

ISSN 1342-0852
KURRI - KR - 193

京都大学原子炉実験所
「第 48 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 48th KURRI Scientific Meeting

開催日：平成 26 年 1 月 30、31 日
(January 30 & 31, 2014)

編集：学術広報室講演会チーム
Team for Holding Scientific Meetings, the Office of Academic Public Relations

京都大学原子炉実験所

Research Reactor Institute, Kyoto University

はじめに

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のが開催の趣旨です。第48回京都大学原子炉実験所学術講演会は、平成26年1月30日と31日の2日間にわたって開催されます。その内容は、

1)	トピックス講演	4件
2)	新人研究者による講演	3件
3)	プロジェクト研究成果報告	4件
4)	特別講演（定年退職教員による）	0件
5)	ポスター講演	35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。なお、前年度から、報文集をKURレポートとして出版していますが、今年度から、学術広報室講演会チームが講演会の開催とともに編集を担当することになりました。

平成26年1月

学術広報室講演会チーム 茶竹俊行、高橋佳之、中村秀仁、佐野忠史、
八木貴宏、伊藤大介、田野恵三、檜林正流、丸山直矢、
金山雅哉、飯島祐一、林 優作
メディア室 横田香織

Preface

Kyoto University Research Reactor Institute (KURRI) has held a scientific meeting about late January every year. The purpose of the meeting is to inform the public as well as researchers in and outside the institute mainly of a part of the results of joint usage and collaborative researches performed in the institute. The 48th KURRI Scientific Meeting will be held for two days on January 30 and 31 in 2014. The contents of the meeting are as follows:

1)	Topic lectures	4
2)	New comer lectures	3
3)	Presentations of the results of the project researches terminating this fiscal year	4
4)	Special lectures given by retiring faculty members	0
5)	Poster presentations	35

The numbers in the right column are those of the presentations.

We hope that this proceedings will contribute to keep records of and let the public know of research activities in the institute. From the last issue, the proceedings have been published as a KUR series, and from this one, the Team of Holding Scientific Meetings, the Office of Academic Public Relations is in charge of editing as well as of holding the meeting.

January, 2014

Team for Holding Scientific Meetings, the Office of Academic Public Relations

Toshiyuki Chatake, Yoshiyuki Takahashi, Hidehito Nakamura, Tadafumi Sano, Takahiro Yagi, Daisuke Ito, Keizo Tano, Masaru Narabayashi, Naoya Maruyama, Masaya Kanayama, Yuuichi Iijima, Yuusaku Hayashi

Support Office on Academic Information

Kaori Yokota

目 次

1) f-元素の有効利用に関わる基礎及び応用研究.....	3
京大原子炉、京大院工 ¹ 、阪大院工 ² 、阪大院理 ³ 、電中研 ⁴ 、原子力機構 ⁵ 、東工大原子炉研 ⁶ 、 新潟大理 ⁷ 、同志社大理工 ⁸ 、岩手大工 ⁹ 、大産大人環 ¹⁰ 、京大地球熱学 ¹¹ 、東北大多元研 ¹² 山名 元、森山裕丈、藤井俊行、上原章寛、佐々木隆之 ¹ 、小林大志 ¹ 、宇田哲也 ¹ 、山中伸介 ² 、 篠原 厚 ³ 、坂村義治 ⁴ 、明珍宗孝 ⁵ 、中村詔司 ⁵ 、池田泰久 ⁶ 、松浦治明 ⁶ 、大鳥範和 ⁷ 、 後藤琢也 ⁸ 、関本英弘 ⁹ 、碓 隆太 ¹⁰ 、柴田知之 ¹¹ 、佐藤修彰 ¹²	
2) 軌道電子に影響を受ける半減期変化の系統的研究.....	15
京大原子炉 大槻勤	
3) 放射線や酸化的ストレスによるタンパク質中のアミノ酸残基の修飾が誘起する異常凝集 —その防御・修復機構に関する研究.....	21
京大原子炉、鈴鹿医療大 ¹ 、中部大 ² 、筑波大 ³ 、帝京大 ⁴ 、広島大 ⁵ 藤井紀子、杉山正明、木野内忠稔、齊藤毅、定金豊 ¹ 、大神信孝 ² 、島田秋彦 ³ 、藤井智彦 ⁴ 、 加治優一 ³ 、金本尚志 ⁵	
4) 多次元的な気液二相流挙動の可視化.....	31
京大原子炉、ETH Zurich ¹ 伊藤大介、齊藤泰司、Horst-Michael Prasser ¹	
5) ¹⁷⁴ Yb 放射光メスバウアー分光法の開発.....	37
京大原子炉、高輝度光科学研究センター ¹ 、原子力機構 ² 増田亮、黒葛真行、小林康浩、北尾真司、瀬戸誠、齋藤真器名、依田芳卓 ¹ 、三井隆也 ²	
6) 中性子放射化分析による漢方薬及び生薬中に含まれる重金属の分析.....	45
お茶大、京大原子炉 ¹ 古田悦子、石原祥子、奥村良 ¹ 、飯沼勇人 ¹	
7) 界面活性剤のナノ構造変化の KURSANS を用いた観測.....	50
九大院工、京大原子炉 ¹ 原一広、宮崎智博、大場洋次郎 ¹ 、佐藤信浩 ¹ 、杉山正明 ¹ 、日高芳樹、岡部弘高	
8) ガンマ線グラフト重合による PET の表面修飾.....	54
九大院工、京大原子炉 ¹ Nazia Rahman、佐藤信浩 ¹ 、大場洋次郎 ¹ 、杉山正明 ¹ 、日高芳樹、岡部弘高、原一広	
9) 中小型冷中性子ビーム利用施設のための指向性冷中性子源の検討.....	58
京大原子炉、京大工 ¹ 日野正裕、小田達郎 ¹ 、安部豊 ¹ 、川端祐司	

10) 鉄クロム合金の相変化に及ぼす中性子照射の影響	63
京大エネ理工研、京大原子炉 ¹ 笠田竜太、小西哲之、佐藤紘一 ¹ 、徐虬 ¹	
11) 包接化合物を利用した親水性高分子と金属塩とのコンポジットの作製 [IV]～「疑似溶媒」 としての高分子	64
京大原子炉 川口昭夫	
12) 共生に関与するサンゴ由来レクチンの結晶構造	67
京大原子炉、北里大海洋生命 ¹ 、北大院水産 ² 、東工大院理工 ³ 、横浜薬大 ⁴ 、京大院理 ⁵ 喜田昭子、神保充 ¹ 、酒井隆一 ² 、森本幸生、武内良太 ³ 、田中浩士 ³ 、高橋孝志 ⁴ 、三木邦夫 ⁵	
13) B-3 小型多目的中性子回折計の新設計画	71
京大原子炉、高エネ研 ¹ 、東北大金研 ² 、茨城大 ³ 、京大院工 ⁴ 森一広、吉野泰史、日野正裕、川端祐司、福永俊晴、武藤豪 ¹ 、佐藤節夫 ¹ 、平賀晴弘 ¹ 、 山口泰男 ² 、岩瀬謙二 ³ 、延壽寺啓悟 ⁴ 、富平昌吾 ⁴ 、古田幸三 ⁴	
14) 中性子放射化分析法を用いたマントル捕獲岩の化学組成に関する研究	77
京大院工、京大原子炉 ¹ 布村優太、関本俊 ¹ 、大槻勤 ¹	
15) 急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の Li イオン可動空間の予測	81
京大院工、京大原子炉 ¹ 、ロスアラモス国立研 ² 富平昌吾、森一広 ¹ 、福永俊晴 ¹ 、Joan Siewenie ²	
16) 燃料デブリ中 FP の海水混合系における挙動研究	86
京大工、東北大多元研 ¹ 竹野佑、佐々木隆之、桐島陽 ¹ 、佐藤修彰 ¹	
17) トリウム-フミン酸錯体の見かけの溶解度とゼータ電位	89
京大院工、京大原子炉 ¹ 松浦由佳、佐々木隆之、小林大志、藤井俊行 ¹ 、山名元 ¹ 、森山裕丈 ¹	
18) BNCT 治療計画システムから等線量画像を生成するソフトウェアの開発	93
京大院工、京大原子炉 ¹ 竹田尚弘、櫻井良憲 ¹ 、田中浩基 ¹	
19) 4 価 Zr 水酸化物固相状態および溶解度における温度影響	97
京大院工、京大原子炉 ¹ 小林大志、上村拓也、佐々木隆之、徐虬 ¹ 、上原章寛 ¹ 、藤井俊行 ¹ 、山名元 ¹ 、森山裕丈 ¹	

20) 放射化金属から溶出した炭素 14 の化学形態に関する研究	102
京大工、京大原子炉 ¹ 伊達海斗、高木郁二、秋吉優史、福谷哲 ¹ 、藤井俊行 ¹ 、上原章寛 ¹ 、奥村良 ¹ 、小林大志、 佐々木隆之	
21) 熔融 LiCl-KCl 共晶塩中における白金族元素の電気化学及び分光学研究	107
京大原子炉 刘晟初、上原章寛、藤井俊行、山名元	
22) 納豆由来水溶性ビタミン K ₂ の研究	109
京大原子炉、千科大 ¹ 、原子力機構 ² 茶竹俊行、柳澤泰任 ¹ 、松尾龍人 ² 、藤原悟 ² 、森本幸生	
23) 長崎市内試料の放射化分析～長崎原爆中性子放射化物による空間線量率評価のため～	113
広島大院工、京大原子炉 ¹ 、長崎大院環境 ² 白石浩太郎、田口優太、福谷哲 ¹ 、今中哲二 ¹ 、高辻俊宏 ² 、梶本剛、遠藤暁	
24) 気泡微細化沸騰に及ぼす伝熱面濡れ性の影響	116
京大院、京大原子炉 ¹ 長谷一毅、伊藤大介 ¹ 、齊藤泰司 ¹	
25) 管内沸騰流における多次元流動構造の計測	122
京大院エネ科、京大原子炉 ¹ 足立侑右、伊藤大介 ¹ 、齊藤泰司 ¹	
26) 鉛ビスマス二相乱流の詳細構造に関する研究	128
京大院、三菱電機(株) ¹ 、京大原子炉 ² 、INSS ³ 有吉玄、浅井勇吾 ¹ 、伊藤大介 ² 、齊藤泰司 ² 、三島嘉一郎 ³	
27) 中性子共鳴スピンエコー分光器の位相補正のための共鳴スピンフリップパーについての シミュレーション	134
京大工、京大原子炉 ¹ 小田達郎、日野正裕 ¹ 、川端祐司 ¹	
28) Na-P-S 系固体電解質におけるイオン伝導空間の解析	139
京大院工、京大原子炉 ¹ 中島広志、小野寺陽平 ¹ 、森一広 ¹ 、福永俊晴 ¹	
29) ⁶³ Cu(n, p) ⁶³ Ni のしきい値付近における励起関数の測定	145
京大工、京大原子炉 ¹ 吉田悠矢、高宮幸一 ¹ 、大槻勤 ¹	

30) 植物におけるホウ素の動態研究：ホウ素中性子捕獲反応を利用した α オートラジオグラフィーの応用	149
京大原子炉、京大農学研究科 ¹ 木野内忠稔、田中浩基、小野公二、小林優 ¹	
31) 強磁場下メスbauer分光による鉄系超伝導体母物質 FeTe の磁性	152
京大原子炉 北尾真司、黒葛真行、増田亮、小林康浩、瀬戸誠	
32) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験	157
高エネ研、岡山大 ¹ 、阪大理 ² 、華中大 ³ 、京大原子炉 ⁴ 吉田誠、中本建志、荻津透、菅野未知央、飯尾雅実、佐々木憲一、槇田康博、西口創、三原智、 吉村浩司 ¹ 、青木正治 ² 、板橋隆久 ² 、久野良孝 ² 、佐藤朗 ² 、秦斌 ³ 、栗山靖敏 ⁴ 、宮田清美 ⁴ 、 森義治 ⁴ 、佐藤紘一 ⁴ 、徐虬 ⁴ 、義家敏正 ⁴	
33) 中性子反射率法による親油性濃厚ポリマーブラシの構造解析	159
同大院理工 同大理工 ¹ 、京大化研 ² 、京大院工 ³ 、京大原子炉 ⁴ 花本直哉、山下直輝、荒木千尋 ¹ 、平山朋子 ¹ 、松岡敬 ¹ 、辻井敬亘 ² 、小田達郎 ³ 、日野正裕 ⁴	
34) クラウンエーテルによる同位体分離	165
大産大、東工大原子炉 ¹ 、京大原子炉 ² 裕隆太、伊藤彩、佐久間洋一 ¹ 、藤井俊行 ² 、福谷哲 ² 、芝原雄司 ²	
35) ZrCuAl バルク金属ガラスの構造緩和に及ぼす電子線照射効果	168
大阪府大工、東北大金研 ¹ 、京大原子炉 ² 石井康嗣、石山大志、小野寺直利、岩瀬彰宏、今野豊彦 ¹ 、横山嘉彦 ¹ 、佐藤紘一 ² 、徐虬 ² 、 堀史説	
36) γ線照射還元を用いた金属ナノ微粒子の合成	171
大阪府大工、京大原子炉 ¹ 永田光一郎、堀達朗、小林直暉、岩瀬彰宏、坂本雅昭 ¹ 、堀史説	
37) TIMS を用いた福島県環境試料中の Sr 同位体比分析	174
京大原子炉、京大地熱 ¹ 、北大 ² 、福島県 ³ 芝原雄司、窪田卓見、福谷哲、藤井俊行、芳川雅子 ¹ 、柴田知之 ¹ 、太田朋子 ² 、高宮幸一、 奥村良、水野哲 ³ 、山名元	
38) TIMS による福島県下で採取した環境試料の U 同位体比組成	180
京大原子炉、北大 ¹ 、福島県 ² 芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、太田朋子 ¹ 、高宮幸一、奥村良、水野哲 ² 、山名元	

39) 新規含ホウ素化合物の設計・合成と BNCT およびホウ素 NMR の試み	185
東京理大薬 ¹ 、東京理大がん基盤科学技術研究セ ² 、ブルカー・バイオスピ ³ 、 東京理大生命医科学研 ⁴ 、理研脳科学総合研究セ ⁵ 、京大原子炉 ⁶ 青木伸 ^{1,2} 、田中智博 ¹ 、荒木力太 ³ 、西浦由紀子 ¹ 、澤本泰宏 ¹ 、久松洋介 ^{1,2} 、鈴木利宙 ^{2,4} 、 堀江和峰 ⁴ 、西道隆臣 ⁵ 、小野公二 ⁶ 、櫻井良憲 ⁶ 、増永慎一郎 ⁶ 、近藤夏子 ⁶ 、福井真澄 ⁶ 、 安部良 ^{2,4}	
40) BNCT の免疫系への影響に関する基礎検討	187
東理大総研 ¹ 、東理大生命 ² 、東理大薬 ³ 、京大原子炉 ⁴ 堀江和峰 ¹ 、鈴木利宙 ² 、月本光俊 ³ 、森 夏樹 ³ 、西野圭祐 ³ 、櫻井良憲 ⁴ 、増永慎一郎 ⁴ 、 近藤夏子 ⁴ 、福井真澄 ⁴ 、小野公二 ⁴ 、青木伸 ³ 、安部良 ^{1,2}	
41) 子供を対象にした微量元素の接触曝露評価	195
京大原子炉 池上麻衣子	
42) 中性子イメージングの高度利用	201
京大原子炉、神戸大 ¹ 、東北大 ² 、関西大 ³ 、岩手大 ⁴ 、理研 ⁵ 、茨城大 ⁶ 、東京理科大 ⁷ 、 JAXA ⁸ 、JAEA ⁹ 川端祐司、齊藤泰司、伊藤大介、竹中信幸 ¹ 、塚田隆夫 ² 、梅川尚嗣 ³ 、松嶋卯月 ⁴ 、山形豊 ⁵ 、 沼尾達弥 ⁶ 、兼松学 ⁷ 、香川英史 ⁸ 、飯倉寛 ⁹	
43) ホウ素中性子捕捉療法のための加速器中性子源	209
京大原子炉 田中浩基、櫻井良憲、藤本望、鈴木実、増永慎一郎、木梨友子、渡邊翼、近藤夏子、檜林正流、 仲川洋介、丸橋晃、小野公二	
44) KURAMA の開発と展開	214
京大原子炉 谷垣実、高宮幸一、奥村良、佐藤信浩、小林康浩、吉野博史、吉永尚生、山名元	
45) 飯館村での放射能汚染調査と初期被曝量評価	220
京大原子炉、広大工学院 ¹ 、金沢星稜大 ² 、東北大医学 ³ 、國學院大 ⁴ 、 エコロジー・アーキスケーブ ⁵ 、オフィスブレン ⁶ 今中哲二、遠藤暁 ¹ 、沢野伸浩 ² 、林剛平 ³ 、菅井益郎 ⁴ 、小澤祥司 ⁵ 、市川克樹 ⁶	
46) 不安定原子核の理工学と物性応用研究	229
京大原子炉、名大 RIC ¹ 、名大院工 ² 、金沢大理工 ³ 、金沢大院自然 ⁴ 、九大院理 ⁵ 、 九大基幹教育院 ⁶ 、東大院総合 ⁷ 、京大院理 ⁸ 大久保嘉高、谷口秋洋、瀬戸誠、北尾真司、小林康浩、柴田理尋 ¹ 、小島康明 ¹ 、嶋洋佑 ² 、 佐藤涉 ³ 、小松田沙也加 ⁴ 、大場正昭 ⁵ 、横山拓史 ⁵ 、大橋弘範 ⁶ 、小島憲道 ⁷ 、北川宏 ⁸ 、 山本貴之 ⁸	

CONTENTS

1) Application Studies on Effective Use of f-Elements	3
Hajimu Yamana, Hirotake Moriyama, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Takayuki Sasaki, Taishi Kobayashi, Tetsuya Uda, Shinsuke Yamanaka, Atsushi Shinohara, Yoshiharu Sakamura, Munetake Myochin, Shoji Nakamura, Yasuhisa Ikeda, Haruaki Matsuura, Norikazu Ohtori, Takuya Goto, Hidehiro Sekimoto, Ryuta Hazama, Tomoyuki Shibata and Nobukai Sato	
2) Systematic study of variation of half-life affected by orbital electrons	15
Tsutomu Ohtsuki	
3) Gamma-ray and oxidative stress induce the abnormal aggregation of proteins; Study of analysis of the post-translational modifications and their protection mechanism	21
Noriko Fujii, Masaaki Sugiyama, Tadatoshi Kinouchi, Takeshi Saito, Yutaka Sadakane, Nobutaka Ohgami, Akihiko Shimada Norihiko Fujii, Yuichi Kaji and Hisashi Kanamoto	
4) Visualization of multidimensional gas-liquid two-phase flow behavior	31
Daisuke Ito, Yasushi Saito and Horst-Michael Prasser	
5) Development of synchrotron radiation based ^{174}Yb Mössbauer spectroscopy	37
Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao, Makoto Seto, Makina Saito, Yoshitaka Yoda, and Takaya Mitsui	
6) Neutron activation analysis of heavy metal elements in Chinese medicines and medical herbs	45
Etsuko Furuta, Sachiko Ishihara, Ryou Okumura and Yuuto Iinuma	
7) Surfactants' Nano-structural Observations by Utilizing KURSANS	50
Kazuhiro Hara, Tomohiro Miyazaki, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka and Hirotaka Okabe	
8) Surface Modification of PET by γ -Ray Grafting	54
Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Yojiro Oba, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hirotaka Okabe and Kazuhiro Hara	
9) A Numerical Study of Directional Cold Neutron Source for Small and Medium Scale Neutron Beam Facility	58
Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Yutaka Abe and Yuji Kawabata	
10) Effects of neutron irradiation on phase transition of Fe-Cr alloys	63
Ryuta Kasada, Satoshi Konishi, Koicho Sato and Qiu Xu	
11) Structure and Utilization of Polyiodide Coordinated within Hydrophilic Polymers for Metal Salts Composites. [IV]; Polymer Chains Behaving as "Pseudo Solvents" within Higher Order	64
Akio Kawaguchi	

12) Crystal structure of symbiosis-related lectin from octocoral	67
Akiko Kita, Mitsuru Jimbo, Ryuichi Sakai, Yukio Morimoto, Ryota Takeuchi, Hiroshi Tanaka, Takashi Takahashi and Kunio Miki	
13) Ground plane of compact multipurpose neutron diffractometer at B-3	71
Kazuhiro Mori, Hirofumi Yoshino, Masahiro Hino, Yuji Kawabata, Toshiharu Fukunaga, Suguru Muto, Setsuo Sato, Haruhiro Hiraka, Yasuo Yamaguchi, Kenji Iwase, Keigo Enjuji, Shogo Tomihira and Kozo Furuta	
14) Neutron Activation Analysis of Mantle Xenolith	77
Yuta Homura, Shun Sekimoto and Tsutomu Ohtsuki	
15) Visualization of lithium ion mobile space for liquid quenched ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$	81
Shogo Tomihira, Kazuhiro Mori, Toshiharu Fukunaga and Joan Siewenie	
16) Study on behavior of FP elements in fuel debris in aqueous system mixed with seawater	86
Yuu Takeno, Takayuki Sasaki, Akira Kirishima and Nobuaki Sato	
17) Interpretation of Apparent Thorium Solubility and Zeta Potential in the Presence of Humic Acid.....	89
Yuka Matsuura, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama	
18) Development of an imaging software for isodose curve from BNCT treatment planning system	93
Naohiro Takeda, Hiroki Tanaka and Yoshinori Sakurai	
19) The Effect of Temperature on the Solid Phase and Solubility of Zirconium Hydroxides	97
Taishi Kobayashi, Takuya Uemura, Takayuki Sasaki, Qiu Xu, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama	
20) Study on chemical state of carbon-14 leached out from activated metals	102
Kaito Date, Ikuji Takagi, Masafumi Akiyoshi, Satoshi Fukutani, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Ryo Okumura, Taishi Kobayashi and Takayuki Sasaki	
21) Electrochemical and spectroscopic study of platinum group metals in molten LiCl-KCl eutectic	107
Shengchu Liu, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii and Hajimu Yamana	
22) Structural study of water-soluble vitamin K ₂ from <i>Bacillus subtilis natto</i>	109
Toshiyuki Chatake, Yasuhide Yanagisawa, Tatsuhito Matsuo, Satoru Fujiwara and Yukio Morimoto	
23) Activation analysis for Nagasaki sample	
~in order to evaluate the air dose rate from activated materials by atomic bomb neutrons~	113
Kotaro Shiraishi, Yuta Taguti, Satoshi Fukutani, Tetsuji Imanaka, Toshihiro Takatsuji, Tsuyoshi Kajimoto, Kiyoshi Shizuma and Satoru Endo	

