニルエーテルの交互共重合体（MAL/C12、質量濃度 c_R ）を重合して用いた。疎水性物質には DOH（質量濃度 c_H ）を用いた。これらの混合物の Borax 水溶液を測定に用いた。本研究では、疎水性物質 DOH の混合比率依存性を調べた。

動的散乱測定により得られた散乱強度の自己相関関数の緩和時間スペクトル $A(\tau)$ は、低分子界面活性剤系（Figure 1）と同様に Fast および Slow モードの二峰性のスペクトルとなった。疎水性物質が不均一に二次会合したことによる巨大凝集体の影響であると考えられる。したがって前述の方法論を用いて、 $A(\tau)$ における Fast および Slow 成分の積分強度比から静的散乱の結果をそれぞれのモードに分割し、メイン成分である Fast 成分について解析を行った。

$A(\tau)$ における Fast モードピークよりの流体力学的半径 R_H を、散乱強度を成分分離して得られた Fast 成分の過剰レイリー比($R_{\theta,fast}$)のから Fast モードのモル質量 M_w をそれぞれ決定した。Figure 6 にはそれらの値の DOH 含量による変化を示した。DOH 含量が増えるに従って、Fast モードの R_H と M_w は共に増大した。DOH を含まない場合 ($c_H/c_R = 0$) では、 R_H と M_w の関係は単核花型フラワーミセルモデル^[4]から計算される値で説明できることがわかった。一方、DOH 含量を増やした場合は、単核花型フラワーミセルモデルでは説明できないことがわかる。

異なる混合比の水溶液に対する SAXS 測定の結果を Figure 7 に示す。測定したすべての DOH 含量において、 $k = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に急峻な極小が認められ、 c_H/c_R の増加とともにわずかに低 k 側に移動している。この極小は、ミセルが低電子密度の疎水性コアを有することを示している。DOH を添加していない溶液 ($c_H/c_R = 0$) に対する散乱関数は、疎水性コアとループ鎖からなる花形ミセルモデルから計算した散乱関数でフィットできた (Figure 7 中の Model 1)。しかしながら、DOH を含む系については、DOH が全て疎水性コアに含まれると仮定した単核花型ミセルモデルでは散乱曲線を再現できなかった。これは、前述の $R_H - M_w$ の関係においても単核花型ミセルモデルでは説明できなかった点と共通する。

そこで、花形ミセルの疎水性コアとループ鎖の間に、疎水性側鎖と高分子主鎖が入り混じった混在領域があり、そこに添加した DOH が存在すると仮定した。この混在領域での電子密度が動径距離に線形に依存するとし、かつ疎水性コアの数 n_c が DOH 含量とともに増加するとしてフラワーネックレスモデルから計算される散乱関数 (Figure 7 中の Model 2) および流体力学的半径 (Figure 6) は、どちらの実験結果もよく再現している。Figure 6 における実験と理論の比較から、 $c_H/c_R = 0.1$ と 0.2 でのミセルは 2 核のフラワーネックレス、 $c_H/c_R = 0.3$ でのミセルは 4 核のフラワーネックレスであると結論できる。

以上より、単位花型ミセルのコアあたりに含まれる MAL/C12 のモノマー単位数は c_H/c_R に依らないことがわかった。このことは、単位花型ミセルのコアを形成するには最適なモノマー単位数が存在することを示唆する。最適会合数の存在は、低分子界面活性剤が形成する球状ミセルと類似している。一方、MAL/C12 ミセルは低分子界面活性剤が形成するミセルよりも多くの DOH を可溶化した。MAL/C12 は、混在領域に DOH を内包することができるため可溶化量が多いと考えられる。混在領域に DOH を内包することができるため可溶化量が多いのだと考えられる。^[5]

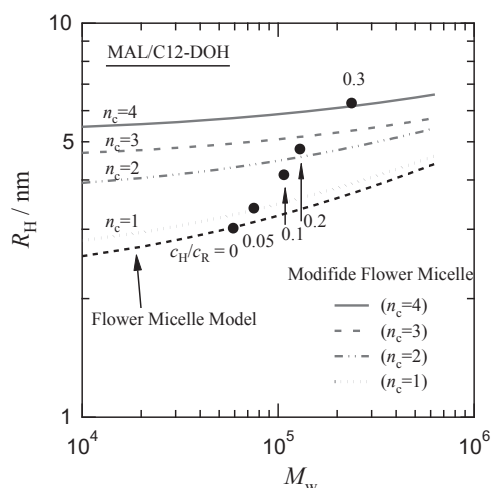


Fig. 6. Plots of $R_{H,fast}$ vs. M_w of micelles composed of MAL/C12-DOH mixtures.

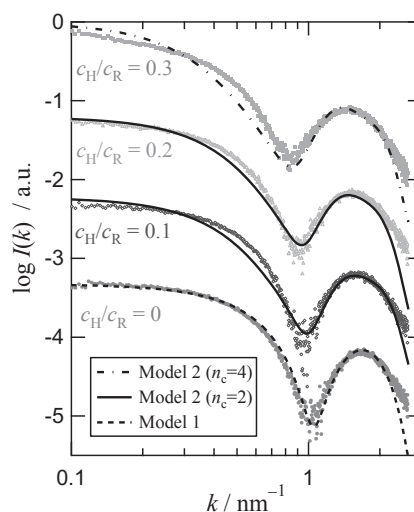


Fig. 7. SAXS profiles of micellar solutions having different c_H/c_R at $c_R = 1.0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

参考文献

- [1] Phillips, J.N.; Mysels, K.J, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 325.
- [2] Zhu, Z.; Reed, W. F, *Langmuir.* **29** (2013) 10376.
- [3] Morishima, K.; Sato, T, *Langmuir.* **30** (2014) 11513.
- [4] Ueda, M.; Hashidzume, A.; Sato, T, *Macromolecules* **44** (2011) 2970.
- [5] Morishima, K.; Terao, K.; Sato, T, *Langmuir.* **32** (2016) 7875.