24) Effect of heat transfer surface wettability on microbubble emission boiling	116
Kazuki Hase, Daisuke Ito and Yasushi Saito	
25) Measurement of multi-dimensional flow structure for flow boiling in a tube	122
Yu Adachi , Daisuke Ito and Yasushi Saito	
26) Turbulent flow structure in a lead-bismuth two-phase flow	128
Gen Ariyoshi, Yugo Asai, Daisuke Ito, Yasushi Saito and Kaichiro Mishima	
27) Numerical simulation on spin phase in resonance spin flipper of neutron resonance spin echo instrument	134
Tatsuro Oda, Masahiro Hino and Yuji Kawabata	
28) Analysis of ion conduction pathway on Na-P-S solid electrolytes	139
Hiroshi Nakashima, Yohei Onodera, Kazuhiro Mori and Toshiharu Fukunaga	
29) Excitation function of $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ reaction around the threshold energy.....	145
Kouichi Takamiya, Yuya Yoshida and Tutomu Ohtuki	
30) Study of boron dynamics in plant using neutron capture radiography	149
Tadatoshi Kinouchi, Hiroki Tanaka, Koji Ono and Masaru Kobayashi	
31) Magnetism of Parent Compound of Fe-Based Superconductor, FeTe, Studied by Mössbauer Spectroscopy under High Magnetic Field	152
Shinji Kitao, Masayuki Kurokuzu, Ryo Masuda, Yasuhiro Kobayashi and Makoto Seto	
32) Neutron Irradiation Tests of Superconductor Stabilizer Materials at Low Temperature.....	157
Makoto Yoshida, Tatsushi Nakamoto, Toru Ogitsu, Michinaka Sugano, Masami Iio, Ken-ichi Sasaki, Yasuhiro Makida, Hajime Nishiguchi, Satoshi Mihara, Koji Yoshimura, Masaharu Aoki, Takahisa Itahashi, Yoshitaka Kuno, Akira Sato, Yasutoshi Kuriyama, Yoshiharu Mori, Koichi Sato and Qiu Xu	
33) Structural analysis of oil-compatible concentrated polymer brush by neutron reflectometry	159
Naoya Hanamoto, Chihiro Araki, Takashi Matsuoka, Tomoko Hirayama, Naoki Yamashita, Yoshinobu Tsujii, Tatsuro Oda and Masahiro Hino	
34) Isotope Separation by Crown-ether	165
Ryuta Hazama, Aya Ito, Yoichi Sakuma, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani and Yuji Shibahara	
35) Effects of thermal relaxation of $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ bulk glassy alloy before irradiation.....	168
Koji Ishii, Taishi Ishiyama, Naoto Onodera, Akihiro Iwase, Toyohiko Konno, Yoshihiko Yokoyama, Koichi Sato, Qiu Xu and Fuminobu Hori	
36) Synthesis of metal nanoparticles by gamma-ray irradiation reduction.....	171
Koichiro Nagata, Tatsuro Hori, Naoki Kobayashi, Akihiro Iwase, Masaaki Sakamoto and Fuminobu Hori	

37) Analysis of strontium isotope composition in environmental samples obtained in Fukushima Prefecture by TIMS	174
Yuji Shibahara, Takumi Kubota, Satoshi Fukutani, Toshiyuki Fujii, Masako Yoshikawa, Tomoyuki Shibata, Tomoko Ohta, Koichi Takamiya, Ryo Okumura, Satoshi Mizuno and Hajimu Yamana	
38) Analysis of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in environmental samples obtained in Fukushima Prefecture by TIMS	180
Yuji Shibahara, Takumi Kubota, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani, Tomoko Ohta, Koichi Takamiya, Ryo Okumura, Satoshi Mizuno and Hajimu Yamana	
39) Design and synthesis of new boron compounds and their application to BNCT and boron NMR.....	185
Shin Aoki, Tomohiro Tanaka, Rikita Araki, Yukiko Nishiura, Yasuhiro Sawamoto, Yosuke Hisamatsu, Toshihiro Suzuki, Kazutaka Horie, Takaomi Saido, Koji Ono, Yoshinori Sakurai, Shinichiro Masunaga, Natsuko Kondo, Masumi Fukui and Ryo Abe	
40) The effect of neutron-beam irradiation on immune induction.....	187
Kazutaka Horie, Toshihiro Suzuki, Mitsutoshi Tsukimoto, Natsuki Mori, Keisuke Nishino, Yoshinori Sakurai, Shinichiro Masunaga, Natsuko Kondo, Masumi Fukui, Koji Ono, Shin Aoki and Ryo Abe	
41) Evaluation of young children's exposure to trace elements through contact.....	195
Maiko Ikegami	
42) Developed Applications of Neutron Imaging in KUR	201
Yuji Kawabata, Yasushi Saito, Daisuke Ito, Nobuyuki Takenaka, Takao Tsukada, Hisashi Umekawa, Uzuki Matsushima, Yutaka Yamagata, Tatsuya Numao, Manabu Kanematsu, Hidefumi Kagawa and Hiroshi Iikura	
43) Accelerator based neutron source for boron neutron capture therapy.....	209
Hiroki Tanaka, Yoshinori Sakurai, Nozomi Fujimoto, Minoru Suzuki, Shin-ichiro Masunaga, Yuko Kinashi, Tubasa Watanabe, Natsuko Kondo, Masaru Narabayashi, Yosuke Nakagawa, Akira Maruhashi and Koji Ono	
44) Development of KURAMA.....	214
Minoru Tanigaki, Koichi Takamiya, Ryo Okumura, Nobuhiro Sato, Hirofumi Yoshino and Hajimu Yamana	
45) Dose Assessment of Residents in Iitate Village during the Initial Period after the Fukushima-1 NPP Accident	220
Tetsuji Imanaka, Satoru Endo, Nobuhiro Sawano, Gohei Hayashi, Masuro Sugai, Shoji Ozawa and Katsuki Ichikawa	
46) Unstable nuclei and their uses on condensed matter physics.....	229
Yoshitaka Ohkubo, Akihiro Taniguchi, Makoto Seto, Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Michihiro Shibata, Yasuaki Kojima, Yosuke Shima, Wataru Sato, Sayaka Komatsuda, Masaaki Ohba, Takushi Yokoyama, Hironori Ohashi, Norimichi Kojima, Hiroshi Kitagawa, and Takayuki Yamamoto	

プロジェクト研究成果講演

(PJ1) f-元素の有効利用に関わる基礎及び応用研究

(京大原子炉、京大院工¹、阪大院工²、阪大院理³、電中研⁴、原子力機構⁵、東工大原子炉研⁶、新潟大理⁷、同志社大理工⁸、岩手大工⁹、大産大人環¹⁰、京大地球熱学¹¹、東北大多元研¹²) ○山名 元、森山裕丈、藤井俊行、上原章寛、佐々木隆之¹、小林大志¹、宇田哲也¹、山中伸介²、篠原 厚³、坂村義治⁴、明珍宗孝⁵、中村詔司⁵、池田泰久⁶、松浦治明⁶、大鳥範和⁷、後藤琢也⁸、関本英弘⁹、碓 隆太¹⁰、柴田知之¹¹、佐藤修彰¹²

1. はじめに

原子力核燃料サイクルにおける、放射性廃棄物処理処分、分離回収、核種変換などに関連して、アクチニド核種管理研究の必然性はより一層高まっている。京都大学原子炉実験所ホットラボラトリーは、研究用原子炉にて照射した物質や、核燃料物質、放射性同位元素の各種試験、化学処理、放射能測定等を安全に取り扱う事ができ、アクチニドおよびTRU核種（特に、Pu, Am, Cm の多数の核種）を扱える大学としての貴重な研究拠点になっている。現在、国内において、①当実験所ホットラボラトリー、②東北大金属材料研究所（大洗）、③JAEAのホットラボ施設が、共同利用アクチニド研究の3つの主要研究拠点となっており、この3機関は、文科省原子力基礎基盤戦略イニシャティブ制度の枠内で連携を進めてきた。このような連携や、平成19年に設立された日本アクチノイドネットワークとの連携により、アクチニド研究が活性化し、またホットラボラトリーの施設・設備が整備され拡充しつつある。

これまで、核燃料サイクルに関わるアクチニドや核分裂生成物の基礎科学的研究を進め、特に、アクチニドやランタニドの分離精製技術のための基礎研究を中心に成果を挙げて来た。この間、アクチニド研究の基礎化学的な面を中心に研究を進めて来た。一方、この間に、J-ACTINETや文科省イニシャティブの連携研究の体制の構築が進み、現時点でアクチニド研究は、かつてよりも広域な連携研究を進め得る状況になってきた。当実験所におけるアクチニド研究は、今後も、広域な連携研究の中心的な位置づけに立つことが期待されており、国内研究の牽引役としての、当実験所のプロジェクト研究としての重要性が一段と増したと考えている。また、原子力基礎工学研究部門としては、先進的な原子力システムとしての加速器駆動システムの開発を目指しているが、その中核に位置する「核種分離変換」技術のうちの「核種分離化学」を深化させる事が大変重要であると考えている。すなわちアクチニドの高度分離化学の研究ニーズは、非常に高い。

一方、この研究で蓄積してきた実験手法・基礎科学的情報等は、原子力関連の基礎研究に留まらず、希土類元素（ランタニド）の有効利用（分離精製、化合物合成等）にとっても大変価値があり、一般的な遷移元素への展開も可能である事が分かってきた。近年、アクチニド研究のために設置してきた熔融塩化学の設備を用いて、レアメタルの精製技術開発に関する協力研究も始まっており、ランタニド化学を中心として、原子力以外の研究分野の参入が始まっている。すなわち、従来から重点的に進めてきたアクチニド研究は、決して、「原子力・バックエンド」だけの研究ではなく、ランタニドの一般利用を含めた、広い「f-電子元素の基礎及び応用研究」として発展しつつある。この観点からも、従来のアクチニド研究の枠を拡大して、「f-電子元素の基礎及び応用研究」としての全国的な活動の拠点として研究の活性化を図りたいというのが、本プロジェクトの目的である。最近特に拡充を進めて来た最新の実験装置・分析機器を駆使した研究プロジェクトとして立ち上げた。

このプロジェクト研究では、京大炉ホットラボラトリーに設置されている種々の実験装置や研究炉の照射装置、当実験所が保有する純ランタニド無水塩および金属試料および各種のアクチニド試料を研究参加者に提供して実験を行う事を基本とするが、ホットラボラトリーで調製した試料を用いて他の研究施設（高エネルギー加速器研究機構など）において分析を行うなどの外部機関との連携も積極的に進めた。研究の要として原子炉実験所が機能し、不足する分析機能については、外部の装置利用も積極的に進めた。京大炉のプロジェクト研究を中核として、全国に、f-元素利用の研究が広く活性化することを狙うものである。なお、この研究が、全日本のホットラボラトリー利用研究を支える一角となる上でも重要なプロジェクト研究である。国内におけるホットラボラトリーは、旧原研の施設の廃止措置の進行を含めて、減少しつつあり、国内研究基盤の減少が起これつつある。当実験所のホットラボラトリーは、希少な基盤研究の拠点として死守する必要がある、アクチニド、希土類、レアメタルといった希少元素に関する、核

的・化学的特性の基礎研究と工学的利用を目標とする応用研究を、当実験所に集めて行うことで施設利用の価値を高め、国内のアクチノイド研究の活性度を維持するという役割も負っている。

2. 研究への取り組み

原子炉実験所の重点研究課題の1つとしてのアクチノイド研究を推進するために、延べ18人の研究分担者によって共同利用プロジェクト研究「f-元素の有効利用に関わる基礎及び応用研究」を、平成23年度から25年度までの3年間に実施した。研究チームの構成は次の通りである。

1	熔融塩化物中でのウランの酸化還元挙動に関する乾式再処理基礎研究	坂村義治 (電中研)	H23-25
2	熔融塩中におけるウランの溶存状態に関する評価研究	明珍宗孝 (原子力機構)	H23
3	アクチノイド元素及びFP元素含有ハロゲン化物のXAFS構造解析および可視紫外分光研究	松浦治明 (東工大原子炉)	H23-25
4	熔融塩及び水和物熔融体中におけるアクチノイドイオンの分光電気化学的研究	上原章寛 (京大炉)	H23-25
5	融体中でのf-元素の分子動力学計算と実験系の照合研究	大鳥範和 (新潟大理)	H23-25
6	熔融塩中におけるf-元素化合物の電気化学形成・溶解に関する基礎研究	後藤琢也 (同志社大理工)	H23-25
7	吸収分光測定を用いた高温融体中の金属イオンの溶存形態に関する研究	関本英弘 (岩手大工)	H24-25
8	熔融塩中の吸収分光測定を用いたチタン製錬に関する研究	宇田哲也 (京大院工)	H23
9	f-元素の有効利用に関わる基礎及び応用研究	池田泰久 (東工大原子炉)	H23-25
10	アクチノイド元素及びFP元素の化学同位体効果に関する研究	藤井俊行 (京大炉)	H23-25
11	マイクロリアクターによる同位体分離	裕 隆太 (大産大人環)	H25
12	火山地帯の地下水・熱水と岩石間のランタニド・アクチノイドを含む微量元素濃度の測定法の開発	柴田知之 (京大地球熱学)	H25
13	アクチノイド元素および放射性核種の溶解沈殿反応に関する研究	小林大志 (京大院工)	H24-25
14	アクチノイド元素の水溶液内錯生成反応に関する研究	佐々木隆之 (京大院工)	H23-25
15	使用済燃料中のアクチノイドおよびFP元素の溶解挙動に関する研究	佐藤修彰 (東北大多元研)	H25
16	重・超アクチノイド元素の抽出挙動	篠原 厚 (阪大院理)	H23-25
17	アクチノイド含有酸化物の物性に関する基礎研究	山中伸介 (阪大院工)	H24-25
18	放射化法による長寿命核廃棄物核種の中性子断面積研究	中村詔司 (原子力機構)	H23-25

溶融塩、イオン液体、濃厚水溶液系での f-元素等の化学特性や分離法に関わる研究や、アクチニド、超アクチニド、核分裂生成物元素の吸着、分離、分配等に関わる研究が行われた。また、アクチニド元素に関わる機能性材料に関わる研究や、アクチニドおよび核分裂生成物核種の中性子核反応断面積を決定する研究も行われた。

3. 研究の成果

分担研究 1 の坂村らは、金属燃料高速炉サイクルの乾式再処理に関する研究を行った。このサイクルは、溶融 LiCl-KCl 中において、使用済金属燃料 (U-Pu-Zr 合金) を陽極溶解し、Fe 陰極でウラン金属を、液体 Cd 陰極で U-Pu-MA 合金を回収することを目的としている。分離・核変換の照射燃料処理では、希土類 FP とアクチニド (特に MA) との効率的な分離が重要であるため、Cd に代わる陰極材料を検討する必要がある。たとえば、不活性陰極では、 Am^{3+}/Am^{2+} や Nd^{3+}/Nd^{2+} による電流効率低下が問題となる。そこで、アクチニドと合金を形成しやすい金属として Ni と Al を電極に用い、U の酸化還元挙動を調査した。実験装置を図 1 に、試験結果を図 2 に示す。W 電極 (不活性電極) では、U 金属の析出電流が -1.4V から立ち上がることが分かる。Al 電極では、-1.0V から合金生成電流が立ち上がる。これは Al を塩中に浸しただけで、 $U^{3+} + Al \rightarrow U(Al) + Al^{3+}$ という反応により合金が生成すること、生成した U-Al 合金から U を選択的にアノード溶解できないことを示唆する。

また、Ni 電極では、-1.25V から合金生成電流が立ち上がるが、電流値は比較的小さいことが分かった。Ni 電極では、いくつかのアノード電流ピークが観測され、それらは多くの金属間化合物の存在に対応していることが確認された。

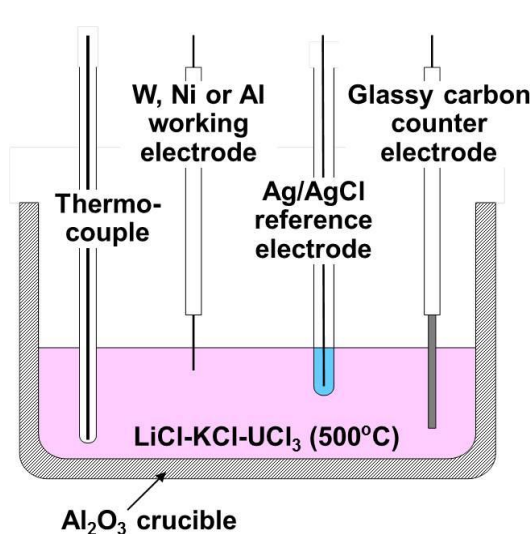


図 1 電気化学測定セル

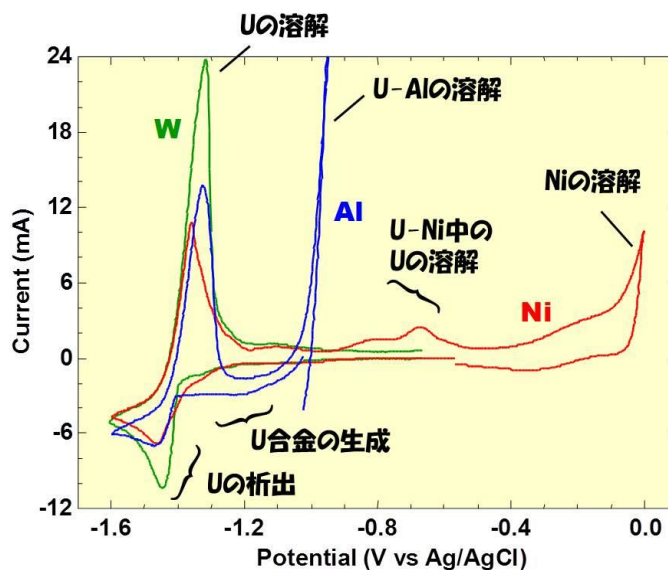


図 2 サイクリックボルタモグラム

研究分担 2 の明珍らは、溶融塩中のウランの溶存状態に関する評価研究を行った。軽水炉の酸化物燃料を金属電解法で乾式再処理する場合、塩化リチウムと酸化リチウムの混合塩中で金属に還元し、塩の組成を塩化リチウムと塩化カリウムの共晶塩に変えて、ウラン金属として電解精製する。このため、塩の交換作業や酸化物イオンの混入を防止するなどの対応があり、プロセスが複雑になる。また、燃料中に多く含まれるウランを先行して回収する方法が検討されているが、金属電解法で用いる塩化リチウムと塩化カリウムの共晶塩は、塩化ウラニルの溶解度が低い点が問題となる。

そこで、これらの問題を解決したプロセスの実現に向けて、溶融塩中のアクチニドオキシイオンの還元技術の検討を行った。まず二酸化ウランを塩素化溶解して、塩化ウラニルの溶解度が高い組成を調査し、調査の結果、塩化ルビジウムや塩化セシウムを含む塩組成で、塩化ウラニルの溶解度が飛躍的に向上することを確認した。次に、溶融塩中に溶存する塩化ウラニルの 6 価イオンを還元するため、還元剤

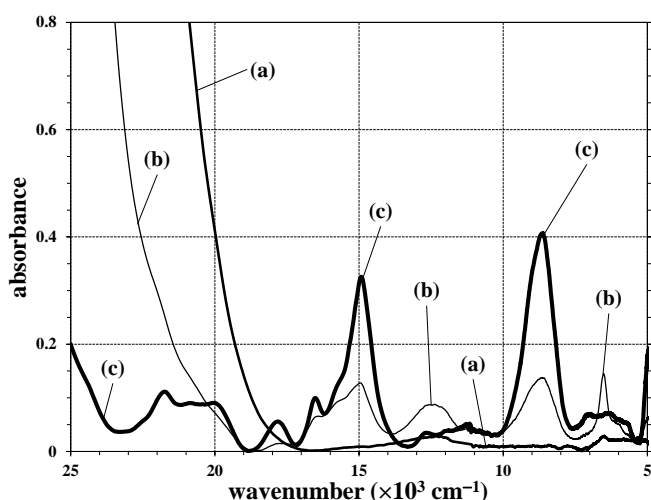


図3 溶融塩中のウランの吸光分光スペクトル
(a)タングステン浸漬前 (b)タングステン浸漬後
(c)塩素ガス供給後

分担研究3の松浦らは、塩化物溶融塩中に溶解するf-元素について共存するフッ化物イオンの影響を研究した。塩化物浴にフッ化物を添加することでどのように局所構造が変化するかについて、ネオジウムを例にとり、電気化学分析ならびに紫外可視吸光分光分析を行った。吸光分光スペクトルを図4に示す。EXAFSによる構造解析では、ネオジウム—アニオン間の距離を見るとフッ化物を添加していくにつれて、徐々に塩化物イオンがフッ化物イオンに置換して行くが、塩化物浴中の6配位よりも寧ろより大きな化学等量においてフッ化物イオンの飽和が起こっており、この事実はフッ化物中では6より大きな配位数を取っていることを示唆する。吸光スペクトルの変化と配位数の相関が明らかになった。

としてタングステンを浸漬し、さらに塩素ガスを供給して、ウランイオンの変化を吸光分光測定した。結果を図3に示す。ウラン6価イオンが、タングステンを浸漬するとウラン5価イオンに還元し、塩素ガスを供給するとウラン4価イオンに還元することが分かった。

塩化ウランの溶解度が高く、融点が低い塩組成として、塩化リチウムと塩化ルビジウムの共晶塩が適切な組成と考える。また、タングステンと塩素ガスを用いることで、ウラン6価イオンからウラン4価イオンへの還元が確認できたので、塩組成を変えずに電解でウラン金属の電解析出による回収も可能になる。

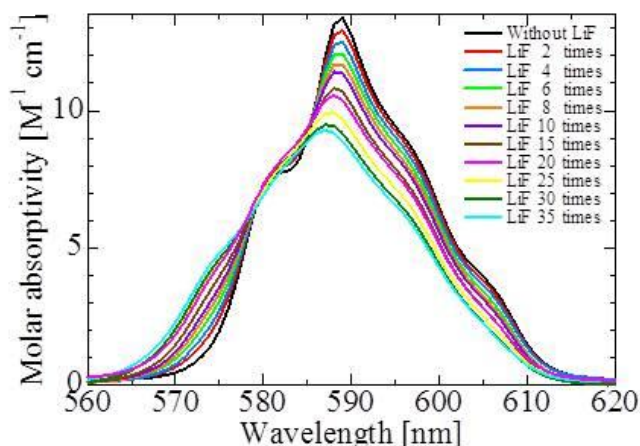


図4 溶融塩中のネオジウムの吸光分光スペクトル
LiF添加量と共にモル吸光係数が減少

分担研究4の上原らは、濃厚水溶液中におけるウランの酸化還元挙動を研究した。高温溶融塩あるいはイオン液体、有機溶媒などの非水溶媒や水溶液中でのウランイオンの酸化還元挙動については多くの研究例があるが、たとえば、塩化カルシウム6水和物のような濃厚な電解質溶液での研究例は少ない。水溶液、溶融塩でもないあるいはどちらの物性を有すると考えられる。塩化カルシウム六水和物に代表されるような水和物溶融体に注目し、同溶媒中におけるウランの酸化還元挙動を調査した。