(PJ1) 中性子捕捉反応を利用した植物におけるホウ素動態の分析法の開発とその生理機能の解明

(京大原子炉、京大院・農¹、京都工繊大・工芸²) ○木野内忠稔、小林 優¹、北島佐紀人²

1. はじめに：なぜ植物におけるホウ素の動態を調べる必要があるのか。

ホウ素は植物の生命維持にとって欠くことのできない必須微量元素であることが知られている。土壌中のホウ素は水に溶けてホウ酸となるので、降水量の多い日本や東南アジアでは土壌中のホウ素が溶脱しやすく、様々な農作物で『ホウ素欠乏症』という成長障害が発生し、農作物の商品価値や生産性をきわめて低下させる(図1)。ホウ素を含む肥料を用いることで欠乏症は回避できるが、ホウ素を与え過ぎてしまうと、今度は枯死したり実がつかなくなる『過剰症』が発生してしまう。世界に目を向けてみると、実はこのホウ素過剰症による農業被害が非常に深刻である。と言うのも、降水量の少ない半乾燥地域においては土壌中のホウ素が濃縮してしまうため、結果としてホウ素過剰症が発症しやすいからである。例えば、乾燥に強い作物であるオオムギでさえもその生産量は低くなり、その原因は単純に水分不足であると言うよりも、ホウ素過剰による毒性の寄与が大きい。したがって、ホウ素欠乏症・過剰症に対する科学的根拠に基づいた抜本的な対策が期待されているが、他の微量元素に比べるとホウ素の生理機能についての情報は非常に乏しく、有効な打開策は見出されていない。そこで、ホウ素の生理機能を分子レベルで明らかにする試みが続けられてきた。その結果、小林らはホウ素の一部は細胞壁に局在すること、その中のペクチンと呼ばれる多糖類を架橋しゲル化することを発見し、細胞壁全体の強度を著しく高めていることを明らかにした^[1,2]。しかしながら、細胞壁でペクチンの架橋に用いられるホウ素量は、根から吸収された全ホウ素量の半分以下であり、それ以外のホウ素の動態や生理機能については不明な

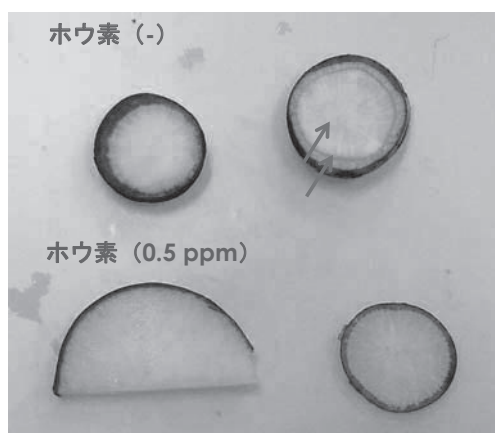


図1：水耕栽培により人為的にホウ素欠乏症を引き起こしたハツカダイコンの横断面(上段2つ)。中心部と外周に色素の沈着が観察できる(矢印)

ままであった。なぜなら、ホウ素には実用的な放射性同位体が存在しないため、『生長のどの段階で、どの組織にどれだけのホウ素が分布しているのか』、という時間的・空間的な多次元的情報を得るためのトレーサー実験ができなかったからである。単に植物試料中のホウ素量を分析するだけなら、ICP-MS/AESやNMRによる¹¹Bスペクトル分析で定量可能である。しかし、これらの方法では、相当量の試料を機械的に破壊しないと測定できないことから、肝心のホウ素分布に関する多次元的な情報が失われてしまう。言い換えると、仮にそのような情報が得られれば、ホウ素の生理機能に関する包括的な理解が進み、農作物を安定的に供給することが期待できる。そこで我々は、ホウ素中性子捕捉(Boron Neutron Capture: BNC)反応を利用して、植物組織内におけるホウ素の局在を精細に可視化し、ホウ素の栄養診断法の開発に取り組むことにした。

2. 実験：植物組織内のホウ素を高解像度で直接的に定量化するために、BNC反応によって¹⁰Bから α 線を得られることを利用し、核反応荷電粒子の計測に用いられているプラスチック製の飛跡検出器CR-39で α 線を損傷痕(エッチピット)として定量できることを組み合わせ、検出方法の確立に取り組んだ。具体的には、植物組織の超薄切片(厚さ $\sim 10 \mu\text{m}$)やタバコ培養細胞BY-2をCR-39に積層し、京大炉・黒鉛設備圧気輸送管で中性子照射を行った。試料調製では、分析法が未整備の水溶性ホウ素を組織から検出することを念頭に置いて、組織の浸透圧の保持に注意を払いつつ、グルタルアルデヒドによる化学固定を行った。

3. 結果：本法の検証と最適化のために、ハツカダイコンを用いて実験を行った(図2)。培養液には一般試薬としてのホウ酸をホウ素として0.5 ppm加えて栽培し、実験方法で説明したように、試料からの水溶性ホウ素の溶脱を防ぎつつBNC反応を行った。