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中での UO_2^{2+} の酸化還元反応について調査した。サイクリックボルタモグラムの -0.1 V (vs. SSE) 付近 UO_2^{2+} の還元反応に起因する還元ピークが観察された。限界電流値は UO_2^{2+} の濃度および電位掃引速度の平方根にそれぞれ比例したため、この反応は UO_2^{2+} の拡散律速で可逆な1電子反応であることが分かった。ところが掃引速度が遅いとき、酸化ピーク (0.01 V) が正電位にシフト (0.18 V) することが分かった。電極反応後に化学反応が含まれると考え、 UO_2^{2+} が還元される電位 (-0.2 V) でバルク電解した。装置を図5に示す。6時間電解後、溶液の色は黄色から黒色に変化し、沈殿物を得た。電解によって生じた沈殿物をろ過した後、X線回折分析を行なった結果(図6)、沈殿物は UO_2 であることが分かった。

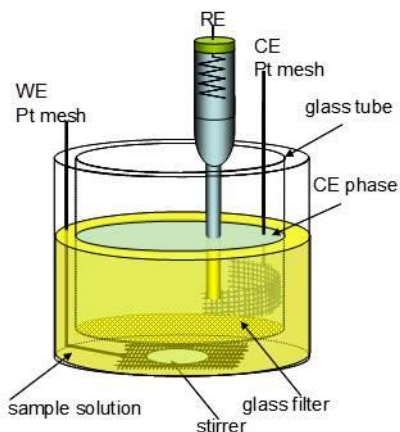


図5 電気化学セル

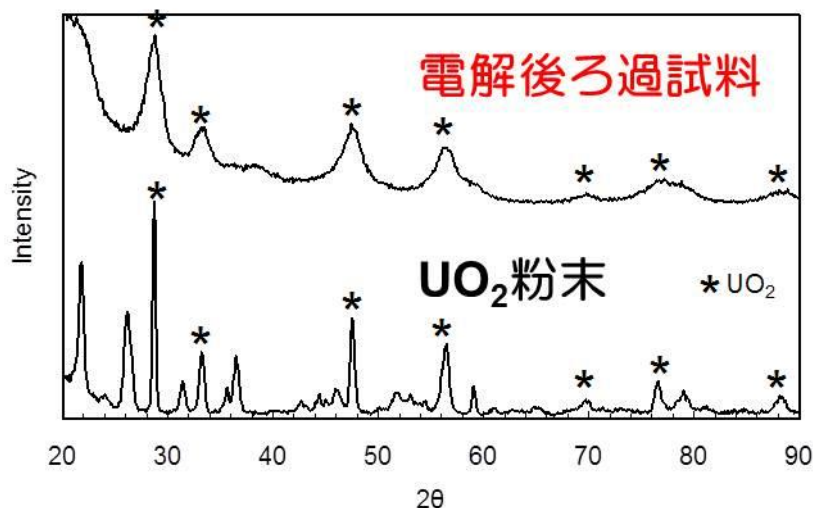


図6 X線回折パターン

分担研究5の大鳥らは、水溶液中のウラニルイオンの局所構造について分子動力学解析を行った。シミュレーションには、量子力学に則って原子の電子状態から正確に評価する量子計算と、原子を簡単なモデルで近似する古典計算がある。たとえば量子計算には分子軌道法や密度汎関数法、古典計算には分子動力学法などがある。本研究では、分子動力学法を用いた古典シミュレーションを、アクチノイドの液体中の挙動解析に適用した。

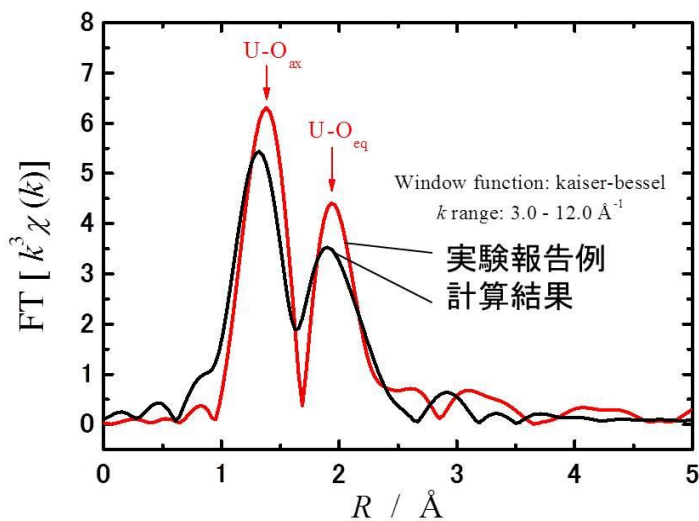


図7 ウランが溶存する溶液のEXAFSスペクトル

表1 ウラン-水和水間の距離と水和数

	exp. in 0.1 M HClO ₄	MD sim. in water
d_{U-W}	2.43	2.50
N_W	4.8	5.0

水溶液中のウラニルイオンのEXAFS振動解析結果を表1および図7に示す。ウラニルの酸素と、水分子の酸素のピークをよく再現していることが分かる。表1には、それぞれで得られた水の配位数と配位距離を示しており、シミュレーションから得られた局所構造は、EXAFS実験の構造解析から得られた結果とよく一致していることが分かる。アクチニルイオンのシミュレーション研究について、貴重なデータを取得することができた。

研究分担6の後藤らは、塩化物熔融塩中のアルミニウムの溶存挙動を、ラマン分光システムを活用して研究を行った。LiCl-KCl-CsCl (融点 265°C) 浴中でのAl(III)の物理化学的性質に関する報告はほとんどない。そこで、Al(III)イオンの反応の可逆性、拡散係数さらに融体構造について、電気化学測定およびラマン分光測定を用いて検討した。熔融 LiCl-KCl-CsCl 中での Al(III)イオンの CV およびその

convolution プロットの結果から、Alの析出反応が、非可逆な1段階3電子反応であることを明らかにした。さらに、それぞれの結果から Al(III)の拡散係数の値を求めたところ、330°Cでは $1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もった。これらの値は、LiCl-KCl系での値と比較して、2桁程度小さいことが分かった。そこで、LiCl-KCl および LiCl-KCl-CsCl 中での Al(III)の構造について、ラマン分光により検討を加えたところ、いずれの浴においても図8に示す通り、 350 cm^{-1} 近辺のラマンシフトが見られた。このシフトは、MO計算結果から、Clで4配位された Al(III)に帰属できることが分かった。NaCl-AlCl₃等の関連する系のラマン測定結果は、MOと *ab-initio* MDの解析結果と一致した。

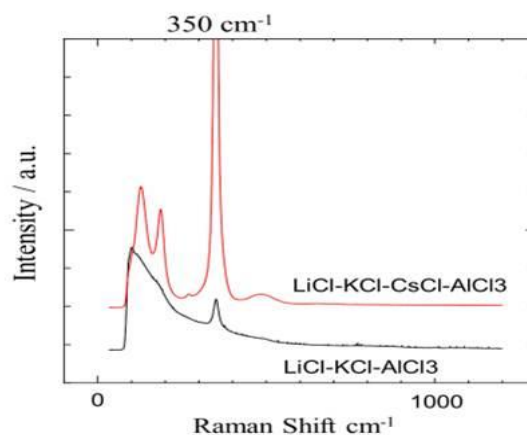


図8 アルミニウムを含有する塩化物溶融塩のラマンスペクトル

分担研究7(分担研究8より継続)の関本らは、塩化物溶融塩を用いた希土類元素の回収法に供する、溶解度を測定した。ネオジム磁石は最も強力な永久磁石であり、その需要は増大すると見込まれている。使用される希土類元素は安定的な供給が困難になりつつある元素であるため、ネオジム磁石のリサイクル技術の確立は必要かつ喫緊の課題である。ネオジム磁石を B₂O₃ と共に熔融することで、磁石中の希土類元素を Nd₂O₃-B₂O₃ 相へ濃縮したのち、これを溶融塩電解またはカルシウム熱還元法によってリサイクル希土類金属とするプロセスを検討している。プロセスにおいて重要となるネオジム酸化物の溶解度を吸光分光分析によって測定した。図9に、温度 800°Cにおいて CaCl₂ 溶融塩に溶解した3価のネオジムイオンの吸収スペクトルを示す。

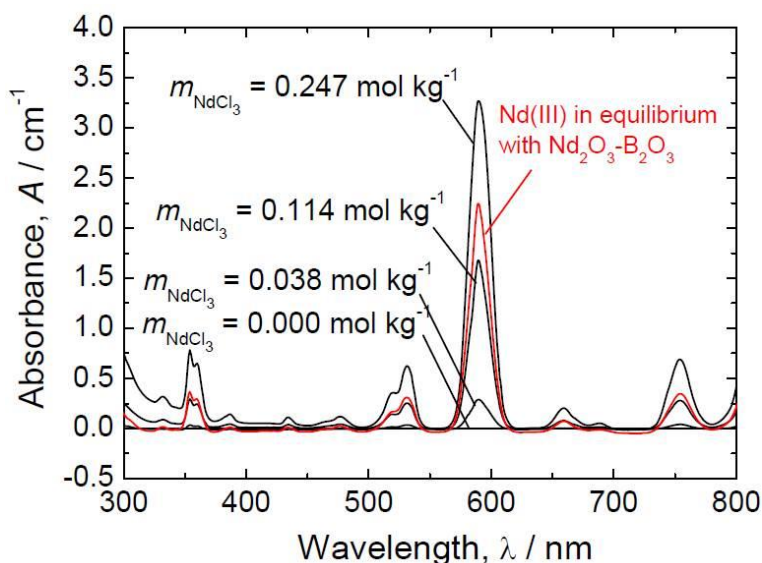


図9 CaCl₂溶融塩に溶解した3価のネオジムイオンの吸収スペクトル

これを溶融塩電解またはカルシウム熱還元法によってリサイクル希土類金属とするプロセスを検討している。プロセスにおいて重要となるネオジム酸化物の溶解度を吸光分光分析によって測定した。図9に、温度 800°Cにおいて CaCl₂ 溶融塩に溶解した3価のネオジムイオンの吸収スペクトルを示す。NdCl₃の溶解した CaCl₂ および Nd₂O₃-B₂O₃の溶解した CaCl₂は、類似したスペクトルを示すことから、Nd₂O₃-B₂O₃中のネオジムは、NdCl₃と同様の塩化物錯体を形成して溶解すると思われる。そこで、590 nmにおける吸光度から検量線を作成し、これを用いて Nd₂O₃-B₂O₃と平衡する CaCl₂溶融塩中のネオジムの定量法を開発した。

研究分担9の池田らは、イオン液体中での塩化ウラニル化学形態とそれらウラニル化学種の電気化学的性質を研究した。イオン液体は室温でも液体で存在する塩であり、常温溶融塩とも呼ばれる。温度に関しては溶融塩よりも取り扱いやすく、このため、イオン液体を用いたアクチニド分離化学は興味深い。図10にイオン液体中のウラニルに関する吸光スペクトルを示す。[EMI]₂[UO₂Cl₄]をEMIClとEMIBF₄の混合イオン液体に溶解させた溶液中において、ウラニル(VI)化学種は、[UO₂Cl₄]²⁻として存在することが分かった。[UO₂Cl₄]²⁻は、準可逆的に[UO₂Cl₄]³⁻に還元される。また、生成したウラニル(V)化学種[UO₂Cl₄]³⁻は、安定に存在することが分かった。このウラニル(V)化学種[UO₂Cl₄]³⁻は、406, 630, 770 nmに特徴的な吸収バンドを有することが明らかになった。

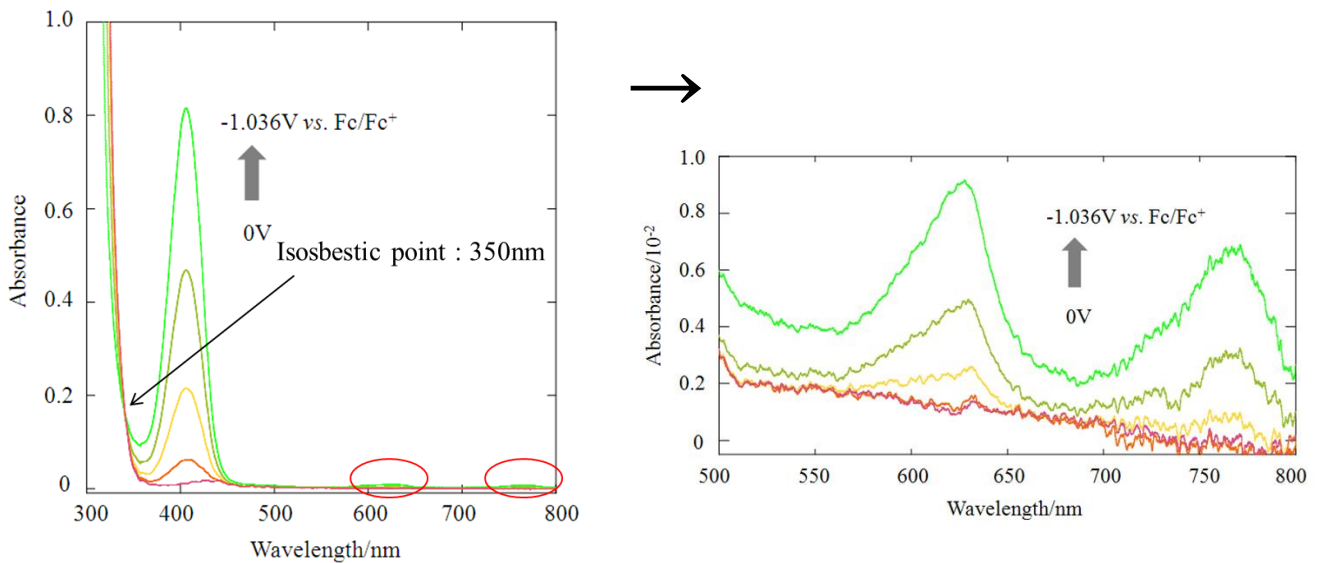


図 10 イオン液体中のウランの吸光分光スペクトル
 右図は波長領域 500-800nm を拡大したもの
 印加電圧 0.0 to -1.036 V vs. Fc/Fc⁺ 。 [EMI]₂[UO₂Cl₄] (5.48 × 10⁻²M) 。

研究分担 10 の藤井らは、ウラニルイオンの分子振動について研究を行った。同位体効果が生じる原因のひとつとして、分子内振動において対象元素の同位体質量が異なることが挙げられる。分子振動の理解は重要であり、本研究では、高温融体（溶融塩）中でのウラニルイオンの分子振動を研究した。図 11 に塩化物溶融塩中に溶存する塩化ウラニルの分子構造を示す。図 12 に取得したラマンスペクトルを示す。840cm⁻¹ 付近に O=U=O の対称伸縮振動に関するラマンシフトが観測された。このシフトは系内に Li がより多く存在するほど高い値を示すことが明らかになった。

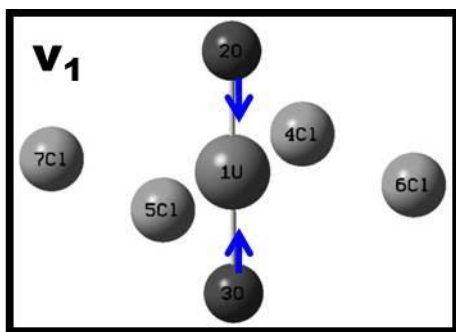


図 11 塩化ウラニル UO₂Cl₄²⁻

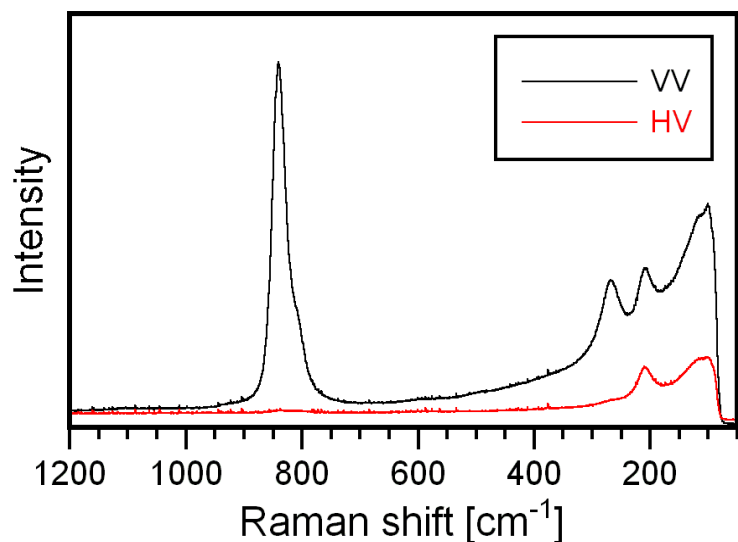


図 12 ラマンスペクトル
 U(VI)を含有する LiCl-KCl 共晶塩系 (823K)

分担研究 11 および 12 は、今年度より新たに開始された研究課題であり、ホットラボラトリに設置された、分光装置および質量分析装置を用い、f-元素等の濃度分析や同位体分析を行っている。

研究分担 13 の小林らは、放射化金属材料からの C-14 の溶出挙動を研究した。本テーマは、地層処分の核種移行評価において考慮すべき事象である核種の沈殿溶解現象を対象とし、アクチニド元素や放射性核種の溶解挙動を理解し、熱力学諸量を用いて溶解度を予測することを目的としている。アクチニド元素の廃棄体からの溶解挙動の把握に向けた予備試験として、放射化材料中に生成する C-14 の溶出挙動に着目した。C-14 は使用済み燃料被覆管やエンドピースなどに多く含まれており、地層処分環境下での地下水との接触により溶出するとされているが、廃棄体から溶出した C-14 の化学種に関する知見は極めて少ない。

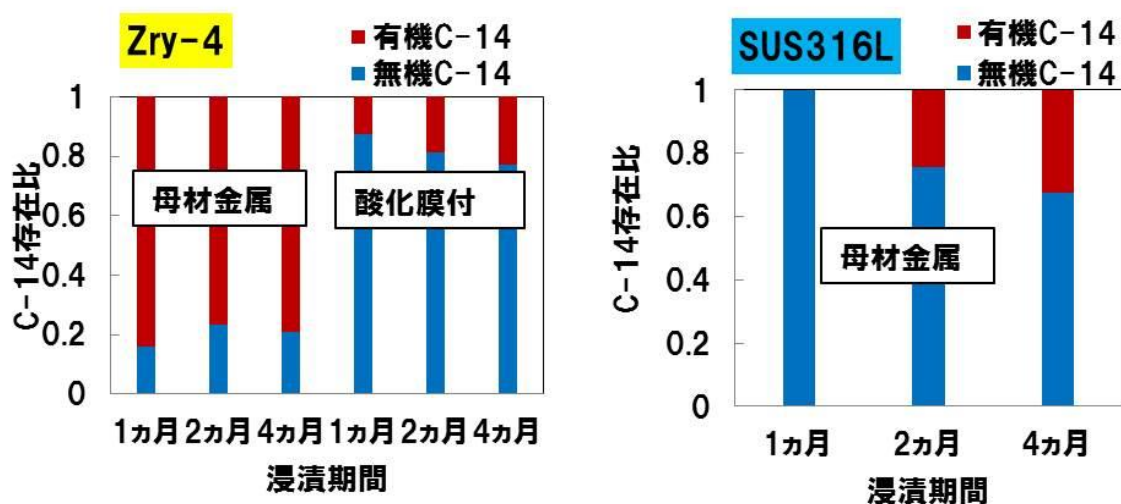


図 13 母材金属 (Zry-4, SUS316L) からの C-14 の溶出

京都大学研究用原子炉での中性子放射化により C-14 を含む放射化金属材料を作成し、その浸漬実験を行った。母材金属として Zry-4 および SUS316L を用いた。C-14 の溶出量に関する結果を図 13 に示す。Zry-4 および SUS316L いずれの場合も浸漬時間の経過とともに C-14 の溶出速度が低下することが分かった。また、Zry-4 の表面に酸化膜を生成し、同様の浸漬実験を行った場合、酸化膜が無い場合と比較して、C-14 の溶出量が低下することが明らかになった。

研究分担 14 の佐々木らは、トリウムフミン酸コロイドの化学特性に関する研究を行った。放射性廃棄物の地層処分の安全評価では、放射性核種の地下水での移行挙動を定量的に把握することが重要とされており、アクチニド元素などの核種と地下水に含まれる様々な無機・有機配位子との相互作用に関する研究が行われている。4 価アクチニドイオンは強い加水分解反応を起こす一方、地下水中に普遍的に存在する天然有機物とも錯生成するため、アクチニド元素の水溶液内錯生成反応に関する研究として、このような加水分解と天然有機物の競争反応の結果生成する 4 価アクチニドのコロイドは着目されている。4 価トリウムとフミン酸の大粒径化現象を解明するため、様々な溶液条件下において、トリウムフミン酸コロイドのゼータ電位を測定した。

ゼータ電位はコロイドの滑り面とバルク溶液との電位差であり、コロイド粒子の大粒径化の指標であると考えられている。図 14 は、フミン酸共存下において生成したトリウムフミン酸コロイドのゼータ電

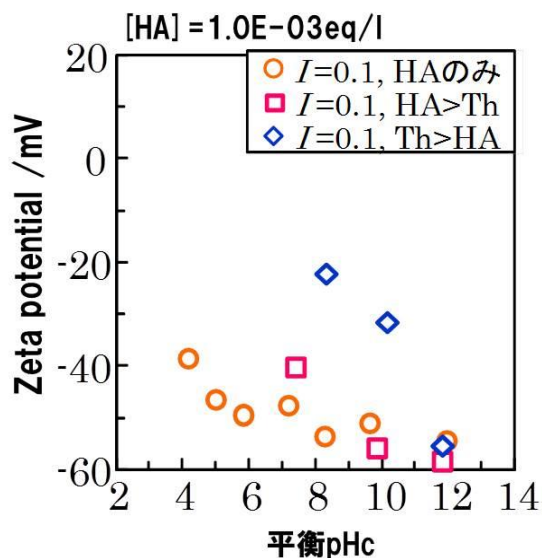


図 14 ゼータ電位 (イオン強度 0.1)

位の測定結果であり、トリウムが過剰に含まれる場合は、トリウムが少ない場合と比較して、大きなゼータ電位の値が得られている。このときの値は、中性 pH 付近でおよそ-20mV であり、一般的に粒子の凝集が起こりやすいとされている±30mV の範囲に入っていることが明らかになった。このことから、トリウムを過剰に加えることにより、トリウム-フミン酸コロイドの大粒径化の進行が顕著になると推察される。

分担研究 15 は今年度からの新規課題であり、分担研究 13 および 14 の知見を加えながら、中性子照射したウラン-ジルコニウム混合酸化物を環境模擬水に浸漬した際の核分裂生成物の溶出挙動を研究するものである。

研究分担 16 の篠原らは、超アクチノイド元素の化学に関する知見を深めるために、ランタニド・アクチノイドの溶媒抽出特性を研究した。超アクチノイド元素は相対論効果が強くなることに起因して特徴的な化学的性質を持つが、寿命が短いなどの理由から取り扱える原子数が少ない。そこで、研究においては同族元素である、ランタノイドや遷移金属元素との同条件下での挙動の比較が重要となる。

Lr を除く全ての 3 価のランタニド、アクチノイドについて HDEHP への抽出挙動を調べた（なお、Md および Es の結果は、日本原子力研究開発機構との協力体制の下得られた成果である）。全ての元素が 3 価の金属として挙動し、3 つの陰イオンが配位して抽出されていることが明らかになった。分配比の pH 依存性、HDEHP 濃度依存性から抽出定数を決定した（図 15）。

抽出定数の元素依存性から、ランタニドと同様にアクチノイドもテトラド効果を持つこと、またテトラドの谷がアクチノイドの方が深くなくなっていることが分かった。これは、アクチノイドと HDEHP との化学結合におけるアクチノイド中の f-電子同士の反発の方がランタノイドのものよりも大きいことを示すと考えられる。

研究分担 17 の山中らは、 Y_6UO_{12} について研究を行った。アクチノイド元素を含有するセラミックスの中でも、最近、 Y_6AnO_{12} (An: アクチノイド元素、図 16 参照) が注目されている。 Y_6UO_{12} は、熱的安定性に優れているとの報告はあるが、熱伝導率や熱膨張率といった熱機械特性についての報告例はない。そこで、熱伝導率をはじめとする各種熱機械特性を評価するために、 Y_6UO_{12} の高密度バルク試料を作製した。放電プラズマ焼結技術を用いて作成した試料について取得した X 線回折パターンより Y_6UO_{12} であると同定した（図 17）。同試料について様々な物性測定を行い、単相の高密度試料 (96% T. D.) が作製できたことを確認した。

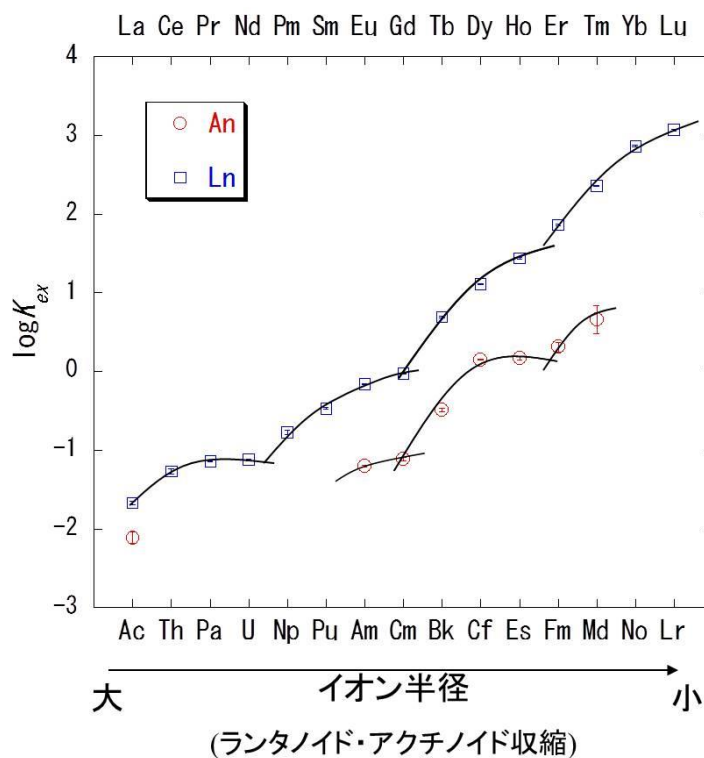


図 15 抽出定数の f-元素イオン半径依存性

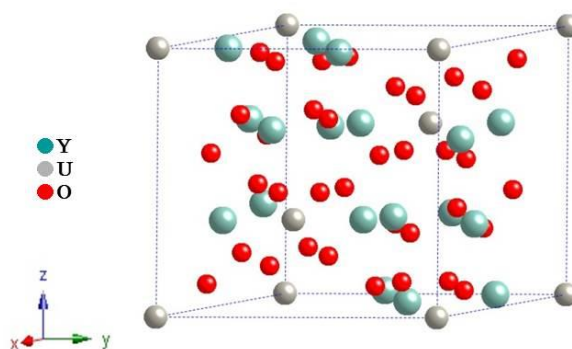


図 16 Y_6UO_{12}

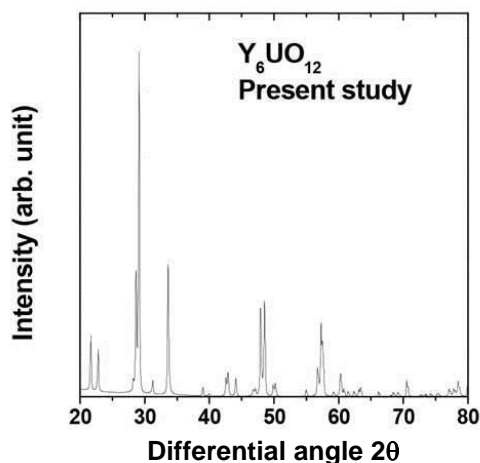


図 17 X線回折パターン

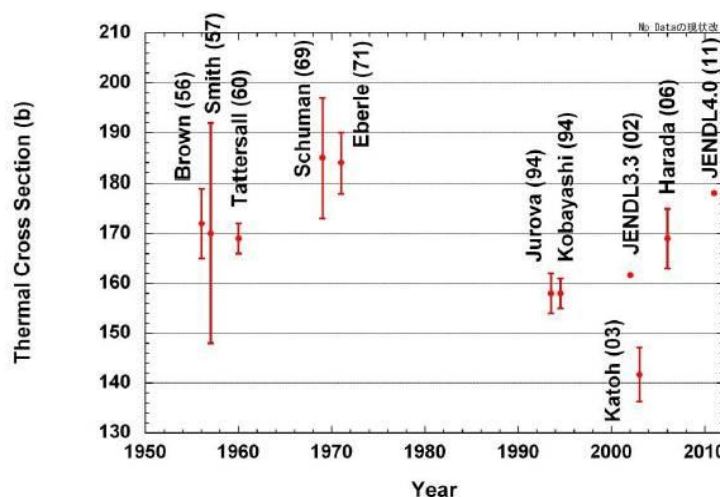


図 18 ^{237}Np の熱中性子捕獲断面積の報告値

研究分担 18 の中村らは、京都大学研究用原子炉を用いた中性子照射により、超ウラン元素の反応断面積の決定を行った。図 18 に ^{237}Np に関する熱中性子捕獲断面積 (σ_0) の報告値を示す。報告値にはばらつきがあり、より正確な断面積の決定が必要であることが分かる。

KUR の圧気輸送管システムをもちいて、 ^{237}Np を中性子照射した。照射に際しては、Gd 箔の遮蔽の有無を評価した。 ^{237}Np の反応率は、 γ 線放出率 (I_γ) などデータに基づき決定されるが、 γ 線放出率のデータ自身にもばらつきがある。

報告されている γ 線放出率について、3つの異なる報告値をもちいて、 σ_0 への影響を評価した。評価結果を表 2 に示す。精査した結果、図 16 の σ_0 のばらつきは、導出の際に用いている I_γ のデータのばらつきに起因することが明らかになった。正確な I_γ をもちいることで、より正確な σ_0 を決定できるようになる。

表 2 I_γ の不確かさ σ_0 への影響

Author	Pa: 38.6% Np: 27.8%	41.6 25.2	38.5 25.2
This Work	-	198 ± 8	183 ± 7
Katoh('03)	141.7 ± 5.4	169 ± 6	156 ± 6
Kobayashi('94)	158 ± 3	196 ± 4	181 ± 3

Application Studies on Effective Use of f-Elements

Hajimu Yamana, Hirotake Moriyama, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Takayuki Sasaki, Taishi Kobayashi, Tetsuya Uda, Shinsuke Yamanaka, Atsushi Shinohara, Yoshiharu Sakamura, Munetake Myochin, Shoji Nakamura, Yasuhisa Ikeda, Haruaki Matsuura, Norikazu Ohtori, Takuya Goto, Hidehiro Sekimoto, Ryuta Hazama, Tomoyuki Shibata, Nobukai Sato

yamana@rri.kyoto-u.ac.jp

新人講演

(N1) 軌道電子に影響を受ける半減期変化の系統的研究

(京大原子炉) ○大槻 勤

1. はじめに

原子核壊変のひとつである軌道電子捕獲壊変[EC(electron capture)壊変]は、核位置に存在する軌道電子を核子に取り込んで壊変する現象で、その確率は核位置での電子密度に依存する。代表的なEC 壊変核種である放射性ベリリウム (^7Be) において、核位置での2s電子の割合は、核位置電子全体の10%程度も占めると予想される。核位置の2s電子は化学形や金属結晶形によっても大きく影響を受け、極端な環境下で2s電子の核子への捕獲を制御できると、EC 壊変する ^7Be の半減期も変化させることができる。1947年のSegreの実験以来、EC 壊変核種の半減期変化は多くの実験がなされてきたが、その変化は0.1%程度にしかならなかった(文献1,2)。本研究テーマでは C_{60} 内の条件に対して、どれほど半減期が変化するか化学形や金属結晶形、温度等の因子を変えて、実験・理論両面から原子核と軌道電子間の相互作用を引き出し、EC 壊変に関わる基礎的な知見を得ることを目的とする。

フラーレンの発見で C_{60} に原子を内包させる実験が多くなされてきたが、なかなか実現に至らなかった。我々は1996年に核反応に伴う原子の反跳を利用して C_{60} 内にベリリウム原子や希ガス原子を内包させることに成功し(文献3)、直ちに C_{60} 内に存在する ^7Be の半減期精密測定に着手した。その結果、 C_{60} 内の ^7Be の半減期は、金属ベリリウム内の ^7Be の半減期と比較して、室温で1.1% (文献4)、ヘリウム温度で1.5% (文献5) も短くなることを見出した。これらの詳細について紹介する。

2. 実験

リチウム化合物と C_{60} を約100mgずつ、メノウ乳鉢を用いて二硫化炭素中で溶かし、均一に混ぜ合わせたのち乾固し、プレス器を用いてペレット状の照射試料とする。この試料を東北大学サイクロトロンで16 MeVの陽子照射を行った。照射試料内では $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ 反応が起き、この生成物 ^7Be は反跳を受ける。反跳された ^7Be 原子と C_{60} は照射試料内で原子分子衝突を起こす。 ^7Be は衝突により、 C_{60} ケージを壊すことなく C_{60} に内包される場合がある。

まず、 ^7Be 内包 C_{60} 試料の収率が本実験には充分であることを確認した。照射されたターゲットをジクロロベンゼンに溶解し、フィルターで不溶物を取り除いたのち、高速液体クロマトグラフ装置により分離・精製した。分離された ^7Be 内包 C_{60} は、蒸留法により溶媒を除去し、プレス器により固めて測定試料とした。放射性ベリリウム ^7Be を含む金属ベリリウムのリファレンス試料は電子ライナックで加速された電子を高エネルギー光子(最大エネルギー50 MeV)に変換して金属ベリリウムに照射することにより $^9\text{Be}(\gamma, 2n)^7\text{Be}$ でその金属内に ^7Be を生成することにより得られた。この時点では、hcp 構造の金属格子が放射線損傷を受けているため、照射された金属Be 試料を真空中に保ちながら、電気炉内1150°C (融点1270°C) で約1時間放置し、その金属格子 (hcp構造) を回復させる。本研究では、2つの測定試料をまったく同じ条件で測定できるように、半減期自動測定装置を開発する必要があった。これは、ひとつのGe検出器の前に2つの測定試料を正確に移動させるものである。正確な時間間隔で測定するために、日本標準時間の電波を受信して、コンピュータの時刻を定期的に自動校正するシステムを測定用コンピュータに導入した。測定では、Ge検出器からのシグナルは波高分析装置 (ADC) により波高弁別され、 γ

線スペクトルとしてADCのメモリ内に蓄えられたあと、コンピュータに送られて保存される。この測定では ^7Be 内包 C_{60} と金属 Be を6時間ずつ交互に測定し、また測定期間は報告されている半減期（53日程度）よりも十分長く（150日以上）とった。また、 ^7Be 内包 C_{60} 試料を冷却（5K）した場合と室温（293 K）に保った場合の2通りの測定を2年間かけて2回ずつ行った。

半減期は、ある時刻に存在した放射性同位体の数が半分になるまでに要する時間であるから、 ^7Be の数を正確な時間間隔で数えることで、その半減期を求めることができる。 ^7Be はEC壊変により ^7Li の第一励起状態に壊変し、引き続き478 keVの γ 線を放出して基底状態に遷移する。 ^7Be が単位時間に壊変する数は、この478 keVの γ 線の数をGe検出器を用いて数えることにより、知ることができる。

3. 結果と考察

得られたガンマ線スペクトルにおいて大きな γ 線のピークは ^7Be の478 keVと、自然放射線である ^{40}K の1461 keVのみであった。Ge検出器で得られた γ 線解析の手法は確立されており、目的とする ^7Be の478 keVの光電ピーク面積を精度よく解析できる。

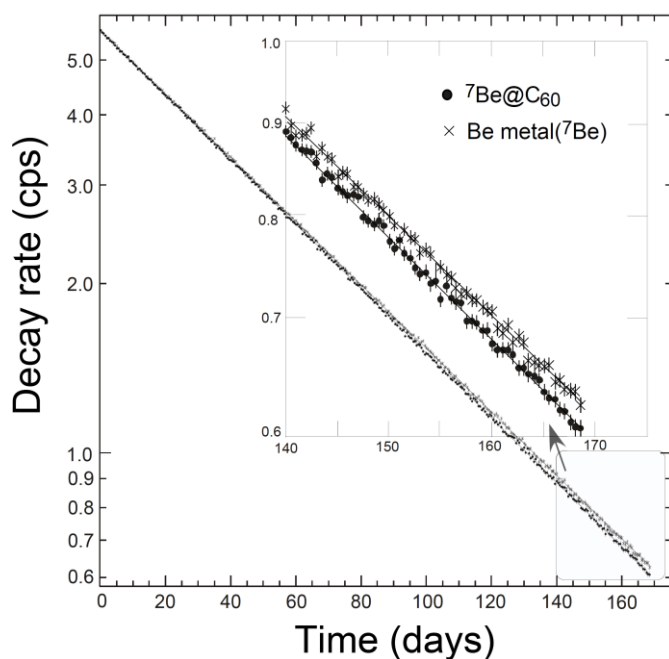


図1 温度5 Kにおける C_{60} に内包された ^7Be の壊変率と測定時間の関係（壊変曲線）

図1に、 ^7Be が内包された C_{60} 試料を5 Kに冷却した場合と、 ^7Be が室温（293K）で金属 Be 内に存在する場合の、 ^7Be の放射性壊変の様子を測定経過日数の関数として示した。ここでは、測定開始時の計数率[図1の縦軸（カウント/秒；cps）]を5.7cpsに規格化し、ふたつの壊変曲線を直接比較できるようにプロットした。また、140～170日のプロット部分を拡大して、壊変曲線の傾き（壊変速度）の違いがわかるようにしてある。これらの壊変曲線を指数関数で解析した結果、 C_{60} 内と金属 Be 内での ^7Be の半減期は、それぞれ 52.47 ± 0.04 日および 53.25 ± 0.04 日と求められた。

後者の半減期はTable of Isotopes（文献6）に掲載されている53.3日にほぼ一致しているが、前者はそれよりも約1日近く短い。つまり、室温と5 Kに冷却された C_{60} 内の ^7Be の半減期を比較

すると1.5%も短くなることを見出したことになる（文献5）。我々は以前に室温で C_{60} 内に存在する ^7Be の半減期を精密測定したが、その結果 C_{60} 内の ^7Be の半減期は、金属ベリリウム内の ^7Be の半減期と比較して、室温で1.1%程度短くなることを見出していた（文献4）。一般的にフラーレンに原子が内包された場合、室温においてその原子はフラーレン中を高速で熱運動しているといわれている。したがって、今回の実験では5 Kに冷却することによって C_{60} 内の ^7Be の熱運動を抑制して安定なポテンシャル内に閉じ込めることができると考えた。結果として、室温と冷却測定で得られた双方の半減期に差異が観測されたが、これらは C_{60} 内部での ^7Be 原子のふるまいの知見を得ることとなった。

この実験結果の解明に、全電子第一原理計算手法を用いた理論的解析を行った。C₆₀内でのBe原子の安定点とその核位置での電子密度の理論的導出を行った。この計算には、第一原理による電子状態の計算法として標準的な密度汎関数理論 (DFT) に基づく一般化勾配近似 (GGA) を使い、波動関数を数値局在基底で表す計算コードMS Modeling DMO13を使用してシミュレーションをした。C₆₀とBeの全エネルギー計算を行ったところ、C₆₀の中心部分 (C₆₀中心)、5員環の下、6員環の下、単結合の下がBe原子の安定点であり、このなかでもC₆₀中心が最も安定であることがわかった (図2)。また、C₆₀内のこれらの安定点について、Be原子の核位置での電子密度が求められた。この理論計算で導出された金属Be内とC₆₀中心のBe原子の電子密度の差は約1.7%であり、実験的に求められた差である1.5%とほぼ一致する。⁷BeがC₆₀の中心に位置する場合には化学結合しない中性原子として振る舞い、2s電子の核位置での電子密度が大きくなることが分かった。そして、⁷Beの半減期はその密度に比例して短くなることが示唆された。

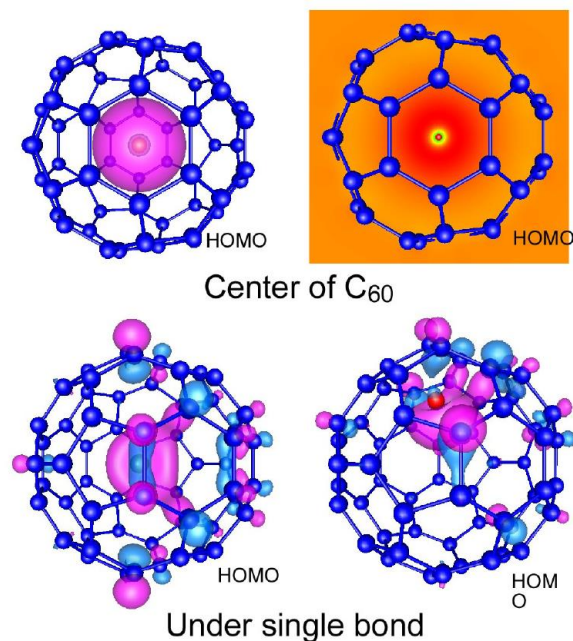


図 2 Be 原子の波動関数の分布. C₆₀ の中心と一重結合の下の場合

参考文献

- 1) E. Segrè, Phys. Rev., **71**, 274 (1947).
- 2) H.W. Johlige, D.C. Aumann, H.J. Born, Phys. Rev.C2, 1616 (1970).
- 3) T. Ohtsuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **77**, 3522 (1996).
- 4) T. Ohtsuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **93**, 112501 (2004).
- 5) T. Ohtsuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **98**, 252501(1-4) (2007).
- 6) R.B. Firestone *et al.*, Eds. Table of Isotopes, 8th Ed. Vol.I (John Wiley & Sons, Inc., 1996).

Systematic study of variation of half-life affected by orbital electrons

Tsutomu Ohtsuki

ohtsuki@rri.kyoto-u.ac.jp

プロジェクト研究成果講演

(PJ2) 放射線や酸化的ストレスによるタンパク質中のアミノ酸残基の修飾が誘起する異常凝集-その防御・修復機構に関する研究

京大原子炉、鈴鹿医療大¹、中部大²、筑波大³、帝京大⁴、広島大⁵

○藤井紀子、杉山正明、木野内忠稔、齊藤毅、定金 豊¹、大神信孝²、島田秋彦³、藤井智彦⁴、加治優一³、金本尚志⁵

白内障、アルツハイマー病、動脈硬化、皮膚の光老化、難聴などはタンパク質の異常凝集が原因と考えられている加齢性疾患である。これらは放射線、紫外線照射、酸化的ストレスによって促進することが知られているが、正常に機能していた蛋白質がなぜ異常凝集するのか、その原因は未だ解明されていない。本プロジェクトではアミノ酸残基の変化を定量的に分析することによりアミノ酸の異性化がタンパク質の凝集を惹起し、機能を低下させることを明らかにした。本研究を通じてタンパク質中のアミノ酸の異性化分析の開発も行った。また、機能低下したタンパク質に対する修復酵素の性質に関する研究ならびに防御の研究も行った。得られた成果を下記に示す。

1) タンパク質中の Asp 異性体迅速分析法の開発

藤井紀子（京大炉）、藤井智彦（帝京大）、加治優一（筑波大）、金本尚志（広島大）

【目的】 タンパク質を構成しているアミノ酸は従来、L型のみであると考えられてきたが、最近、種々の加齢組織のタンパク質中にD-アミノ酸が蓄積していることが報告されている。我々はこれまで、主に老人性白内障の水晶体から得た α A-crystallin, α B-crystallin, β B2-crystallin, 眼の結膜や網膜に存在する凝集性タンパク質や紫外線曝露の皮膚タンパク質中にD-アスパラギン酸 (D-Asp) が多量に存在することを報告して来た。D-Asp が見いだされているタンパク質はいずれも不溶性タンパク質であったことから、D-Asp の生成が引き金となり、タンパク質の構造異常→不溶化→相互作用変化→機能低下→疾患へと誘導されるのではないかと考えられた。しかし、従来法によるタンパク質中のD-Aspの定量法は煩雑で多くの時間を要していた。本研究では、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) を用いた簡便、迅速な Asp の異性体分析法を確立することを目的とした。

【方法】 白内障患者の水晶体を超音波で破碎し、遠心分離により上清(WS)画分と沈殿(WI)画分に分離した。WS画分と尿素で可溶化したWI画分をトリプシンで消化し、得られたペプチド断片をLC-MSに導入した。

【結果】 タンパク質中の Asp 残基は側鎖にカルボニル基を有するため容易に5員環イミドを形成する。この5員環イミドがケト・エノール平行により α 炭素の水素が脱離し付加してラセミ化し、ラセミ化したイミドはそれぞれ加水分解し、L α -Asp, L β -Asp, D α -Asp, D β -Asp の4種類の異性体を生成する。これらの反応は可逆平衡で、生理的条件下で容易に進行する。4種類の異性体を含むペプチドはLC上で分離するので、この性質を利用し、プレカーサーイオンの質量とMS/MSの結果が同じで溶離時間が異なる複数のペプチドを Asp の異性体を含むペプチドであると判断し、解析を進めた。4種類の異性体(L α -, L β -, D α -, D β -Asp) の同定はこれらの異性体を含むペプチドを合成し、これをスタンダードとし、溶離時間の比較で行った。Fig.1 に一例として、 α A-crystallin の部分ペプチドである α A 55-65 (TVLDSGISEVR) の4