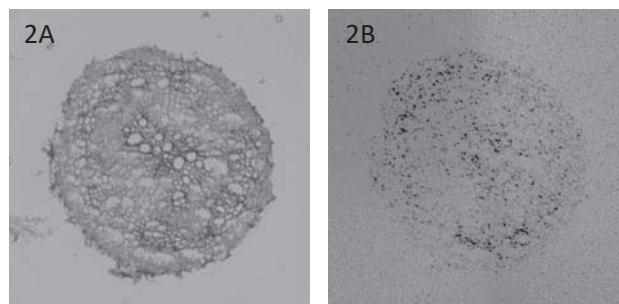


図2 ハツカダイコンの根におけるホウ素の分布

その結果、ハツカダイコン根組織（直径約 2 mm）の二次元的な明視野像（図 2A）と共に、ホウ素の痕跡を示すオートラジオグラフ（図 2B）が得られた。仮に、試料調製の際に水溶性ホウ素が溶脱してしまっているのなら、得られるオートラジオグラフは、ペクチンにおける結合性ホウ素しか検出できずに、明視野像と同じような画像しか得られなかったであろう。ところが、実際に得られた画像（図 2B）では、エッチピットの分布に明確な差が存在しており、これは、本法によってペクチン以外に局在するホウ素＝水溶性ホウ素が検出できることを強く示唆する結果であった。さらに興味深かったことは、ホウ素が多く局在する部位が、図 1 で示すようにホウ素欠乏症が発症した際に色素が蓄積する部位（外縁部と中心部）と非常に良く重なっていたことである。また、本法をタバコ培養細胞 BY-2 に応用してみたところ、ハツカダイコンと同様にホウ素の分布を確認することができた（図 3）。BY-2 細胞の周囲や分裂したばかりの細胞とその親細胞の境界に比較的多くのエッチピットが見られたが、全体的に検出できたエッチピット数が少なかったことから、細胞レベルのミクロな分析には検出感度の最適化などの実験法の改良が必要であると考えられた。

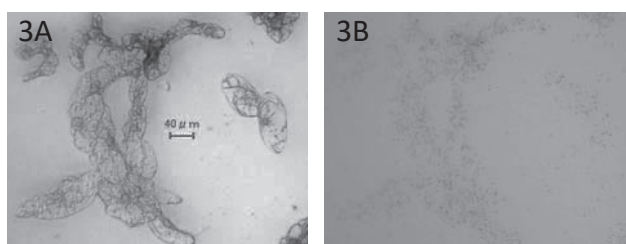


図 3 タバコ培養細胞 BY-2 におけるホウ素の分布
A：明視野像、B：オートラジオグラフ

4. 考察: 植物組織におけるホウ素の分析法として、水溶性ホウ素も含めた空間的な分布の検出も可能な方法を確立した。水溶性ホウ素の動態やホウ酸によるペクチンの架橋形成過程が明らかになれば、ホウ素の栄養生理や細胞壁機能を理解する基礎科学の観点から有意義であるのみならず、細胞壁ペクチンの量的・質的変化を通じて遺伝子組み換え技術に頼らないストレス耐性作物の作出にもつながる。また、シロアリに対する防虫化や防腐化、難燃化のために、木材にホウ酸水を注入する方法が実用化されているが、本法によって注入ホウ酸の空間的・時間的分布について明らかにすることによって、環境を保全しつつ耐用年数の長い木材・建材の開発や、歴史的木造建造物の保存処置など、公益性の高い事業への貢献が期待できる。

今後は、できるだけ多くの植物・農作物を集めて、

本法の有効性を検証し、得られた画像をデータベース化し、関連分野・産業界に提供できるように整備したいと考えている。

参考文献

- [1] M. Kobayashi *et al.*, *Plant Physiol.*, **110** (1996) 1017–1020.
- [2] M. Kobayashi *et al.*, *Plant Physiol.*, **119** (1999) 199–203

(N5) IL-6 による放射線抵抗性獲得はγ線照射後のミトコンドリア由来酸化ストレスを抑制することにより引き起こされる

(京大原子炉、奈良医大・RI¹、大分大学院医²) ○玉利勇樹、菓子野元郎¹、森宜²

1. はじめに：がんは常に死因の上位に位置し、その克服は重要な課題である。癌の治療には、手術、放射線治療、薬物療法等があるが、特に放射線治療は機能・形態の温存に優れており、手術をするには体力が心配な高齢者などにも適応可能という利点がある。しかし、放射線治療の問題点の一つとして分割照射中ががんが放射線抵抗性を獲得するということが挙げられる。現状では、がんの放射線抵抗獲得により、がん細胞の根絶に至らない場合も少なくない。

IL-6 は免疫や炎症反応、抗アポトーシス作用を司る多機能的なサイトカインであり、抗アポトーシス作用やがんの悪性化などにも関与する^{[1][2][3]}。

さらに、IL-6 はバイスタンダー因子の一つである^[4]。放射線誘発バイスタンダー効果は非照射細胞が放射線を照射された細胞から放出されるバイスタンダー因子に晒されることによって様々な影響を受ける現象である。近年、放射線誘発バイスタンダー効果による現象として放射線抵抗性獲得が報告されている^[5]。

IL-6 が放射線抵抗性獲得に関与するということはすでに報告されているが^[6]、その詳細な機構解明はされていない。本研究の目的は IL-6 による放射線抵抗性獲得機構を明らかにすることである。

2. 実験：腫瘍細胞としてラット由来グリオーマ C6、非腫瘍細胞としてラット由来アストロサイト RNB を使用した。

IL-6 添加 6 時間前に血清なしの培地と交換し、IL-6 添加 24 時間後に γ 線を照射した。IL-6 の生成量を調べるために Bio-plex システムを用いて解析した。生存率を調べるためにコロニー形成法を行い、二重鎖切断量を調べるために 53BP1 蛍光免疫染色法を行った。

さらに、細胞内酸化度、ミトコンドリア内活性酸素量、ミトコンドリア膜電位、及びミトコンドリア膜透過性を評価するために蛍光プローブとして APF、Mitosox Red、JC-1、Calcein AM をそれぞれ使用し蛍光吸光度計により定量した。細胞内の代謝物解析については GC/MS メタボローム解析を行った。

3. 結果：RNB では IL-6 の生成はごく僅かであったが、C6 では放射線照射により有意に IL-6 の生成が増加していることが分かった。(Fig.1)

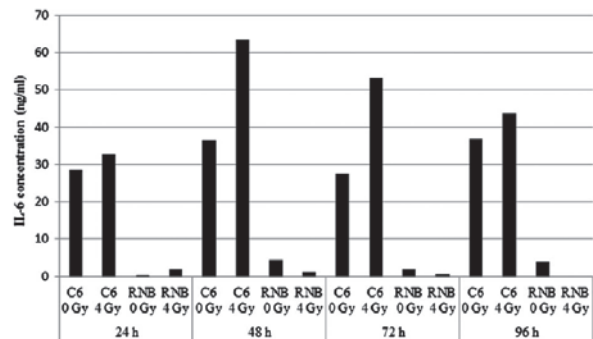


Fig. 1. Concentration of interleukin (IL)-6 in the supernatant of rat glioma cell line (C6) cells. IL-6 levels in the supernatant at 24, 48, 72 and 96 h after 4 Gy irradiation were measured using the Bio-Plex system. Data are expressed as means of duplicate samples.

6Gy を照射した C6 の生存率は IL-6 添加によって増加したが、RNB の場合は増加しなかった。(Fig.2) さらに、照射 30 分後の C6 における 53BP1 フォーカス数は IL-6 添加により減少した。(Fig.3)

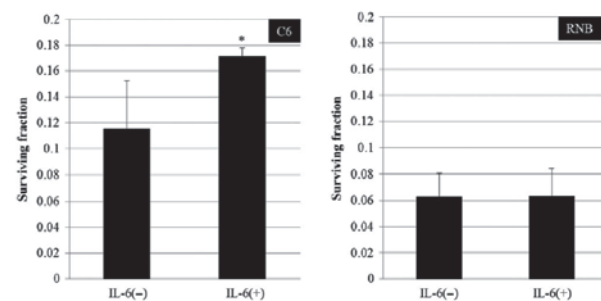


Fig. 2. Surviving fraction of cells after 6 Gy irradiation. Left and Right graphs show the results for rat glioma cell line (C6) and non-tumor rat astrocyte cell line (RNB) cells, respectively. Data are expressed as the mean of three independent experiments. Significant differences were observed in C6 cells between interleukin (IL)-6 (-) and IL-6 (+) conditions (*). Error bars indicate standard deviations.

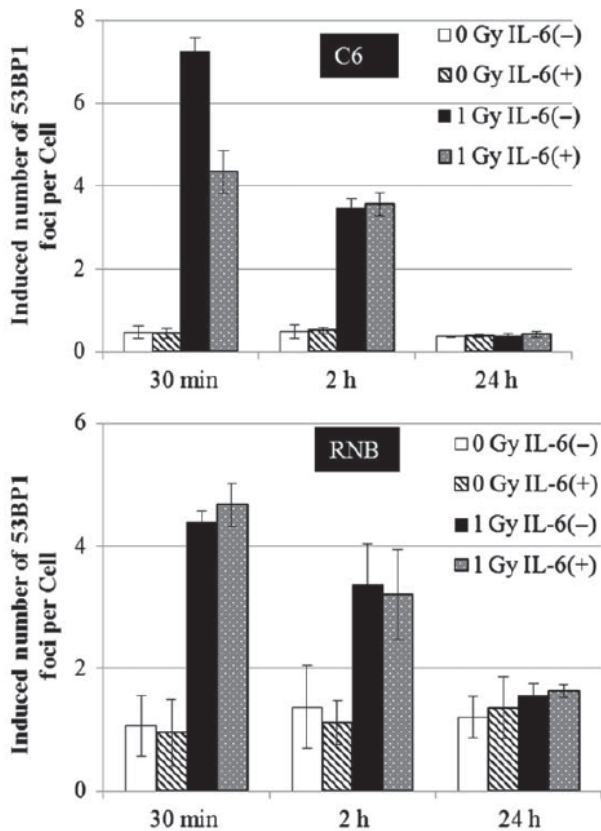


Fig. 3. 53BP1 foci of rat glioma cell line (C6) and non-tumor rat astrocyte cell line (RNB) by immunofluorescence staining. Average number of 53BP1 foci in the nucleus at 30 min, 2 h and 24 h after 1 Gy irradiation. Upper and lower graphs show the results for C6 and RNB cells, respectively. The average of 53BP1 foci per cell was obtained from counting 200 cells in each group. Data are expressed as the mean of three independent experiments. Significant differences were observed in C6 cells between interleukin (IL)-6 (-) and IL-6 (+) conditions (*). Error bars indicate standard deviations.

ここまでの実験で、IL-6による放射線抵抗性獲得はDNA修復の促進によるものではなく、DNA損傷の要因の抑制によるものである可能性が示唆された。そこで我々はDNA損傷の要因の一つである活性酸素種に着目した。C6の細胞内酸化度とミトコンドリア内活性酸素量はγ線照射により増加したが、IL-6添加により抑制された。RNBではγ線照射による細胞内酸化度の増加は見られたが、IL-6添加による抑制はみられなかった。RNBのミトコンドリア内活性酸素量はγ線照射でもIL-6添加でも変化はなかった。(Fig.4)