種類の Asp 異性体を含むペプチドの LC 上での溶出のパターンを示した。Fig. 1 で示すように L β -, D α -, D β -Asp のような異常な異性体を含むペプチドは可溶性(WS)画分より不溶性(WI)画分に多く存在することが明らかとなった¹⁾。

【結論】 この方法を用いて白内障の患者の水晶体の WS 画分と WI 画分の各ペプチド中の Asp 異性体比を比較するとしたところ、すべての Asp 残基において WI 画分の方に異性体が多いことが明らかとなり、Asp 残基の異性化が白内障の原因の一つであることが再確認できた。本法の確立により短時間で多数の試料中の Asp 異性体の一斉分析が可能となった。この方法は水晶体試料に限らず、すべての組織の異常凝集蛋白質の迅速分析に有用である。

2) 中性子小角散乱のための蛋白質の重水素化

杉山正明 (京大炉)

【目的】 小角散乱は結晶を必要とせず溶液中のタンパク質の形状を測定できる手法である。この小角散乱のプロブとしては主として X 線と中性子があげられる。X 線を用いた小角散乱では、近年は解析法の進歩とともにシンクロトロンからの強力なビームを用いて、タンパク質の外形を求めることが可能になりつつある。一方、もう一つ小角散乱法である中性子を用いた中性子小角散乱法においても X 線小角散乱法と同様のデータを得ることができるが、一般的に言って中性子源の強度がシンクロトロン放射光線源と比較して強度が低いため中性子小角散乱を用いて X 線小角散乱と同等の統計精度のデータを得るには長時間の測定を必要となり、実用的ではない。しかしながら中性子は X 線にはない同位体効果=核種により散乱能の異なりが存在し、この相違は軽水素と重水素間において著しく大きい。そこで、このことを利用すれば、タンパク質のサブユニットや特定ドメインにラベリングすることが可能となり、溶液中のタンパク質複合体の構造を詳細に検討することが可能となる。本研究の目的は、このラベリング法(重水素化)を α -クリスタリンに適用可能性を検討することである。

【方法】 非重水化(通常型) α A-クリスタリンと重水素化 α B-クリスタリンを調製する。(重水素化 α B-クリスタリンの調製は重水素化タンパク質調製技術の確立も目的としている) 2つのタンパク質を 81%重水溶媒中で混

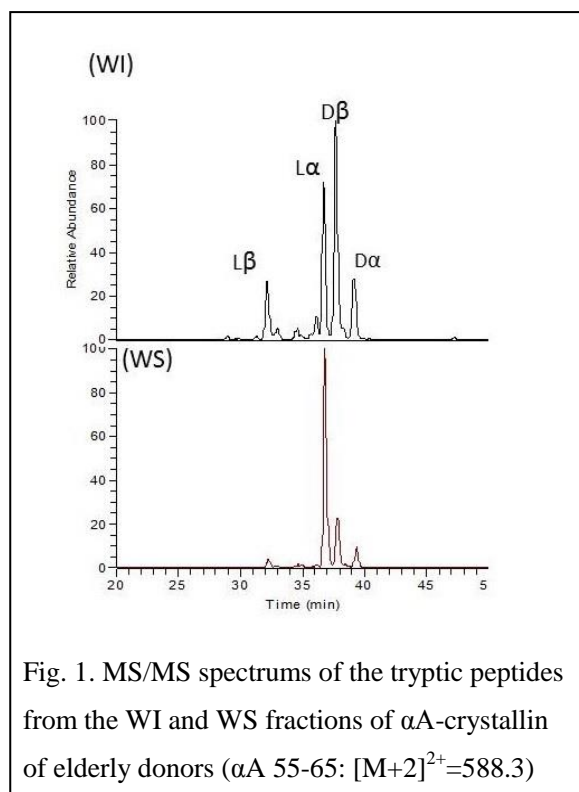


Fig. 1. MS/MS spectrums of the tryptic peptides from the WI and WS fractions of α A-crystallin of elderly donors (α A 55-65: $[M+2]^{2+}=588.3$)

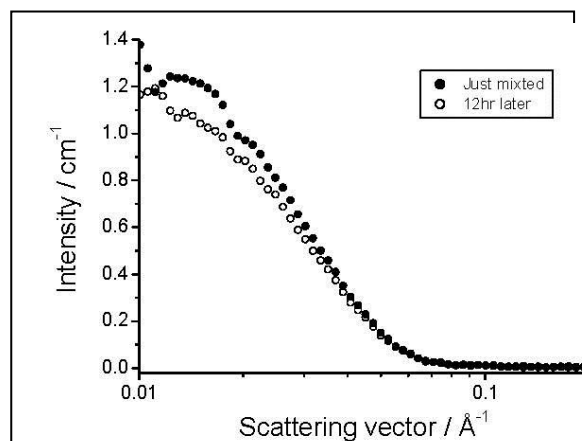


Fig. 2. SANS profiles of mixture of deuterated α B-crystallin and not deuterated (normal) α A-crystallin: closed and open circles denote just mixture and 12 hour later, respectively.

合する。ここで、81%重水溶媒の散乱長密度は非重水素化 α A-クリスタリンと重水素化 α B-クリスタリンの散乱長密度の間である。従って、両者の間で subunit 交換現象が存在するならば、混合後の散乱強度は減少する。(2種類 of クリスタリン間で subunit 交換が存在しなければ、散乱強度は変化しない)

【結果】 Fig.2 に混合直後と 12 時間経過後の散乱曲線を示す。この図から分かるように明らかに散乱強度の減少が観測され、 α A-クリスタリンと α B-クリスタリン間では subunit を互いに交換している事が判明した。

【結論】 今回のプロジェクト研究において今後の中性子小角散乱において Key technology となる重水素化タンパク質の調製技術の確立に成功した。また、 α A-クリスタリンと α B-クリスタリンのヘテロな会合体である α -クリスタリンの生成機構として subunit 交換現象がある事を示唆出来た。

3) 水生動物由来 D-アスパラギン酸エンドペプチダーゼの性質 木野内忠稔 (京大炉)

【目的】 一般に哺乳類は、長寿で活発に生命活動を行うが故に、酸化ストレスによる傷害が蓄積しやすく、ときにそれは代謝速度の遅いタンパク質においてアスパラギン酸 (Asp) 残基の D 化として検出される。したがって、実際にはさらに多くの Asp 残基が D 化しており、それがタンパク質の構造異常を誘引しフォールディング異常の原因になるのではないかと考えられている。我々が哺乳類より発見した D-アスパラギン酸エンドペプチダーゼ (D-Aspartyl Endopeptidase: DAEP) は、D-Asp 含有タンパク質を特異的に分解することから、その生理的意義は変性した D-Asp 含有タンパク質に対する品質管理であると考えられており、その進化的なルーツを探して古細菌から哺乳類にいたる様々な生物種から DAEP 活性を探索したところ、脊椎動物とホヤ類、ウニ類にその活性が検出された。しかし、細菌類や酵母、線虫では DAEP 活性を検出することはできなかった。アフリカツメガエルでは、DAEP 活性の組織分布が哺乳類と大きく異なり、特に生殖巣や卵細胞での活性が高いことが特徴的であったことから、産卵直後のアフリカツメガエル未受精卵から DAEP 活性を有するタンパク質の精製を行い、その基本的な性質について検討した。

【方法】 哺乳類 DAEP の探索と同定のために開発した合成基質：Suc-[D-Asp]-MCA (Succinyl-D-Aspartic acid α -(4-methyl-coumaryl-7-amide))を、適当に希釈したアフリカツメガエル卵抽出液と混和した (20°C)。遊離したアミノメチルクマリンを励起波長 390 nm、蛍光波長 460 nm で経時的に計測し、その蛍光強度を DAEP 活性として見積もった。

【結果】 アフリカツメガエル卵から精製した DAEP (以下、xDAEP) は、マウス肝由来 DAEP (以下、mDAEP) と同様にミトコンドリア内膜に局在することが示唆され、分子量 50 万を越える高分子複合体であることが明らかになった。また、mDAEP など、哺乳類から精製された DAEP に対して特異的に結合し、その活性を阻害する合成阻害剤 i-DAEP : Benzoyl-Arg-His-[D-Asp]-CH₂Cl は、xDAEP の活性も強く阻害した。一方、i-DAEP の D-Asp を L-Asp に置換したものを i-DAEP と同様の手法で精製した mDAEP と xDAEP に作用させたところ、いずれの活性も阻害しなかった。したがって、xDAEP は、哺乳類 DAEP のホモログであると考えられた。

【結論】 アフリカツメガエルにおいて、生殖巣に非常に高い DAEP 活性を見出すことができた。魚類やウニでも、DAEP 活性は生殖巣にのみ特異的であった。体外で受精を行なうこれらの水生動物の卵細胞や受精卵は、日光や塩などの外界からのストレスを直接的に受けるため、内在するタンパク質に重篤

な傷害が起りやすいと考えられる。したがって、これに対する品質管理機構としてDAEPが獲得され、その後の生物進化によって、哺乳類等の肝臓などにその活性が引き継がれていったものと考えられる。

4) 放射線照射による生体分子の損傷とラジカスカベンジャーによる生体防御機構

齊藤毅 (京大炉)

【目的】電離放射線、紫外線 (UV-A, UV-B) による生物影響は、主にそれら放射線によって生成する種々のラジカル、活性酸素により惹起される。これら電離放射線、紫外線に対し、生体は多くの防護機構を備えている。ところで、自然界には極めて高い放射線抵抗性を有する放射線耐性細菌と呼ばれる細菌群が存在している³⁾。そして、その共通の特徴として細胞内にカロテノイド系赤色色素を含有していることが知られている³⁾。また、それら放射線耐性細菌のカロテノイド非産生株は放射線に対して感受性となることが報告されている³⁾。これらのことより、放射線耐性細菌の放射線耐性機構に細胞含有カロテノイドが関与していると考えられている。さらに、カロテノイドはラジカスカベンジング活性、活性酸素除去活性を有すること、そして放射線耐性細菌細胞中においてカロテノイドは細胞膜等細胞表層脂質部位に局在していることが報告されている³⁾。これらのことより、放射線耐性細菌においては、その含有カロテノイドが放射線による細胞膜等の脂質の損傷を抑制し、ひいてはタンパク質等の他の生体分子の損傷をも抑制することにより生体を防護しているという機構が考えられる。本研究ではこのような生体防護機構を解明するために、代表的な生体脂質であるリノレン酸への γ 線照射による損傷に対する典型的カロテノイドであるアスタキサンチンの影響に関して解析を行った。

【方法】試料調製： 5.0×10^{-1} M リノレン酸ベンゼン溶液へ最終濃度 5.0×10^{-8} から 5.0×10^{-4} M となるようにアスタキサンチンを溶解させ、アスタキサンチン添加リノレン酸ベンゼン溶液を調製した。 γ 線照射：調製溶液に対して⁶⁰Co γ 線を線量率 400 Gy/min、空気雰囲気下、室温 (25°C) で 30 kGy 照射した。リノレン酸損傷の解析： γ 線照射によるリノレン酸損傷の程度は、リノレン酸の酸化的分解の結果生成する malondialdehyde 量を、TBA 比色法を用いて定量することにより評価した。

【結果】本実験系において 5.0×10^{-4} M のアスタキサンチンは γ 線照射によるリノレン酸の酸化的分解を統計的に有意ではないが抑制した (Fig. 3)。一方、 5.0×10^{-7} M、 5.0×10^{-8} M のアスタキサンチンはリノレン酸の酸化的分解を有意に促進した (Fig. 3)。我々は以前、 γ 線照射によるリノレン酸の酸化的分解に対して、典型的カロテノイドの1つである β -カロテンも同様の効果を示すことを報告している⁴⁾。ここで、 8.5×10^{-3} M の β -カロテンはリノレン酸の酸化的分解を有意に抑制することが示されている。これらのことより、 γ 線照射によるリノレン酸の酸化的分解反応に対して、カロテノイドは濃度条件によって防護効果あるいは促進効果を示すことが明らかとなった。

【結論】本研究により、放射線耐性細菌細胞中においてカロテノイドは γ 線照射による細胞膜構成脂質お

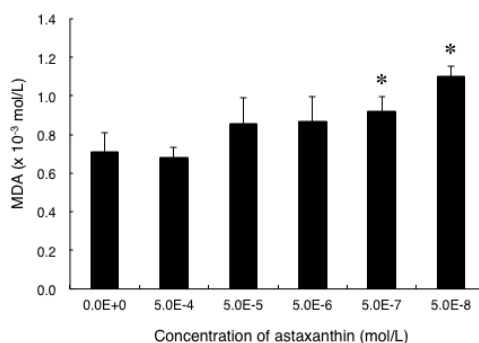


Fig. 3. Effects of astaxanthin on gamma radiation-induced oxidative degradation of α -linolenic acid. The horizontal axis shows the concentration of astaxanthin and the vertical axis shows the amount of MDA formed. Each data set is presented as the mean \pm SD of six samples from three independent experiments. An asterisk (*) indicates a sample with a significant difference from the control sample with no astaxanthin added ($P < 0.05$).

よびタンパク質等の生体分子損傷に対して防護的に機能することによりその生体防護機構に寄与しており、さらに細胞中のカロテノイド濃度は厳密に制御されていることが示唆された。

5) タンパク質中の Asp 異性化速度と立体構造との関係 定金豊 (鈴鹿医療科学大学)

【目的】 生理的な pH および温度において、タンパク質中のアミノ酸残基の構造が徐々に変化する。アスパラギン (Asn) 残基からアスパラギン酸 (Asp) 残基への変化や、Asp 残基の結合的な異性化 (α 結合から β 結合へ) および立体化学的な異性化 (L 体から D 体へ) は他のアミノ酸に比べ比較的速く進行する。この変化はスクシンイミド中間体を経由した反応経路が広く受け入れられ、Asp 残基の C 末側のアミノ酸がグリシン (Gly)、セリン (Ser)、アラニン (Ala) のような側鎖のかさが小さい残基のときに速く進むことが実験的に示されている。しかしながら、そのような 1 次構造を持つタンパク質中のすべての Asp 残基が異性化するわけではなく、Asp 残基付近のタンパク質内でペプチド鎖の自由度も大きく影響すると言われている。藤井 (京大炉) らはヒトの目の水晶体に存在するタンパク質、 α A クリスタリンの Asp 残基の異性化について詳細に解析し、特定の Asp 残基の D 化がラセミ化以上に促進することを示している。今回、タンパク質の立体構造が Asp 残基の異性化速度に与える影響を調べるために、タンパク質中と部分ペプチド中での Asp 残基の異性化速度について、様々な温度に静置し解析した。

【方法】 断片ペプチド T6 (TVLD⁵⁸SGISEVR) は Fmoc アミノ酸を利用した化学合成で作製した。リコンビナント・ヒト・ α A-クリスタリンは pET3-d 発現ベクターを用いて、定法に従って作製・精製した。これらを 50 mM リン酸緩衝液 (pH 7.4) に溶かし、脱気下、90°C (0~24 時間) または 50°C (0~21 日間) で静置し、異性化を進行させ、測定まで -80°C で保存した。Asp 残基の異性化はあらかじめ T6 ペプチドの Asp 残基を L-Asp、L-isoAsp、D-Asp、D-isoAsp に変化させた異性化ペプチドを合成し、これらの混合ペプチドが均等に分離する条件で定量した。リコンビナントタンパク質は、TPCK 処理したトリプシン溶液でペプチド断片として、上記の方法で特定 Asp 残基の異性化を定量した。

【結果】 ペプチド中またはタンパク質中に存在する Asp 残基 (58 番目) の β 結合への異性化を、50°C と 90°C で促進し、独自の HPLC 定量システムで測定した。(Fig. 4)

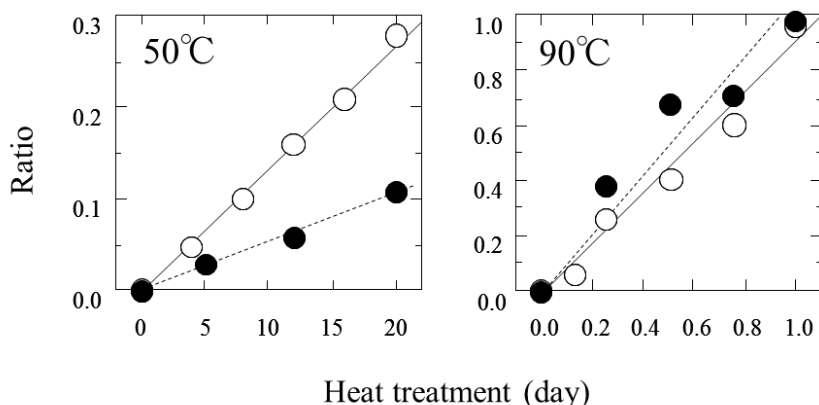


Fig. 4 Asp⁵⁸ 残基の β 結合への異性化
合成 T6 ペプチド中の Asp 残基 (○)
とリコンビナントタンパク質中の
Asp⁵⁸ 残基 (●) が isoAsp 残基になる割
合いを定量した。左のグラフは 50°C、
右のグラフは 90°C で促進したものを
示す。

50°C で Asp 残基 (58 番目) の β 結合への異性化を促進した結果、リコンビナントタンパク質中で顕著に異性化が抑制されていることが明らかになった。一方、90°C ではタンパク質中とペプチド中で大きな

違いが見られなかった⁵⁾。

【結論】クリスタリンタンパク質は比較的熱に安定なタンパク質で、CD スペクトルを用いた実験から、60℃を超えるとタンパク質の2次構造が変化することが明らかになっている。今回得られた、50℃でタンパク質内とペプチド内で Asp 残基の異性化速度に大きな差がみられ、90℃で差が消失する結果は、タンパク質中の2次構造の有無と関係していると考えられる。isoAsp 残基への変化はサクシニイミド中間体を経由するので、鏡像異性体である D 体への変化も同様に抑制されると考えられる。

6) 環境ストレスが影響する聴覚系疾患の解析 大神信孝 (中部大学)

【目的】工場等で発生する騒音ストレスは産業労働衛生上の深刻な問題となっている。騒音は幅広い周波数の音から成るが、工場等の重機、家庭の冷蔵庫や換気扇等は、0.1 kHz 付近の周波数の音を特徴とする、ヒト及びマウスも認識困難な低周波音を発生する。工場の労働者等を対象にした過去の報告によると、低周波騒音曝露は平衡感覚異常等の健康障害のリスクを高める可能性が指摘されている⁶⁾。しかしながら、様々な機器から発生する低周波騒音が、どのように平衡感覚に影響をあたえるのかに関してほとんど解析されていない。そこで本研究は、低周波音の平衡感覚に与える影響を明らかにする目的で、マウスに対する曝露実験を行った。

【方法】ICR 系統の野生型マウス

(n=15) に低周波音 (0.1 kHz、70 dB SPL) を約1ヶ月間曝露した。その間、ローターロッド、平均台歩行試験、歩行パターン解析、及び聴性脳幹反応 (ABR) 測定等を定期的実施し、平衡感覚や聴覚系に与える影響を解析した。形態解析は内耳の前庭を中心に実施した。統計的有意は unpaired t-test 等により算出した。

【結果】騒音曝露後、低周波騒音曝露群は、非曝露群と比較してローターロッド、平均台歩行試験等で平衡感覚異常を示した。次に、騒音曝露後の ICR 系統野生型マウスの内耳前庭の形態解析を行った。前庭 I 型有毛細胞のマーカーであるカルビンディン D28k 抗体を用いた免疫組織染色では、非曝露群と比較して低周波曝露群は前庭の酸化ストレスの上昇を伴い有毛細胞数の減少が観察された。さらに D-β-Asp 抗体を用いた免疫組織染色では、非曝露群と比較して、低周波騒音曝露群は前庭の辺縁部において、強い陽性像が観察された (Fig.5)。

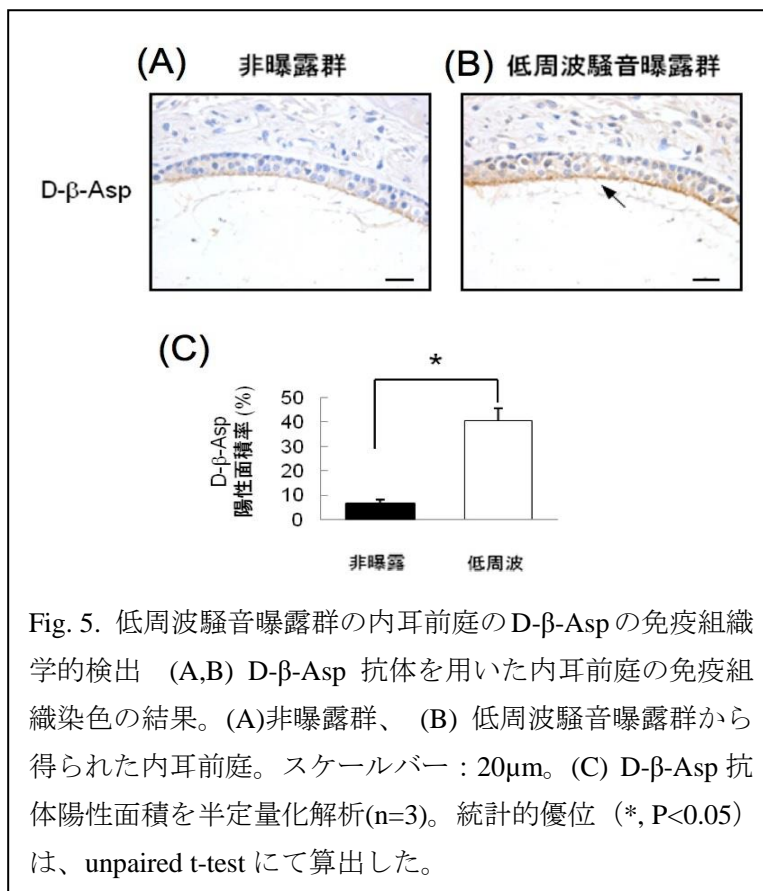


Fig. 5. 低周波騒音曝露群の内耳前庭のD-β-Aspの免疫組織学的検出 (A,B) D-β-Asp 抗体を用いた内耳前庭の免疫組織染色の結果。(A)非曝露群、(B)低周波騒音曝露群から得られた内耳前庭。スケールバー: 20μm。(C) D-β-Asp 抗体陽性面積を半定量化解析(n=3)。統計的優位 (*, P<0.05) は、unpaired t-test にて算出した。

【結論】 本研究より、低周波騒音は内耳前庭の酸化ストレスの上昇と形態異常を引き起こし、平衡感覚に影響を与える事が示唆された⁷⁾。また、低周波騒音をマウスに曝露すると、平衡感覚異常および内耳前庭の有毛細胞において、タンパク質異常凝集の存在を示唆する D-Asp が免疫組織染色により検出された⁷⁾。今後、タンパク質異常凝集の標的分子を同定し、環境ストレスが誘発する平衡感覚異常など聴覚系疾患の予防法の開発につなげたい。

7) トリプトファナーゼの活性部位における D-セリンとピリドキサル 5'-リン酸の結合を可能にする要因 島田秋彦 (筑波大学)