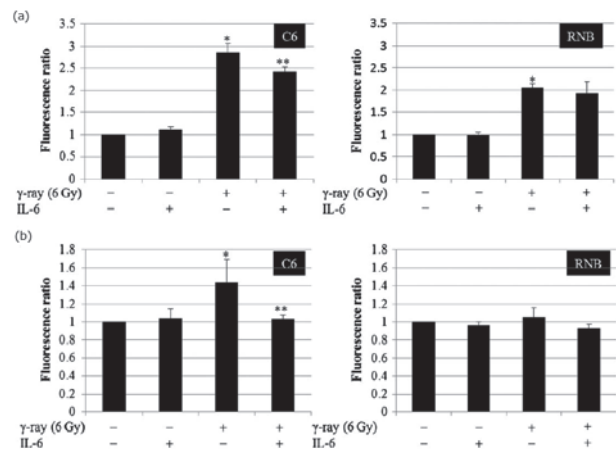


Fig. 4. Intracellular reactive oxygen species (ROS) level and mitochondrial ROS level. (b) Intracellular ROS levels of rat glioma cell line (C6) and non-tumor rat astrocyte cell line (RNB) cells were measured using a fluorescence spectrophotometer. Left and right graphs show the results for C6 and RNB cells, respectively. Intensity of 3'-(p-aminophenyl) fluorescein (APF) fluorescence was expressed as a relative value against that of cells without irradiation and interleukin (IL)-6 treatment (c) Mitochondrial ROS levels in C6 and RNB cells were measured using a fluorescence spectrophotometer. The intensity of Mitoxox Red fluorescence is expressed as a relative value compared with that of cells without irradiation and IL-6 treatment. Error bars indicate standard deviations.

C6 と RNB のミトコンドリア膜電位は IL-6 により抑制された。(Fig.5) C6 のミトコンドリア膜透過性は IL-6 添加によって抑制された。また、C6 では IL-6 処理によるピルビン酸、オレイン酸、ステアリン酸の減少が見られた。

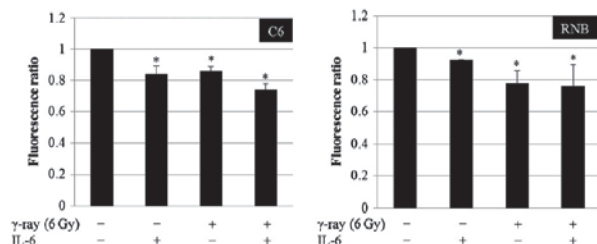


Fig. 5. Mitochondrial membrane potential of rat glioma cell line (C6) and non-tumor rat astrocyte cell line RNB cells. Left and right graphs show the results of C6 and RNB cells, respectively. Intensity of red fluorescence per green fluorescence of JC-1 is expressed as a relative value against that of cells without irradiation and interleukin (IL)-6 treatment. Data are expressed as the mean of three independent experiments. Significant differences were observed compared with control. Error bars indicate standard deviations.

本研究によりラットグリオーマである C6 では、IL-6 がミトコンドリア由来の活性酸素生成に影響を及ぼし、照射による酸化度の増加を抑制させることによって放射線抵抗性を獲得するということが示唆された。RNB では IL-6 はごく僅かしか生成されないが、IL-6 受容体は十分に存在し、ミトコンドリア膜電位の結果から RNB も IL-6 に対して反応していることが分かった。しかし、ミトコンドリア膜透過性は RNB において IL-6 添加による変化は見られず、C6 のみ IL-6 を添加することにより亢進することが分かった。

C6 では IL-6 処理によるピルビン酸、オレイン酸、ステアリン酸の減少が見られたことから、IL-6 処理による解糖系の抑制がピルビン酸の低下を引き起こし、ミトコンドリア機能を低下させた可能性が示唆される。

参考文献

- [1] Kopf M, Baumann H, Freer G *et al.* Impaired immune and acute-phase responses in interleukin-6-deficient mice. *Nature* **368** (1994) 339–42.
- [2] Liu Y, Li PK, Li C *et al.* Inhibition of STAT3 signaling blocks the anti-apoptotic activity of IL-6 in human liver cancer cells. *J. Biol. Chem.* **285** (2010) 27429–39.
- [3] Liu Q, Li G, Li R *et al.* IL-6 promotion of glioblastoma cell invasion and angiogenesis in U251 and T98G cell lines. *J. Neurooncol.* **100** (2010) 165–76.
- [4] Pasi F, Facoetti A, Nano R. IL-8 and IL-6 bystander signalling in human glioblastoma cells exposed to gamma radiation. *Anticancer Res.* **30** (2010)2769–72.
- [5] Shao C, Stewart V, Folkard M *et al.* Nitric oxide-mediated signaling in the bystander response of individually targeted gliomacells. *Cancer Res.* **63** (2003) 8437–42.
- [6] Dubost JJ, Rolhion C, Tchirkov A *et al.* Interleukin-6-producing cells in a human glioblastoma cell line are not affected by ionizing radiation. *J Neurooncol* **56** (2002) 29–34

(S2) 走りっぱなしの40年間

—強震動予測研究との出会いもあって—

(京大原子炉) 釜江克宏

1. はじめに

昭和53年、建築学(構造学)の大学院(修士)を出て、特に将来のことも考えずに原子炉実験所にお世話になることになりました。それから今日まで、実験所にとっても小生にとっても波瀾万丈の40年間でした。その間、2号炉計画への参画(後に撤回)、研究職への移動、地震学を背景とした工学的な研究、いくつかの施設の設計・建設、KURの耐震バックチェック、KURやKUCAの新規制基準対応など、自己の専門を背景に、安全管理に最大限の力と時間を注いできました。特に教授になってからの2005年(平成17年)以後は、2年間の副所長(安全管理担当)在任期間も含め、KURなどの耐震関係を含めた規制対応に明け暮れた日々でした。実験所の運営面で副所長としての役割が果たせなかったことを申し訳なく思っています。ただ、実験所にとってKURやKUCAの再稼働は最優先課題と思ひ、そのことに全力を注いだことに間違いはなかったと信じています。ある時は研究者(教育も含め)、ある時は技術者、2足のわらじを履いた40年間を時代を追って振り返りたいと思います。40年間を3ページにまとめるのは難しいので、主だったことや思い出深いことだけに絞ることにします。研究面については研究者としての第一歩目と飛躍へのきっかけとなった内容についてのみ紹介し、その他の詳細は割愛させていただきます。

2. 前半(1978年(昭和53年)~1995年(平成7年))

大学院修士課程を修了し、実験所にお世話になった当時は、高中性子束炉(実験所の2号炉と呼ばれていた)の安全審査が終盤をむかえていたころです。最終段階で地震時の詳細な地盤の支持力評価が要求され、地盤工学の教科書を読んだり有限要素法のプログラムを修正し、計算するなど結構アカデミックな仕事をさせていただいたことを覚えています。その傍ら、将来のためと思ひ、夜な夜な一級建築士の受験勉強をし、何とか資格を得ることができたのもこの頃です。その2号炉も申請を撤回し、その後、新型炉の計画も当時の岡本所長の下で種々の活動が開始されましたが、その間、自己の専門を生かす何かがないかと模索している中、所内で地震観測網の整備を行うことを指示されました。このきっかけは2号炉建設への社会からの反論の中には地震問題が現在と同じように存在したからです。京大名誉教授(実験所元教授)の木村逸郎先生の助言や多大な支援を受けての仕事でした。もちろん、地震観測自体も初めての経験で、予算も十分でなかったため、現在の南技術室長や山本技術職員を始め当時の技官の方に多大のご協力をいただき、観測点の設置やケー

ブルの敷設を行いました。観測自体は現在も新しいシステムによって継続しています。このことが幸いし、後で述べる新規制基準における基準地震動策定の際の重要なデータにもなりました。

観測を開始し、いくつかの地震記録が得られるようになったころ、前述の新型炉の計画の一環で京大防災研究所の先生方と意見交換をする機会がありました。当方も随行し、意見交換に加わりました。恩師でもある入倉孝次郎先生(元防災研所長、元京大副学長)との出会いでした。先生のご専門は強震動地震学(理学)で、この後も何度か出てくる強震動予測手法として現在も多用されている経験的グリーン関数法(EGF法)の生みの親です。実験所での観測データがあったことが幸いし、EGF法の適用を勧めていただきました。それからは毎日勉強でした。地震学を独学で身につける能力もなく、計算をしながら論文を読む毎日でした。EGF法の中身が理解できたのもずっと後になってからでした。ただ、このことが研究者への第一歩となりました。EGF法の詳細は割愛しますが、予測したい大地震の近傍などで観測された中・小地震記録を経験的グリーン関数として、地震の相似則や震源スペクトルのスケールリング則を使って重ね合わせる、いたってシンプルな方法です。図1は実験所での観測記録を使ったEGF法の適用結果です。1984年5月30日山崎断層近傍で発生した $M_j5.6$ の地震記録をその余震($M_j4.3$)記録から再現したものです。新型炉の計画も前に進まず、EGF法の工学的利活用を目指した研究やその高度化、地盤震動研究に時間を割くことができ、入倉先生との共同研究や論文執筆⁽¹⁾などを精力的に進めました。その結果、集大成としての学位(博士(工学))を母校である名古屋工業大学から授与されました。

1995年1月17日兵庫県南部地震($M_j7.3$)が発生しました。その日からまた忙しい日々が続きました。日本で初めて震源近傍の記録が得られたと言うことで、新しい研究が始まりました。この地震は原子炉の管理面(耐震安全性)でも大きなインパクトがあり、社会への地震に対する安全性の説明や規制から求められる安全性確認など、現在の新規制基準への対応レベル程でもありませんでしたが、作業量としては膨大なものでした。その時の経験も今回の新規制基準対応に生かされていると思っています。

3. 中盤: 1995年(平成7年)~2006年(平成18年)

1995年兵庫県南部地震は実験所にとっても耐震安全性を見直す大きな契機となったとともに、自己の研究も飛躍的に発展しました。他からは、「人の不

幸を糧にして・・・」と冗談交じりに言われたこともあります。地震動研究によって将来の地震で一人でも命を助けたいとの思いでした。ただ、最近の被害地震（例えば 2017 年熊本地震(Mj7.3)）でそう言ったことが達成できているのか、地震が起きるたびに半信半疑な思いが増します。前述したように 1995 年兵庫県南部地震では、震源近傍で記録が得られたこともあり、震源過程の研究に取り組みました。まずは EGF を使った震源のモデル化です。1980 年代には地震学の分野で観測記録の逆解析から震源の破壊過程を調べる方法（波形インバージョン解析）が提案され、現在も震源解析の主な手法として適用されています。その解析では 1 秒以上の長周期成分が使われ、工学的にはより周期の短い地震動生成に関わるモデルの構築が必要でした。こうした背景もあり、高帯域の地震動波形が扱える EGF 法を使ったフォワードモデリングを震源モデル構築の一つの手法として提案し、現在も波形インバージョン解析とともに震源過程を知る重要な役割を担っています。図 2 にその結果を示します。図は震源近傍観測点である神戸大学での本震記録を単純な 3 つのアスペリティ（最近では強震動生成域：SMGA と呼ばれます）を配置した断層モデルによって再現できることを示しています。このような単純なモデル化がその後の強震動予測のレシピにおける将来の地震の震源モデル構築に大きな影響を与えたと思っています。