【目的】 トリプトファナーゼは光学異性体に対する立体選択性が厳格で絶対的であるため、通常 D-セリンが活性基質になることはない。しかし、高濃度のリン酸水素 2 アンモニウム溶液中では、それが活性基質に転じる。これまでの研究で、トリプトファナーゼの立体選択性を変化させるにはリン酸水素 2 アンモニウムが不可欠であることがわかっている。しかしながら、リン酸水素 2 アンモニウムはトリプトファナーゼの立体構造に小さな変化を与えることまでわかったものの、そのことがどのようにして D-セリンや D-トリプトファンなどの D-アミノ酸を活性基質にするのか未だに全くわかっていない。トリプトファナーゼの活性部位内で D-セリンが活性化するためには、ピリドキサル 5'-リン酸とアルディイミン結合 ($R^1-C=NR-R^2$ の構造式を持つイミンで、特に R¹ がアルデヒド基に由来する H のときアルミディンという) することが必要だがこの複合体ができる原因として次の 2 点が考えられる。

1. 高濃度のリン酸水素 2 アンモニウム溶液中で、D-セリンが化学的に L-セリンにラセミ化するため、ピリドキサル 5'-リン酸とのアルディイミン結合が可能になる。
2. 通常ではトリプトファナーゼの活性部位内の D-セリンはピリドキサル 5'-リン酸とアルディイミン結合できないが、リン酸水素 2 アンモニウム存在下ではそれが可能になる。

本研究では、上記 1 の高濃度のリン酸アンモニウム溶液中での D-セリンのラセミ化の可能性について検討した。

【方法】 0.4mM ピリドキサル 5'-リン酸を含む

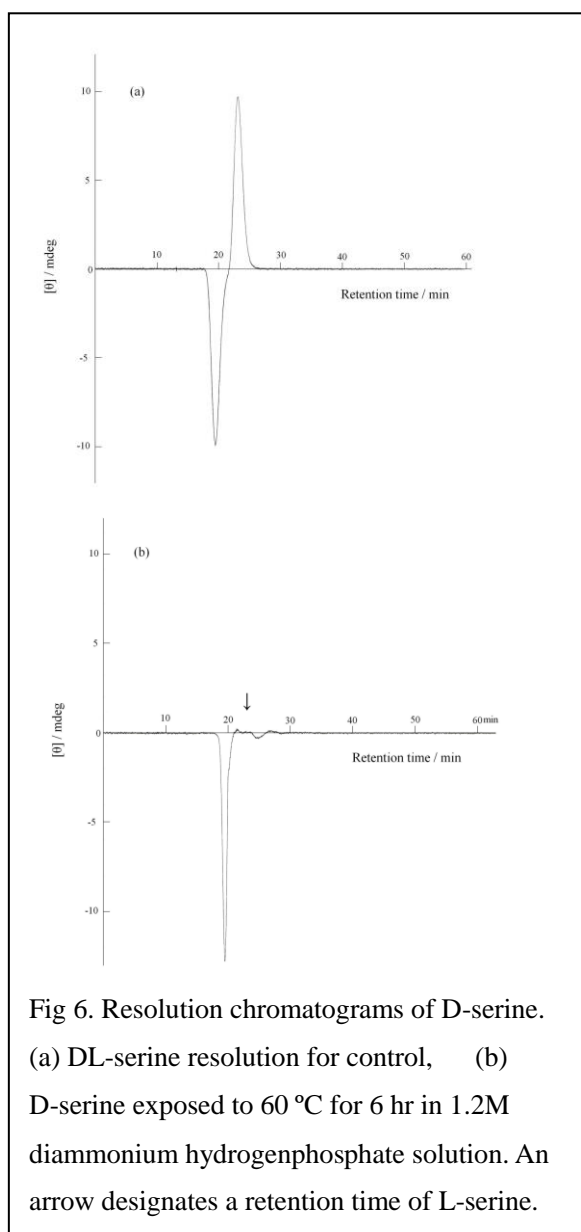


Fig 6. Resolution chromatograms of D-serine. (a) DL-serine resolution for control, (b) D-serine exposed to 60 °C for 6 hr in 1.2M diammonium hydrogenphosphate solution. An arrow designates a retention time of L-serine.

1.2M リン酸水素 2 アンモニウム溶液中に 20mM D-セリンを加え、60°Cで 6hr 振盪した。D-セリンのラセミ化の有無を調べるため、その溶液を光学分割カラム：クラウンパック CR(+)にかけて、D-セリンを光学分割した。溶離液は pH1.5 の過塩素酸溶液を用い溶離温度は 0°C、流速は 0.1ml/min とした。

【結果】 フリーの DL-セリンの光学分割は一般に難しいといわれている。そこで、溶離条件について試行錯誤した結果、分割最適条件はカラム温度が 0°C、過塩素酸の pH は 1.5、流速は 0.1ml/min であることが分かった。これに基づいて標準サンプルの DL-セリンを分割したところ Fig.6(a)のクロマトグラムが得られた。D-セリンの溶離時間は 19min で CD はマイナス側に、L-セリンのそれは 23min で CD はプラス側に出た。一方、Fig.6(b)は 1.2M リン酸水素 2 アンモニウム存在下で 60°C、6hr 曝した D-セリンを分析して得られたクロマトグラムである。Fig.6(b)では L-セリンのピークは全く見られなかった。このことから、D-セリンとピリドキサル 5'-リン酸とのアルディミン結合は、D-セリンのラセミ化によるものではないということが明らかにされた⁸⁾。

【結論】 本研究からリン酸水素 2 アンモニウム存在下で D-セリンはラセミ化されることがわかった。D-セリンが活性基質となる要因は、リン酸水素 2 アンモニウムによって引き起こされる微小な酵素の立体構造の変化によって D-セリンがピリドキサル 5'-リン酸とのアルディミン結合を可能にするのであるという可能性が高まった。今後は、それを明らかにするためには、D-セリン-ピリドキサル 5'-リン酸複合体形成の検知が不可欠であろう。

【参考文献】

- 1) N. Fujii, H. Sakaue, H. Sasaki H. and N. Fujii, "A rapid comprehensive LC-MS based survey of the Asp isomers in crystallins from human cataract lenses." *J. Biol. Chem.* **287**, (2012) 39992-40002.
- 2) T. Kinouchi, Fujii N. and Fujii N. "Substrate stereoselectivity of mammalian D-aspartyl endopeptidase." *J. Chromatogr. B*, **879**, (2011), 3349-3352.
- 3) T. Saito, "Extremophile; The radioresistant mechanisms of the radioresistant bacteria." *Viva Origino* **35**, (2007) 85- 92.
- 4) T. Saito and N. Fujii, "Damage of biological molecules induced by ionizing radiation and biological defense mechanisms II." *KURRI Progress Report 2009*, (2010) 137.
- 5) Y. Sadakane, N. Fujii and K. Nakagomi, "Determination of rate constants for beta-linkage isomerization of three specific aspartyl residues in recombinant human alpha A-crystallin protein by reversed-phase HPLC.", *J Chromatogr. B*. **879**, (2011) 3240-3246.
- 6) H. Takigawa, F. Hayashi, S. Sugiura, H. Sakamoto, "Effects of infrasound on human body sway." *Journal of Low Frequency Noise and Vibration* **7**, (1998) 66-73.
- 7) H. Tamura, N. Ohgami, I. Yajima, M. Iida, K. Ohgami, N. Fujii, H. Itabe, T. Kusudo, H. Yamashita, M. Kato, "Chronic exposure to low frequency noise at moderate levels causes impaired balance in mice." *PLoS ONE*. **7**, (2012) e39807.
- 8) Shimada A., H. Ozaki, T. Saito and N. Fujii "Reaction pathway of tryptophanase-catalyzed L-tryptophan synthesis from D-serine." *J. Chromatogr. B*, **879**, (2011), 3289-3295.

Gamma-ray and oxidative stress induce the abnormal aggregation of proteins; Study of analysis of the post-translational modifications and their protection mechanism. Noriko Fujii, Masaaki Sugiyama, Tadatashi Kinouchi, Takeshi Saito, Yutaka Sadakane, Nobutaka Ohgami, Akihiko Shimada Norihiko Fujii, Yuichi Kaji and Hisashi Kanamoto

nfujii@rri.kyoto-u.ac.jp

新人講演

(N2) 多次元的な気液二相流挙動の可視化

(京大原子炉, ETH Zurich¹) ○伊藤 大介, 齊藤泰司, Horst-Michael Prasser¹

1. はじめに

気液二相流は、電気ポットのような日常的な電化製品から原子炉炉心のような特殊環境下まで現れる現象であり、その複雑かつ魅力的な挙動に魅せられた研究者たちによって多くの研究が進められてきている。そのような流動場の把握のために様々な計測手法が開発されてきており、従来、プローブ法を用いた点計測による平均流動場の評価が多く行われてきている。ドリフトフラックスモデルや二流体モデルといった二相流解析の検証には、そのような実験データが有効である。しかしながら、近年ではコンピュータ技術の発展に伴い、界面追跡法¹⁾や粒子法²⁾といった高精度計算アルゴリズムによる流れ場の多次元解析が可能となってきた。それに伴い、高度な解析結果の検証に適用可能な実験データの取得が必要とされているが、高精度な時空間分布特性を同時に取得できるような手法は少なく、革新的な計測手法の開発や新規的な複合計測が重要となっている。

本研究では、気体と液体との電気伝導率の差異に基づく計測手法に着目した。気液二相流の電気的特性を利用した二相流計測としては、電気抵抗式プローブ³⁾が一般的である。プローブ先端に接触する媒質の電気抵抗の違いにより、局所のボイド率を求めており、簡易的に詳細な計測が可能であるため、いろいろな応用研究へ適用されてきている。しかしながら、点計測であるため、空間的な情報を得るためにはプローブの走査が必須となる。そこで、電気抵抗式プローブ法の原理を流路断面計測へ拡張し、流路断面に交差するように配置したワイヤー間の電気伝導率に基づくワイヤーメッシュトモグラフィ法⁴⁾が開発された。流路断面におけるボイド率の時空間変化を非常に高い時間分解能 (~10 kHz) で取得可能であることに加え、高温高圧条件への適用性も示されており、気液二相流の実験データベース構築に非常に有効な手法として注目されている。

その一方で、中性子を利用したイメージング技術は、水と空気中性子の減弱係数が大きく異なることから、気液二相流の可視化に非常に有効である。さらに、金属配管内の様子が容易に把握可能なことから、高温高圧条件における沸騰二相流の計測にも適用可能である。しかしながら、従来中性子イメージングにおいて、他の流動計測手法との併用による研究は少なく、中性子イメージングの特徴を生かした二相流研究のためにも他の手法との複合計測を行うことが有効であると考えられる。

本報では、気液相の電気伝導率の差異に基づく計測手法であるワイヤーメッシュトモグラフィ法及び液膜厚さ分布計測手法による気液二相流の多次元流動構造計測に関して紹介を行い、それらの手法と中性子イメージング技術との複合同時計測に向けた取り組みに関して示すこととする。

2. 電気伝導を利用した気液二相流計測

Fig. 1 にワイヤーメッシュトモグラフィ法によって計測されたボイド率分布の一例を示す。図は計測

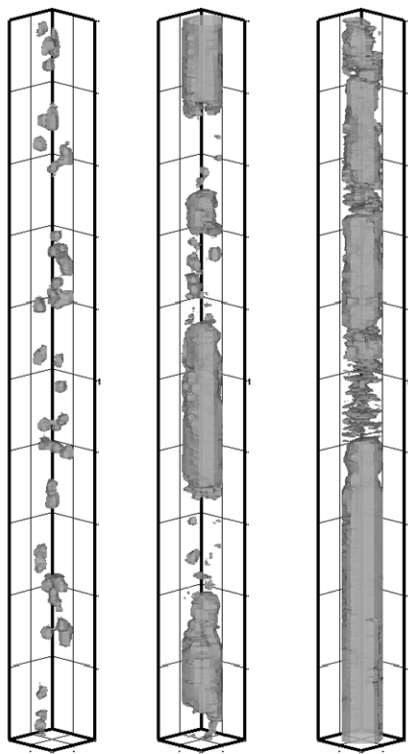


Fig. 1 Reconstructed gas phase structure in a pipe (left: bubbly flow, middle: slug flow, right: churn flow)

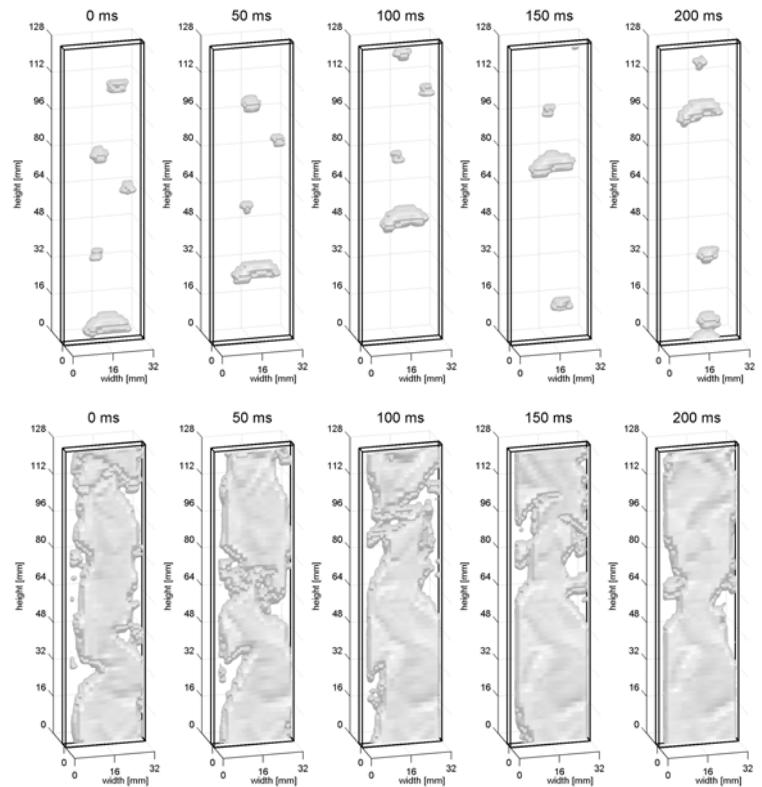


Fig. 2 Gas-liquid interfacial structure in narrow rectangular channel (upper: bubbly flow, lower: churn flow)

データに対して気相再構築を行い、気液の界面をプロットした3次元分布である。本結果より、気泡の大きさや位置がわかり、データ処理を行うことで、気泡数や界面積といった多くの情報を得ることができる。

近年では機器の小型化が進み、小さな流路内における二相流の計測が望まれてきている。そのような流れ場の計測に対しては、ワイヤーを流路断面に設置することが困難であり、流路壁面への電極設置による狭隘流路内二相流計測手法を開発してきた⁵⁾。本手法により、狭間隙における気相挙動の把握が可能になった。しかしながら、本手法では壁面と気泡との間に存在する液膜の検出が困難であり、その誤差評価が課題の一つであった。そのような中、ワイヤメッシュトモグラフィ法の原理を利用して、液膜厚さの2次元分布を計測できる液膜厚さ分布計測手法が考案された⁶⁾。電気的な液膜厚さ計測もまた古くから行われてきている手法であるが、それを空間分布計測に拡張したものである。本研究では、液膜厚さセンサを狭隘流路内二相流計測への適用し、ボイド率と液膜厚さの同時計測を行うことで、気液界面の詳細構造の可視化を可能にする新たな手法の開発を行ってきた。気泡流およびチャーン流において得られた気液界面の再構築結果を Fig. 2 に示す。32×1.5 mm²の流路断面を有する矩形狭隘流路において、

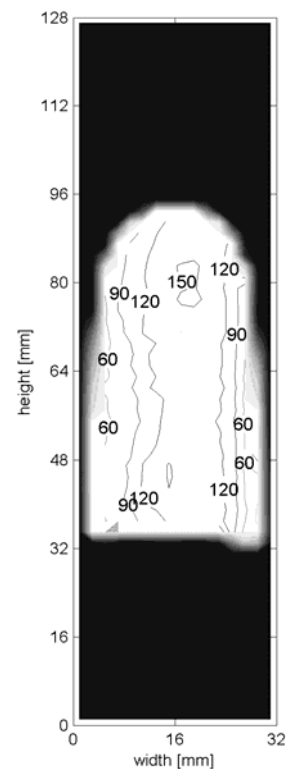


Fig. 3 Liquid film thickness distribution between bubble and wall

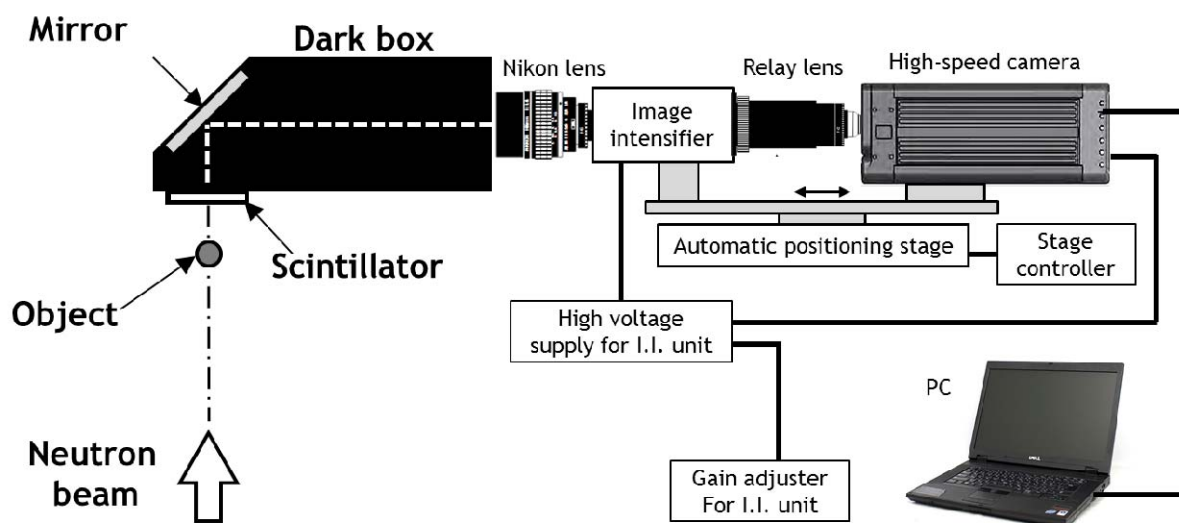


Fig. 4 System for neutron dynamic imaging.

2つの液膜厚さセンサを流路対向壁面へ設置し、液膜厚さ分布の計測を行った。本センサの空間分解能は2 mm であり、50~800 μm 程度の液膜厚さの検出が可能である。気泡流における結果においては、流路内を気泡が上昇していく様子が捉えられている。また、チャーン流においては、気相の構造に加え、壁面との間の液膜挙動の変化についても詳細に把握することが可能である。さらに、気泡と流路壁面との間の液膜厚さ分布を Fig. 3 に示す。図中の数値は液膜厚さ (μm) を示している。このような狭隘流路内においては、気液相の流動が大きく制限されるため、流路中央部において厚い液膜厚さが観測されることが分かった。

3. 気液二相流の中性子イメージング

電気伝導に基づく二相流計測手法と中性子イメージングとの同時計測に向けて、京都大学原子炉実験所 B4 中性子導管実験室における動画撮影システムの改良を行った。Fig. 4 に動画撮影のためのイメージングシステムの概略図を示す。サンプルまたはテスト部を透過した中性子は、コンバータによって可視光に変換される。その後、暗箱内において鏡で反射し、撮像系によって画像データとして保存される。本システムにおいては、イメージインテンシファイア (I.I.) を用いることで、小さな光を増幅し、高速度カメラによる画像取得を可能にしている。また、I.I.及び高速度カメラは自動ステージに固定することで、容易なピント調節を可能にした。画像データは PC に送られ、動画作成および画像処理などを行った。本システムにおける撮影速度は、中性子ビームの中性子束に依存するが、5MW 時においては 100~200 fps 程度の撮影が可能である。

Fig. 5 に本システムによって得られた矩形流路内空気-水系二相流の中性子イメージング画像を示す。本結果は、高速度カメラの撮影速度を 200 fps として撮影したものであり、流路内を気泡が上昇していく様子を動画として取得できていることがわかる。また、比較的大きな気泡の輪郭は捉えることができているが、画像中のノイズが多く、小気泡の検出は困難である。そのため、時空間フィルタリングによってノイズ除去を行う方法を構築する必要があり、さらなる高速度撮影に関しては今後の課題である。

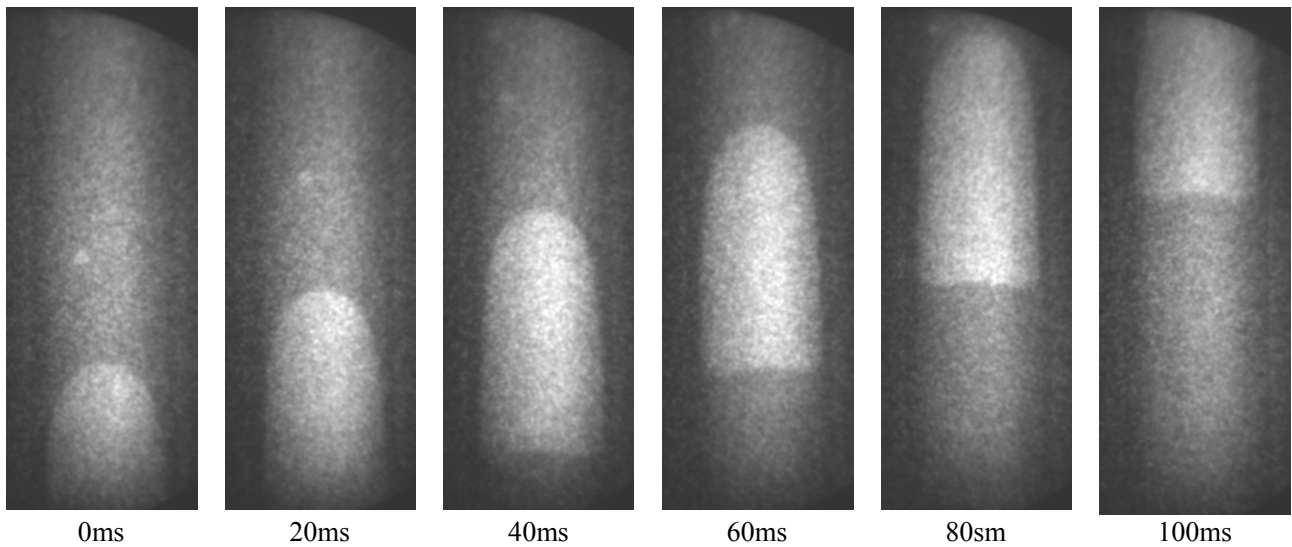


Fig. 5 Rising bubble in a narrow rectangular channel with a width of 20 mm and a gap of 2 mm.

4. おわりに

本研究では、電気伝導を利用した二相流計測手法と中性子イメージングによる動画撮影システムの開発及びそれらの気液二相流計測への適用を行ってきた。計測システムについてはすでに構築を終えており、今後、空気-水系二相流だけでなく、沸騰二相流における同時計測による精度検証及び実験データベースの構築を進めていく必要がある。また、中性子イメージング技術の高度化のためにも、撮像システムの改良及び画像処理技術の構築を行う予定である。

参考文献

- 1) C.W. Hirt and B.D. Nichols, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, *Journal of Computational Physics*, Vol.39 (1981) pp.201-225.
- 2) 越塚誠一, 粒子法による混相流解析, *日本機械学会論文集 B 編*, 74 巻, 742 号 (2008) pp.1226-1231.
- 3) R. van der Welle, Void fraction, bubble velocity and bubble size in two-phase flow, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.11, No.3 (1985) pp.317-345.
- 4) H.-M. Prasser, A. Böttger, J. Zschau, New electrode-mesh tomograph for gas-liquid flows, *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol.9, No. 2 (1998) pp.111-119.
- 5) D. Ito, H. Kikura, M. Aritomi, Micro wire-mesh sensor for two-phase flow measurement in a rectangular narrow channel, *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol. 22, No. 5 (2011) pp.377-382.
- 6) M. Damsohn, H.-M. Prasser, High-speed liquid film sensor for two-phase flows with high spatial resolution based on electrical conductance, *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol.20, No.1 (2009) pp.1-14.

Visualization of multidimensional gas-liquid two-phase flow behavior

Daisuke Ito, Yasushi Saito and Horst-Michael Prasser

itod@rri.kyoto-u.ac.jp

トピックス講演

(T1) ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光法の開発

(京大原子炉、高輝度光科学研究センター¹、原子力機構²) ○増田亮、黒葛真行、小林康浩、北尾真司、瀬戸誠、齋藤真器名、依田芳卓¹、三井隆也²

1. はじめに

メスバウアー分光法は特定の原子核をプローブとして原子の電子状態やダイナミクスを測定する手法である。原子核励起準位のエネルギーに対応する γ 線を用いるため試料環境制限が緩いこともあって、金属材料・生体物質・ソフトマターと様々な物質の物性に対する研究に用いられてきた。一方で、適切な γ 線を発生する放射性同位体が市販されていることから、プローブに用いられている原子核は ^{57}Fe 及び ^{119}Sn が殆どである。しかし、適切な光源さえあればNi等の遷移金属・Eu等の希土類元素など45元素に含まれる原子核をプローブとしたメスバウアー分光法が可能である(表1参照)¹⁾。そのような適切な光源を確保する手段として中性子照射等による原子核反応によって適切な放射性同位体を作成する方法がある。実際に我々は ^{57}Fe ・ ^{119}Sn のほか、 ^{125}Te ・ ^{129}I ・ ^{197}Au といった同位体用の γ 線源を作成し、それらをプローブ核としたメスバウアー分光法の測定を行ってきた。

一方で、そのような γ 線源に適した放射性同位体が存在しない、または存在しても半減期が短すぎるなどの理由から使いにくい場合も多々ある。このような場合、放射光を光源にすることができる。放射光は連続スペクトル光であり、およそ100keVを上限とした任意のエネルギーのX線を選択的に取り出せる。したがって、プローブ核に適したエネルギーのX線を用いることで原子核共鳴を起こし、メスバウアー分光を行うことが可能である。また、放射光は指向性があり高い輝度を有する為、高圧実験等の試料環境が小さい実験等にも有効に応用できるという利点もある。このため、1978年に初めて放射光で ^{57}Fe の核励起が観測されて以来、²⁾放射光を用いたメスバウアー分光法は放射光核共鳴散乱法として発展を続けている。この放射光核共鳴散乱法ではSiのアバランシェフォトダイオード(APD)検出器が散乱線の検出器として通常使われるが、APDの検出効率は γ 線のエネルギーが上がると著しく低下するとい

表1 メスバウアー分光が観測されている元素。緑色の元素にはメスバウアー分光のなされた核種がある。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	104~														
* Lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
**Actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

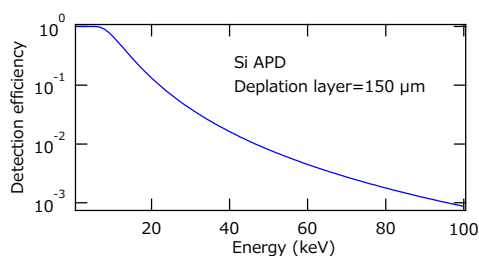


図1 空乏層 150 μm の Si-APD 素子の検出効率。

放射光メスbauer分光法と呼ばれている。³⁾本手法により多くの核種がプローブ核として利用可能になると期待されるが、そのような核種の一つに ^{174}Yb (第1励起状態のエネルギー76.5keV)がある。Ybのメスbauer分光法は ^{170}Yb をプローブとした手法が同位体線源で主として行われているが、 ^{170}Yb の天然同位体存在比が3%しかないにもかかわらず行われているのは、同位体線源 ^{170}Tm が天然存在比100%の ^{169}Tm への中性子照射で作成され、その半減期も127日と使いやすいからである。⁴⁾一方、 ^{174}Yb は同位体存在比が31.8%とYbの安定同位体中で最大であり、試料に対する同位体富化が必須でないにもかかわらず、同位体線源 ^{174}Lu の作成に加速器が必要という手間がかかり、そう広く行われてこなかった。このような線源に関わる困難は、放射光を光源とすることで大きく緩和できる。実際、 ^{174}Yb については放射光による核励起がすでに報告されている。⁵⁾本発表では放射光メスbauer分光法の光学系を概説し、それによって実現した ^{174}Yb の放射光メスbauer測定について議論する。

2、放射光メスbauer測定系

放射光メスbauer測定系の概略図を図2に示す。主としてこの測定系は放射光源に加えて、透過体

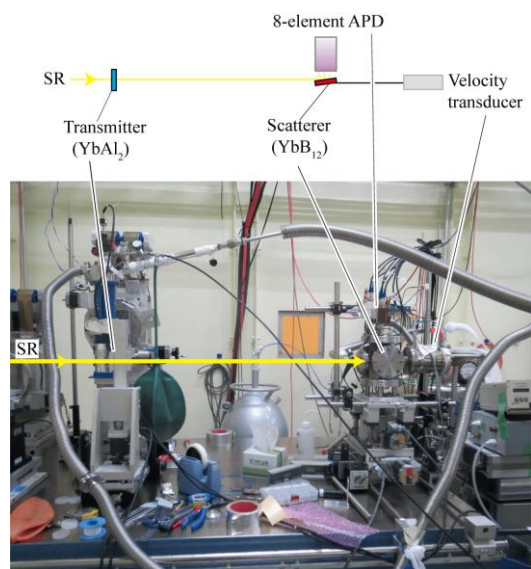


図2 放射光メスbauer分光法の測定系。上段：測定系の概略図。

下段：測定系の写真。黄色い線は放射光の経路

と散乱体及び散乱体からの散乱に対する検出器からなる。透過体と散乱体は同じ共鳴核種を含むが、化学組成は異なっても良い。今回、SPring-8のBL09XUで行った ^{174}Yb のケースでは、透過体に YbAl_2 (158 mg/cm^2) を、散乱体に YbB_{12} (736 mg/cm^2) を用いた。どちらも無反跳分率、すなわちメスbauer効果の起きる確率を高めるために冷却しており、 YbAl_2 は19K、 YbB_{12} は26Kであった。また、同位体富化は双方ともしていない。さて、白色の放射光は透過体を経由すると、透過体の共鳴核準位に対応するエネルギーの部分が吸収される。その後、散乱体が

¹⁾ 原子核の励起準位が脱励起する時、そのエネルギーが γ 線の放出に使われるのではなく、周囲の電子の励起に使われる過程。

放射光を散乱し、散乱体の共鳴核準位に対応するエネルギーの部分のみ散乱される。この時、透過体と散乱体の共鳴核準位のエネルギーが同一であれば、放射光の強度は透過体によって吸収されているために散乱体からの散乱が弱まる。一方、2者のエネルギーが異なれば、透過体の吸収の影響を受けないため、強く散乱が起きる。従って、速度トランスデューサーを使うことでドップラー効果により散乱体の核準位のエネルギーを変調してやることで、透過体を経た放射光のエネルギースキャンを行うことができる。このような仕組みによって、APD 検出器に届く散乱光には通常メスバウアースペクトルと同様の、吸収スペクトルが測定される。通常の場合、透過体ないし散乱体のどちらか一方を測定試料とし、もう一方をエネルギー基準試料とする。エネルギー基準試料は核準位の分裂の無い物を選ぶ。すなわち、原子核周囲の電子系との相互作用による超微細分裂の無い物を選ぶ。一方で測定試料には特に制限は無い。今回については、散乱体である YbB_{12} も透過体である YbAl_2 も同位体線源のメスバウアー測定により核準位の分裂が無いことが知られており、より無反跳分率の高い YbB_{12} を基準体と見做している。

ここで、APD 検出器で検出される散乱は原子核の励起準位のエネルギーを有する X 線だけでは無いということに注目したい。実際、多くの原子核の共鳴散乱では内部転換過程を経て放出される蛍光 X 線があり、これは内部転換過程を経ない直接の γ 線よりもエネルギーが低く、APD による検出効率を高めることが出来る。実際、 ^{174}Yb においては、内部転換過程は直接 γ 線が放出される過程の 9.43 倍あり、また内部転換過程を経ることで 52keV の $\text{K}\alpha 1$ 線や 7.4keV の $\text{L}\alpha 1$ 線などが放出される。図 1 を見て頂ければ、直接散乱される 76.5keV の γ 線と比べて、APD による検出効率が、蛍光 LX 線では 2 桁高いこと分かる。しかし、 ^{174}Yb の放射光核共鳴散乱においては、この蛍光 X 線を測定してなお毎秒 0.5 カウントしか得られず、⁵⁾十分なカウント数を得るには時間がかかりすぎる状態であった。我々はこの検出効率をさらに改善するため、内部転換過程において蛍光 X 線の他に放出される内部転換電子を測定する測定系を新規に開発した。図 3 にその写真を示す。内部転換電子はこれまで X 線窓によって遮られていた

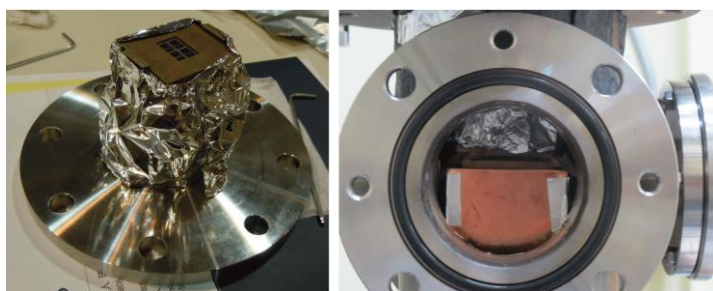


図 3 内部転換電子測定用チャンバ一体型 APD 検出器。左が APD 検出器本体で、右はそれをチャンバーに取り付けたところ。

ため、散乱体と同じチャンバーに APD 素子直付し、また空気による減衰を防ぐためにチャンバーは真空になるようにしている。 ^{174}Yb の核共鳴散乱過程における内部転換電子に対する本 APD 検出器の検出効率は 100% と期待される。また、チャンバーと一体化したことにより試料と検出器の距離をより近づけることにも成功し、より効率良く散乱線が検出できるようになった。

3、 ^{174}Yb の放射光メスバウアースペクトル

上述の測定系を用いることで、得られた YbAl_2 の ^{174}Yb 放射光メスバウアースペクトルを図 4 に示す。このときの計数は毎秒 4 カウントであり、文献 4 と比較して 8 倍もの増大を達成した。また、測定時間は 34 時間であった。このスペクトルを、同位体線源のメスバウアースペクトルと同様にローレンツ関数で評価したところ、吸収ディップでの速度は -0.02 ± 0.04 mm/s となった。この温度では YbAl_2 の価数は

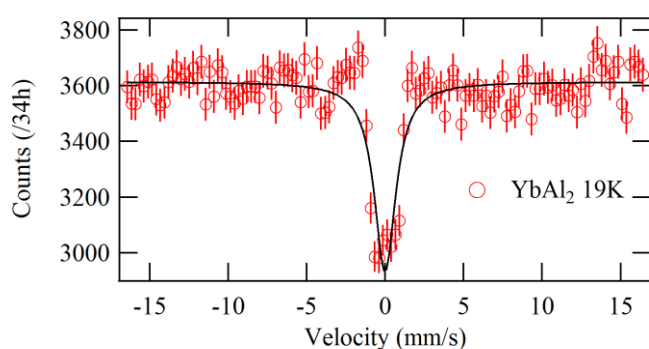


図4 ^{174}Yb の放射光メスバウアースペクトル。

2 価に近い中間価数であり、 YbB_{12} が 3 価に近い中間価数であるため、価数の違いによるアイソマーシフトから吸収ディップの速度は 0 mm/s では無いはずである。しかし、同位体線源による ^{170}Yb でのメスバウアー分光から予想される Yb^{2+} と Yb^{3+} のディップ速度の差は 0.07 mm/s 程度しかなく、中間価数同士であったこともあっては測定誤差程度の違いになってしまっているものと思われる。⁴⁾ また、ローレンツ

関数で評価したのは簡便のためであり、実際にはこの手法による放射光メスバウアースペクトルはローレンツ関数にならない。詳細な評価式は文献 3 を参照して頂きたい。

この測定系にさらなる改良を加えることで、一層の計数効率の改善が可能である。例えば、現在は同位体富化をしていない散乱体について同位体富化をすることで、計数の向上が見込まれる。これは、特に内部転換電子にとって、 ^{174}Yb 以外の原子核はただの遮蔽物であり、 ^{174}Yb 同位体富化によって他の Yb 核種と言う遮蔽物が取り除かれるためである。このような改良により計数効率が改善すればダイヤモンドアンビルセル等を用いた高圧実験等、極限環境下の実験も視野に入ってくるであろう。実際、多くの Yb 化合物において、高圧・強磁場といったパラメーターによって Yb の価数と共に磁性が変化することが知られており、磁性が変化する近傍における磁気秩序のゆらぎの研究にとって ^{174}Yb 放射光メスバウアー測定法は有力な実験法になると思われる。特に、 ^{170}Yb の同位体線源メスバウアー分光法と異なり、測定試料(ここでは透過体)の同位体富化が必須で無いことはメスバウアー分光のために特殊な試料を作る必要が無いことを意味しており、バルク測定や X 線回折といった他の手法で測定された試料をそのまま使える点で実用上の利点が高いと言えよう。

また、本手法は Yb のその他の核種にも容易に応用可能である。実際、 ^{174}Yb の他に $^{171}\text{Yb} \cdot ^{172}\text{Yb} \cdot ^{176}\text{Yb}$ による放射光核励起が観測されており、これらをプローブ核とした放射光メスバウアー分光法が期待できる。これらは同位体富化率が順に $14\% \cdot 22\% \cdot 13\%$ となっており、 ^{174}Yb より少ないものの同位体富化が必須でない。また、同位体線源で行われている ^{170}Yb も含め、これらは原子核のパラメーターが異なる。従って、原子核の磁気モーメントや価数変化への鋭敏さが異なるため、調べたい物性に応じて適切な核種を選ぶことで、より分解能の良い情報を得ることが出来ると思われる。

4、おわりに

近年進展の著しい放射光メスバウアー分光法についてその仕組みを概説し、それを用いて測った ^{174}Yb 放射光メスバウアー測定について議論した。内部転換過程に付随する蛍光 X 線を検出する初期の測定系から内部転換電子も検出するように測定系を改良することによって 8 倍の計数効率を得ることに成功し、 YbAl_2 の放射光メスバウアースペクトルを 34 時間で測定することが出来た。また、本測定系にはさらなる計数改善の余地があり、高圧等の極限環境下での Yb 化合物についての物性研究に対する有力な手法になることが期待される。加えて本測定系は Yb の他の核種にも応用可能であり、研究対象に応じた適

切な核種を選ぶことで、より分解能の良い情報を得ることが出来ると思われる。

また、本発表では最初に述べた「ダイナミクス」の研究についてはほとんど触れなかった。例えばこれはメスバウアー効果を起こさなかった核共鳴過程を通じて研究することができ、核共鳴非弾性散乱法として知られている。⁶⁾この手法もまた様々に応用されており、直近では、非ヘム鉄酵素の⁵⁷Fe核共鳴非弾性散乱測定から、その触媒過程における反応性中間状態の振動状態を調べ、この中間状態の構造を決定することに成功している。⁷⁾内部転換電子を測定する手法は、この核共鳴非弾性散乱にも適用可能である。したがって、核共鳴非弾性散乱の計数についても一層の増大が期待されるところである。

謝辞

本研究における YbB₁₂ 試料は茨城大学・伊賀文俊教授よりお分け頂いた物である。また、内部転換電子測定用の APD 検出器の作成においては KEK・岸本准俊二教授に多くの有益な助言を頂いた。両氏に厚くお礼申し上げる。また、本研究は SPring-8 のビームライン BL09XU 及び BL11XU にて、課題番号 2011B3501、2012A0086、2012A3501 を通じて進められたものである。

参考文献

- 1) M. Seto, *Hyoumenkagaku* **31** (2010) 224 (in Japanese).
- 2) R. L. Cohen, G. L. Miller, and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 381.
- 3) M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 217602.
- 4) G. K. Shenoy and F. E. Wagner, *Mössbauer Isomer Shifts* (North-Holland, Amsterdam, 1978) p. 711.
- 5) R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Haruki and S. Kishimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 094716.
- 6) M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang and M. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3828.
- 7) S. D. Wong, M. Srncic, M. L. Matthews, L. V. Liu, Y. Kwak, K. Park, C. B. Bell III, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, S. Kitao, M. Seto, C. Krebs, J. M. Bollinger, and E. I. Solomon, *Nature* **499** (2013) 320.

Development of synchrotron radiation based ¹⁷⁴Yb Mössbauer spectroscopy

Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao, Makoto Seto, Makina Saito, Yoshitaka Yoda, and Takaya Mitsui

masudar@rri.kyoto-u.ac.jp

一 般 講 演
(ポスター発表)

(P1) 中性子放射化分析による漢方薬及び生薬中に含まれる重金属の分析

(お茶大、京大原子炉¹⁾) ○古田悦子、石原祥子、奥村良¹、飯沼勇人¹

1. はじめに

漢方とは中国伝統医学の一種であり、漢方薬はこの医学の理論に基づいて適用された薬を指す。漢方薬の原料は主に、薬草（ハーブ）、動物の生体の一部、鉱石など、自然由来の成分が用いられ、これらを総称して生薬という。

漢方薬は古くから主に中国国内で病気の治療や症状の改善に利用され、現在でもその多くを専門の漢方医が患者に処方する、あるいは製薬会社がこれらを販売している。現在では西洋医学と対比され¹⁾、その薬の効果や副作用が少ないと考えられる特徴に着目され、世界中の人々からの支持を得、広く利用されている²⁾。また、中国伝統医学及び漢方への学びが普及した結果、この薬を取り扱う医師及び製薬会社が中国以外にも存在するようになり、さらに海外での現地購入やインターネットを利用した個人輸入が可能となったなどの理由から、中国以外の人々が容易に漢方薬、及び原料を手に入れられるようになった。

過去の研究から、一部の漢方薬及び生薬には、砒素（以下 As）及び水銀（以下 Hg）が多量に含まれている^{3,4)}。これらの含有は、生薬の一種の鉱石として、鶏冠石（化学式 As_4S_4 ）及び辰砂（化学式 HgS ）などが原材料であるためである⁵⁾。しかし、これらの鉱石が成分の一種として含まれているという成分表示が、必ずしもすべての漢方薬に付属しているわけではない⁵⁾。また含有に至った別の理由として、薬草やハーブが他の植物よりも比較的空気中の Hg や特定の元素を吸入しやすく、これらの生薬を利用した漢方から検出したとも考えられている⁶⁾。

本報告は、不特定数の漢方薬、及び生薬をいくつかの国と手段を用いて購入し、これらに含まれる金属元素の分析を目的とし、その結果について国別、試料別にまとめたものである。

2. 実験方法

2.1. 試料

本研究は、表 1 に示す 5 群により購入した漢方薬 72 種類、生薬 47 種類の合計 119 試料を対象とした。試料群 2 および 5 以外は、現地でのみ購入可能であることが特徴である。

丸薬、錠剤、顆粒、及び植物形態の試料は全て瑪瑙製の乳鉢を使用し粉末化した。試料は 1 回の服用量及びこの服用量が 150mg を超過するものに関しては、約 100~150mg の範囲を量り、高純度のポリエチレン袋に二重に封入した。各試料は $n=3$ とした。

2.2. 標準試料の作成

試料群 1 を対象に実施された予備実験において、特に目立って検出された As, Hg の他に、アンチモン、クロム、コバルト（以下 Sb, Cr, Co）を加えた計 5 元素を対象に、液体標準試料を作成した。試薬

表 1 漢方薬及び生薬試料一覧

試料群	試料数	購入国／都市	購入方法	試料形状
1	12	中国／上海	現地の医師の処方箋を得て購入	漢方薬（錠剤，丸薬）
2	8	中国	日本からインターネットを通して購入	漢方薬（粉末，錠剤，顆粒）
3	11	韓国／ソウル	現地の市場	漢方薬（粉末）
4	47	ベトナム／ホーチミン	現地の市場	生薬（植物体の一部）
5	35	日本／東京	スーパーマーケットのドラッグコーナー	漢方薬（錠剤，顆粒）

を吸収させるフィルターは ADVANTEC 5A, $\Phi 16\text{mm}$: ADVANTEC MFS, INC を使用し、約 1M 硝酸に一晩漬けた後、蒸留水で洗浄し、ドラフト内及び紫外線ランプ下にて乾燥させる洗浄処理を行なった。これらのフィルターを 5 枚重ねたものに、上記の元素吸光用試薬を 10~50 μl の範囲の濃度を組み合わせられた容量を吸収させ乾燥した。

液体標準の他に、岩石標準試料 JA-2, JR-2 (GSJ; Geological Survey of Japan) を約 100~150mg を用いた。全ての標準試料を各カプセルに試料とともに封入した。

2.3. 中性子照射及び γ 線測定

照射は、京都大学実験原子炉において、熱中性子線 $5.50 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ を 30 分間とした。クーリングタイムは 7~16 日とし、中・長半減期核種の定性及び定量を行った。 γ 線測定は CANBERRA GC-4020-7500SL-2002CSL 検出器を使用した。この検出器の性能は、 ^{60}Co , 1332keV の検出効率：43.1%，分解能は、同じく 1332keV の半値幅 1.75keV である。測定時間は試料毎の γ 線強度により 600~4000 秒とした。

得られた γ 線スペクトルの解析は、解析ソフトウェア GAMA-08⁷⁾を用いた。検出限界は試料のバックグラウンドに依存し、SD の 3 倍とした。

3. 結果

3.1. 定量の信頼性に関する検討

岩石標準試料中の 3 元素に着目してスペクトル解析を行った結果を表 2 に示す。表 2 は、対象元素の既知濃度と、本実験において、その元素の有するエネルギー値に検出されたピーク値を計算した結果を示したものである。