一方、強震動予測手法の新たな展開として統計的波形合成法を提案しました。この方法はその後、統計的グリーン関数法と呼ばれ、予測手法として重要な役割を今も担っています。今考えて見るとネーミングが悪かったせいで先駆的な研究であったにも拘らず、統計的波形合成法が引用されないケースが多くなったことが残念です。30 年近く使われている方法で、ベストセラーと言っても過言ではない方法です。その後、広帯域強震動予測の高精度化を目指した、ハイブリッドグリーン関数法やハイブリッド法の提案へと進みました。現在、原子力発電所など、関係する施設の基準地震動の予測にはハイブリッド法が使われており、現状では最も高精度な予測手法として認知されています。

この間、研究者として以上のような研究課題に取り組むとともに、幸運にも 10 か月間（1997 年 3 月 25 日～1998 年 1 月 24 日）、文部省の在外研究員制度によってアメリカのカリフォルニア工科大学（カルテック）に留学させていただきました。ゆっくりと論文を書く時間をいただき、またいろんな刺激も受け、少しは成果のあった充実した時間でした。

管理面では准教授への昇任とともに、中央管理室の副室長として、トラブル対応なども含む、地元や規制対応を補助し、原災法による防災業務計画の立案や訓練シナリオの作成など、精力的に防災分野での仕事をしたのもこの時期です。また、内閣府の元原子力安全委員会による「発電用原子炉施設に関する

耐震設計審査指針」が改訂のための審議が行われたのもこの期間の後半で、改訂された指針では研究炉への適用も謳われ、その後の KUR の耐震バックチェックに繋がります。

4. 後半：2006 年（平成 18 年）～2017 年（平成 29 年）

この期間としては、2007 年の教授（安全原子力システム研究センター）への昇任、中央管理室長に就任したことから始まります。冒頭でも述べたように、この期間は管理一色でした。まず、2006 年に改定された耐震指針への適合性を判断する耐震バックチェックへの対応です。KUR にとって、本格的な耐震性評価は初めてであり、指針が原子力発電所を対象にしたもので、要求事項が非常に多く、安全性の説明に要するデータの量や質が高いものでした。まず最初にやったことは基盤岩（地下約 180m 程度）まで到達するボーリングと地震観測です。結構お金がかかり、当時京大本部で行われていた本学施設の耐震補強戦略会議（耐震補強を中心とした地震防災検討会：当時防災研究所所長：河田恵昭教授）にも朝早くから出席するなど、予算獲得に奔走しました。

2009 年 6 月、ボーリング調査結果などを使い、耐震指針に照らした安全性評価結果を中間報告書としてまとめ文科省に提出しました。その後、文科省における妥当性確認ワーキンググループによる審議、最終報告書の承認、2 次審査として原子力安全委員会での審査も合格したことで、全ての規制対応を終えました。当時では、原子力発電所も含め、2 次審査まで合格した原子力施設は国内で KUR だけだったと自負しています。ただ、今となっては何事もなかったに等しく、虚しさが今に残っていますが。

規制対応が終わり一息ついたとき、2011 年東北地方太平洋沖地震（M_w9.0）が発生しました。当日、原子力安全委員会の WG において、ある原子力発電所の耐震バックチェックの最終審査を無事終え、新幹線に乗り熱海駅手前あたりでしょうか？ 急ブレーキがかかり、テロップに東北地方で M8 クラス（初期には正確な規模が発表されなかった）の地震があったと。まず、津波は大丈夫かと心配になったことを覚えています。ただ、まさかその津波が原子力発電所を襲っているとは思ってもみませんでした。結果的に、超巨大な津波によって東京電力福島第一原子力発電所で全電源喪失、炉心損傷が起り、最悪の原子力災害が引き起こされてしまいました。この事故を受け、原子力規制委員会、その事務局としての原子力規制庁が発足し、新たな規則（世界で最も厳しいとされる新規制基準）が策定され、バックヒット制度によって原子炉の設置変更が求められました。

まず、新規制基準に基づいた申請書の作成（地盤、地震、津波、耐震設計や竜巻などの外部事象）から始まり、やっと 2014 年 9 月 30 日に KUR、KUCA とも申請することができました。その後、KUR については地震・津波とプラント関係の審査会合がそれぞれ

開始されました。KUR は基準上、耐震重要度の最も高いSクラスの施設・設備が存在することから、地震・津波の審査会合では原子力発電所とほぼ同じレベルで審査が行われました。当方以外に上林准教授、川辺助教（現大阪大学准教授）が担当しました。プラントの審査会合やヒアリングも含めると100回程度出席したことになります。資料作りには四苦八苦しましたが、審査会合は安全第一としながらも、規制側との議論（戦い）の場でもあり、地震工学と言う専門性から有意義な議論ができたと思っています。その後補正申請書（地震・津波やそれ以外の外部事象（竜巻や火山））を作成し、何度かの再補正の後、2016年9月21日に無事承認されました。耐震Sクラスが存在する研究炉としては初めての承認（合格）でした。申請からほぼ2年要したことになります。再稼働までにはまだまだハードルがあり、耐震評価や一部の工事のための設工認申請、工事、使用前検査と、変更申請が承認されてから1年近くも要してしまいました。これは私にとっては大きな反省材料です。

2017年8月29日、無事KURの全ての規制対応が終わり、ほぼ3年ぶりの運転が開始されました。KUCAについては一足先（2017年6月21日）に運転を再開しています。関係された全ての職員の方に敬意を表します。

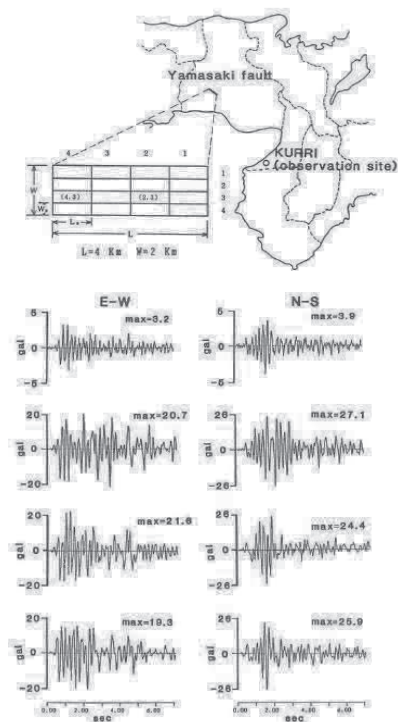


図1 1984年山崎断層近傍で発生した地震(Mj5.6)の観測記録(図中最下段)を4×4に分割した断層モデル(1メッシュが用いた余震のサイズに一致)によって波形合成した結果(図中最上段が余震記録、2段目、3段目が合成結果)で、2ケースの合成結果はモデルにある2箇所(2,3)に破壊開始点をそれぞれ設定した場合である。最下段が観測記録で、合成結果との比較で、3段目に示した破壊開始点を(2,3)とした場合が観測記録を良く説明できている。有限領域が破壊する現象である地震にとって、地震動生成やその特性にとって破壊開始点の設定位置は非常に重要である。(釜江・他, 1990)

5. おわりに

簡単に40年間を振り返りましたが、原子炉への思い入れがこれまでの活動の支えであったと思います。やっと自分の番が回ってきたのかと複雑な思いですが、今後とも研究の発展と安全・安心な原子炉であることを祈念し、また日々の管理と技術力アップに努めていただくことをお願いして閉じたいと思います。長い間ありがとうございました。

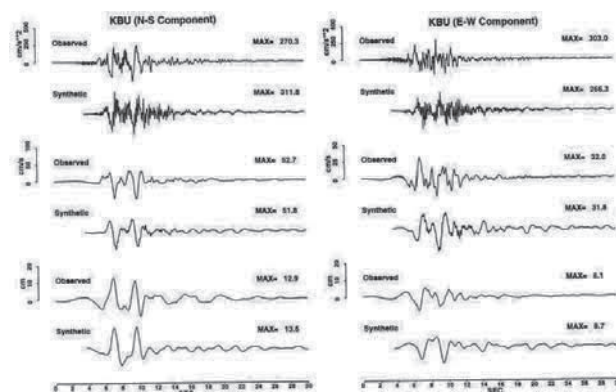
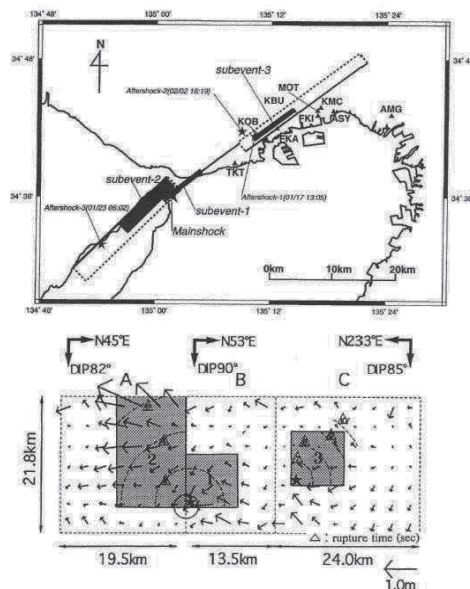


図2 1995年阪神・淡路大震災を引き起こした地震の3つのSMGAからなる単純な震源モデルと震源近傍(神戸大学)でのシミュレーション結果(kamae and Irikura, 1998)⁽²⁾ 上から加速度波形、速度波形、変位波形で、それぞれ上段が観測波形、下段が合成波形(水平2成分: N-S成分、E-W成分)。震源近傍地震動の特徴である非常にシンプルなパルス状の波形がうまく再現されている。このパルス波の生成は、断層面での破壊伝播による指向性効果によるもので、構造物の被害とも強く結びついたと言われている。

参考文献

- [1] 釜江克宏、入倉孝次郎、福知保長：特定サイトにおける強震動予測、日本建築学会構造系論文報告集、第409号、pp.11-25、1990。
- [2] Kamae,K. and K.Irikura: Source model of the 1995 Hyogo-ken Nanbu earthquake and simulation of near-source ground motion, Bull. Seism. Soc. Am.,Vol.88,No.2,pp.400-412,1998.

あ と が き

京都大学原子炉実験所では、毎年1月下旬頃に、学術講演会を開催しています。主に原子炉実験所における共同利用・共同研究成果の一部を、所員、所外の共同利用研究者はもちろん、一般の方々にお知らせすることが開催の趣旨です。第52回京都大学原子炉実験所学術講演会は、平成30年1月25日と26日の2日間にわたって開催されます。その内容は、

| | | |
|----|-----------------|-----|
| 1) | トピック講演 | 3件 |
| 2) | 新人講演 | 5件 |
| 3) | プロジェクト研究成果報告 | 1件 |
| 4) | 特別講演（定年退職教員による） | 2件 |
| 5) | ポスター講演 | 39件 |

です。この報文集が、原子炉実験所における研究活動の記録とともに、広報の一助となれば幸いです。

平成30年1月

学術公開チーム

茶竹俊行（チーム長）、田中浩基（副チーム長）、芝原雄司、徐 虬、八島 浩、北村康則、齋藤真器名、近藤夏子、藤原靖幸、井本明花、中山千代子、鈴木倫代、横田香織

KUR REPORT OF
KYOTO UNIVERSITY RESEARCH
REACTOR INSTITUTE

発行所 京都大学原子炉実験所

発行日 平成 29 年 12 月

住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

TEL (072) 451- 2300