表 2 岩石標準試料内の 3 元素の既知濃度と、本実験における定量結果の比較

濃度 ppm	着目元素		
	JA-2		JR-2
	Cr (320keV)	Zn (1115keV)	Cs (796keV)
文献値	436	64.7	25.0
定量値	462 \pm 26	64.8 \pm 0.5	25.3 \pm 1.3

表 2 より、本実験の定量結果は、文献値と誤差範囲以内において良く一致した。

3.2. 漢方薬及び生薬中重金属元素の定量結果

表3は、今回液体標準を作成し、より厳密な定量を試みた5元素の解析結果を試料群ごとにまとめたものである。括弧内の数値はその核種が検出された試料数を表す。試料群1に関しては、特定の元素に関して極めて高濃度を示したため、より詳細な定量結果を表4に示した。標準偏差を示していないデータは、全照射を通して定量可能となるデータが一つしか得られなかったものであり、一は定量不可か有意な数値が得られなかったことを示す。

表3 試料群2~5における注目元素濃度の濃度 (ppm)

試料群 (数)	測定核種				
	⁵¹ Cr	⁶⁰ Co	⁷⁶ As	¹²² Sb	²⁰³ Hg
群2(8)	2.2±2.2(5)	0.65±0.77(6)	—	0.097±0.036(3)	0.57±0.23(3)
群3(11)	1.6±1.7(5)	0.25±0.11(8)	60(1)	0.093±0.080(4)	0.53±0.18(5)
群4(47)	4.1±8.7(31)	0.45±0.83(39)	2.1(1)	0.20±0.46(28)	1.8±1.2(37)
群5(35)	1.8±1.0(5)	0.25±0.17(8)	17(1)	0.069±0.036(2)	0.12±0.19(9)

表4 注目元素における試料群1の濃度 (ppm)

試料 番号	名称	測定核種				
		⁵¹ Cr	⁶⁰ Co	⁷⁶ As	¹²² Sb	²⁰³ Hg
1	牛黄解毒片	<47	4.1±0.041	83,000 ±2,000	250±4.3	16±23
2	六神丸	<140	<7.8	74,000 ±15,000	330±50	74,000 ±9,800
3	六味地黄丸	<1.5	0.33±0.11	1.6	<0.028	0.44±0.72
4	十全大補丸	2.2±1.5	0.93±0.97	<0.91	<0.022	1.1±0.81
5	胃気疼片	62±4.9	1.7±0.18	12±2.6	0.40±0.34	2.0±1.9
6	黄连上清片	6.2±4.5	0.58±0.022	2.8	<0.015	0.92
7	天麻首烏片	1.6	1.1±0.63	1.9	0.18	—
8	木香順気丸	—	0.92±0.50	—	—	4.8
9	麻仁丸	<3.0	0.29	<0.90	0.22	44±3.3
10	青果丸	8.0	1.1	—	—	—

1群の中国国内（上海）でのみ入手可能な試料の一部に関して、牛黄解毒片はAsがおよそ8.3%、六神丸はAs及びHgが各々およそ7.4%検出された。その他の試料に関して、胃気疼片がCr及びAs、麻仁丸がHgなどが、比較的高い濃度を示した。

試料群1以外に関して、特定の元素について極めて高濃度の定量結果が得られたものはなかった。特にAsに関しては、これらの試料群内に有意な量は検出されなかった。一方、微量ではあるが多くの試料にHgなどの注目元素の一部が検出された。

3.3. その他の検出元素

表中に示す元素の他に以下の元素が有意に検出された。: Sm, Hf, Ce, Sc, Lu, Ba, K, La, Sr, Br, Sb, Cs, Rb, Fe, Zn, Ca, Na, Ta, Mn, Mo, I, Gd, Ho, Yb, Pa, Np, Tb, U, Th, Eu, Ir

4. 考察

4.1. 試料群1について

試料群 1 中の牛黄解毒片 (試料 No.1)はその処方箋において、成分として「鶏冠石」という記述がある。またその含有量は平均 $7 \pm 1\%$ であり、多いもので 13% ほど含むものも知られているため⁸⁾、定量的にもこの検出結果は処方箋に明記された As 鉱石によるところが確実であると考えられる。一方、六神丸 (試料 No.2)に関しては、その処方箋にこのような生薬を含んでいることは明記されていないため、これらの元素が何から由来するものか断言することはできない。しかし、過去に日本へ輸入された際の六神丸には鶏冠石及び辰砂が含まれていたという歴史的記録がある⁹⁾ことから、これらの元素も牛黄解毒片と同様に、鉱石に由来するものと推測される。さらに今回の分析から、牛黄解毒片も同様であるが、他の試料よりも Sb が多量に含まれているという結果が得られた。Sb は一般的に土壌中に含まれる元素であり、As と同族であり、さらに輝安鉱と呼ばれる鉱石の主成分としても知られ、硫化物 (化学式 Sb_2S_3) の形で鶏冠石と共に採掘される¹⁰⁾。従ってこの元素が牛黄解毒片に比較的多量に検出されたことは、鶏冠石を精製する過程における混入や、精製が不十分であり除去できなかった Sb が残ったと推測できる。すなわち、Sb の存在は、六神丸における鶏冠石の存在を支持するものといえる。しかし確実にこれらの元素が鶏冠石及び辰砂から由来するものなのかを判断するためには、化学構造の決定が不可欠であり、今後の調査の課題となる。

4.2. 試料群 2~5 について

試料群 4 は、生薬のうち植物を対象に収集した試料の分析結果となる。この試料群 4 では特に Hg に関して、全試料数に対する検出された試料数の割合が高かった。植物に関し、どの植物体かに関わらず微量の Hg が検出されたという報告もある⁶⁾ことから、植物体を生薬として調合した漢方薬を分析すると、少なからず Hg が検出される可能性が高い。また、Sb と Hg の定量値が他の元素と比べて一桁高かった。これは試料を粉末化する前に試料外部を拭き取っていないため、試料内部だけでなく外側に付着した土壌に含まれる元素も結果に含まれている可能性がある。一方、Hg に関しては、石炭燃焼などによる大気汚染が原因とする報道もあり、長期にわたり煎じて飲むなどする使用者は、良く洗浄して用いる必要があると考えられる。また標準偏差が大きいことから、その金属元素の含有量は植物の採集場所や植物体の部位など各々の試料の性質に依存すると考えられる。

試料群 5 は、全試料中に対する注目元素が検出された割合が低かった。

いずれの定量値においても、標準偏差が高いことから、漢方薬及び生薬中の金属元素の含有量に関して、漢方薬であったらそれを構成する生薬、また生薬に関して、今回検証した植物においては、その部位や採集場所の違いによりその定量結果にばらつきが生じるため、単純に国ごとの比較を行うことはできなかった。

5. 結論

INAA を用いて 4 カ国 5 ルートから入手した漢方薬及び生薬内に含まれる金属元素の定性及び定量分析を行った。全 119 試料を購入ルート別の群に分け、Cr、Co、As、Sb、Hg 元素に着目しその定量結果をまとめたところ、試料の性質によってその含有量にバラつきが見られた。

中国から医師の処方箋を得て購入された 2 試料に多量の As が検出された。牛黄解毒片は処方箋の記述からその由来が As 鉱石であると考えられるが、六神丸に関しては明確な記述がなかった。

漢方薬の原料となる生薬のうち、植物に関してベトナムで購入した 47 試料を分析した結果、Hg が他

の試料と比較して高い割合で検出された。これは植物体の多くが微量の Hg を含んでいるという報告を裏付けるものであり、植物由来の生薬を使用した漢方は少なからず Hg が検出されるという可能性を示唆した。また得られた標準偏差の値から試料ごとの含有量にバラつきが大きく、その原産地及び植物の種類や部位などに依存することが推察される。

全試料数に対して、今回着目した 5 元素が検出された試料数の割合が最も小さかったのは、日本で購入したものであった。

謝辞

本研究を実施するにあたり、JAEA の初川雄一氏にベトナムにおいて試料の購入をしていただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T P Lam, "Strengths and weaknesses of traditional Chinese medicine and Western medicine in the eyes of some Hong Kong Chinese", *J Epidemiol Community Health* **55** (2001) 762-765.
- 2) G. J. Garvey, G. Hahn, R. V. Lee and R. D. Harbison, " Heavy metal hazards of Asian traditional remedies", *International Journal of Environmental Health Research* **11** (2001) 63-71.
- 3) 遠藤和豊他 日本薬学会 第 113 回年次大会会報 (1993)、大阪
- 4) 矢永誠人、戸沢満智子、太田英樹、串田一樹、蛭沼利江子、中国製生薬製剤中の微量元素の定量、65 巻 1 号 P25 (1993)
- 5) K. Cooper, B. Noller, D. Connell, J. Yu, R. Sadler, H. Olszowy, G. Golding, U. Tinggi, M. R. Moore and S. Myers, "Public health risks from heavy metals and metalloids present in traditional Chinese medicines", *Journal of Toxicology and Environmental Health, A* 2007 **70** (2007) 1694-1699.
- 6) L. de Temmerman, R. Vandeputte and M. Guns, "Biological Monitoring and Accumulation of Airborne Mercury in Vegetables", *Environ. Pollut. Ser. A* **41** (1986) 139-151
- 7) 鈴木章悟、岡田往子、平井昭司、放射化分析用 γ 線スペクトル解析プログラムの開発、*Radioisotops* **157** (2008) 429-435.
- 8) P. Baláz and J. Sedlák, " Arsenic in Cancer Treatment: Challenges for Application of Realgar Nanoparticles", *Toxins* **2** (2010) 1568-1581.
- 9) <http://www.kameroku.co.jp/history/2013.11.10>、閲覧
- 10) 堀秀道、楽しい鉱物図鑑、草思社、東京 (1993) p36

Neutron activation analysis of heavy metal elements in Chinese medicines and medical herbs.

Etsuko.Furuta, Sachiko.Ishihara, Ryou. Okumura and Yuuto. Inuma,

furuta.etsuko@ocha.ac.jp

(P2) 界面活性剤のナノ構造変化の KURSANS を用いた観測

(九大院工, 京大原子炉¹⁾) ○原 一広, 宮崎智博, 大場洋次郎¹, 佐藤信浩¹,
杉山正明¹, 日高芳樹, 岡部弘高

1. 背景

1 - 1. 界面活性剤のナノ構造形成

界面活性剤は剛直な長炭素鎖の一端にイオン基が繋がった独特の構造を持っており, 臨界ミセル濃度 (CMC) と呼ばれる濃度を越えて溶媒中に存在すると分子会合や配向吸着により様々のナノスケール構造を示す事が知られている. 一番小さな界面活性剤集合体としてミセルと呼ばれるものがあるが, 中心部に疎水基を持ち, 水に溶けにくい物質を内部に閉じ込めることが可能である.

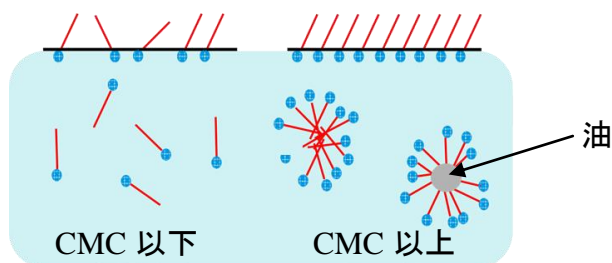


図1 界面活性剤の CMC 以上における構造形成

1 - 2. イオン浮遊

浮遊選鉱法 (浮選法) は, 鉱業分野において古くから用いられてきた気泡を用いた鉱物資源の分離・回収技術である. 溶液中に除去したいイオンと反符号をもつ界面活性剤を捕集剤として投入し, 浮選法の手法を用いることで効率的にイオン除去が出来る事が知られておりイオン浮選と呼ばれている. この手法は処理容量, 経済性, 効率などが高く, 工場排水・放射性廃液の処理のみならず海水中有価成分回収などにも用いられ広く応用が検討されている.

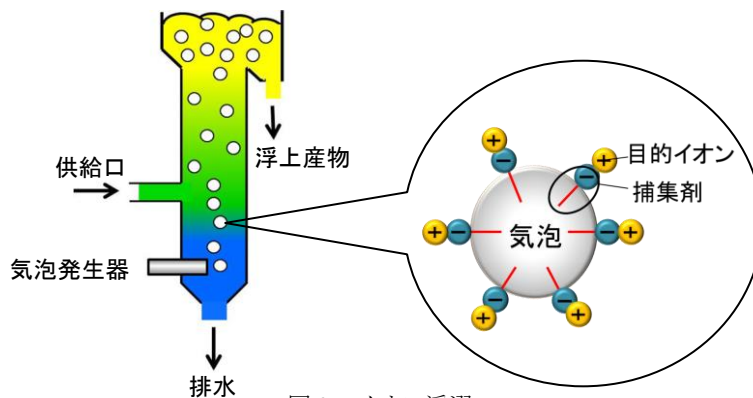


図2 イオン浮選

1 - 3. イオン浮選における界面活性剤のナノ構造形成と実験目的

イオン浮選の際, 捕集材として投入される界面活性剤は, 外部条件により様々なナノ構造を形成し浮

選の効率に大きな影響を与えると考えられ、効率的な浮選の為には、界面活性剤のナノ構造の分析・評価を行うことが重要である。この様な状況下、本研究は、(モデル重金属として)銅イオンの添加に伴う界面活性剤のナノ構造変化、浮選に伴う影響を明らかにする事を目的として行った。観測手法としては、軽元素ナノ構成体の構造観測を効率的に行う事が可能な中性子小角散乱(SANS)を用いた。

2. 実験手順

捕集剤である界面活性剤オレイン酸ナトリウム (Sodium Oleate (SO), 図3) の 30 mM (CMC の 3 倍程度の濃度) 重水溶液を複数個調製した。各溶液に塩化銅(CuCl₂)重水溶液(5 mM)を滴下し攪拌後、塩酸と水酸化ナトリウムを用いて幾つかの pH の溶液とした。一部について 5 分間の浮選を施した残存溶液を、その他については調製溶液を、石英セルに封入後 SANS 散乱実験試料とした。SANS 実験は、京都大学原子炉実験所 CN-2 (波長 2.8 Å に単色化) において行った。

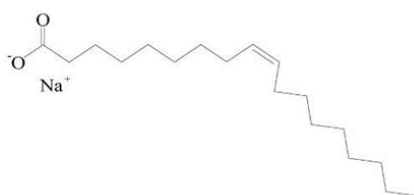


図3 Sodium Oleate (SO)

3. 実験結果

3-1. 試料のマクロ変化

図4に、塩化銅水溶液を添加し pH を調整した後の試料の状態を示す。SO 重水溶液は Cu 濃度の増加に伴い白濁するが、その状況は pH によっても大きな影響を受ける。

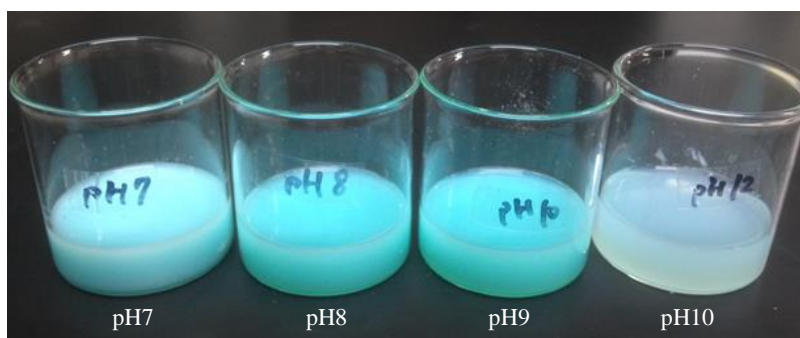


図4 pH=7, 8, 9, 10における銅イオン吸着後 SO

3-2. SANS によるナノ構造変化

図5に、CMC に対して3倍程度の濃度(30 mM)に調製した SO 重水溶液を pH=7 と pH=8 に調整、銅重水溶液を添加、及び、イオン浮選後における SANS プロファイルを示す。

3-2-1. pH 調整 SO 重水溶液の SANS プロファイル

図5-pH7(a)と図5-pH8(a)に、pH を7と8に調整した SO 重水溶液の SANS プロファイルを示す。pH=8でははっきり識別できるが、SANS プロファイルは低 q 側でピークを示す。これは中性子の干渉が存在す

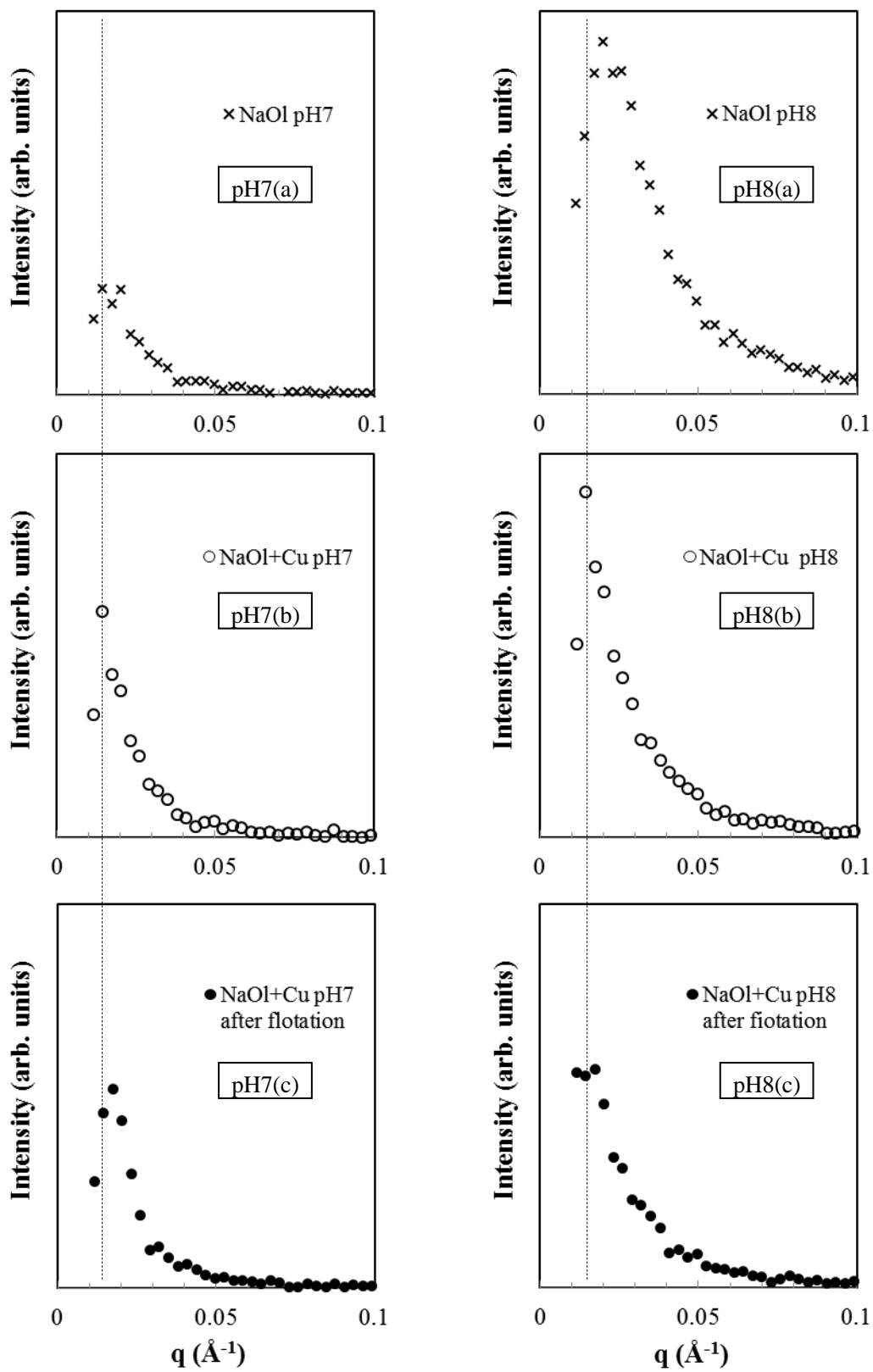


図5 pH7 と pH8 における銅イオン吸着前後・浮選処理後の SANS プロファイル比較

る事を意味するが、ミセルやベシクル構造等のナノ構造形成を意味すると考えられる。詳細については更なる分析が必要であると考えられる。この SANS ピークの強度は、pH=7 に比べ pH=8 では大変大きくなっている。これは、系が塩基性になることで SO のカルボキシル基が影響を受け、構造形成に影響を与えるためと推察される。

3-2-2. 銅イオン添加後の pH 調整 SO 重水溶液の SANS プロファイル

図 5-pH7(b)と図 5-pH8(b)に、銅イオン添加後の pH 調整 SO 重水溶液の SANS プロファイルを示す。銅イオン添加により、低 q 側の散乱強度が大きくなり、3-2-1 で観測されたピークが消失したか、あるいは、鋭いエッジを持った非対称ピークとなった様にも考えられるプロファイルとなる。各 pH について図中に(a)~(c)を貫く破線を示しているが、全体として3-2-1と比較して、更に低 q 側にプロファイルが移動している。この変化は、より大きな構造形成が起きている事を示していると考えられる。

3-2-3. イオン浮選後の pH 調整 SO 重水溶液の SANS プロファイル

図 5-pH7(c)と図 5-pH8(c)に、銅イオン添加して浮選を行った後の pH 調整 SO 重水溶液の SANS プロファイルを示す。特に pH=8 で顕著であるが、SANS プロファイルの散乱強度の減少が見られる。また、図中の(a)~(c)を貫く破線で比較を行うと、3-2-2と比較して若干高 q 側へ SANS プロファイルが移動し、3-2-1で見られた位置に SANS ピークが戻った様にも考えられる。これは浮選により比較的大きな構造体が泡沫とともに回収された結果、系を構成する構造体の平均サイズが低下したことに由来すると考えられる。

4. 結論

界面活性剤オレイン酸ナトリウムのナノ構造が、pH、銅イオン吸着、浮選処理により大きく変化する事が、各 SANS プロファイルの比較から明らかとなった。これらの変化は、pH によるカルボキシル基の活性、銅イオン吸着によるキレーション、浮選処理による大きな構造体の除去などを反映していると考えられる。また、観測された SANS ピークは非対称なものであり、複雑な高次構造が存在する事を示唆している。

現状では、環境制御、測定サンプル種類、数などの点でデータが不十分であり、不確定・明瞭でない部分もある。試料数の増加、環境の精密コントロール、データの更なる検討により、より詳細な構造情報を得る為、引き続き研究を継続して行っていく予定である。

Surfactants' Nano-structural Observations by Utilizing KURSANS
Kazuhiro Hara Tomohiro Miyazaki, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato,
Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hirotaka Okabe
hara.kazuhiro.590@m.kyushu-u.ac.jp

(P3) ガンマ線グラフト重合による PET の表面修飾

(九大院工、京大原子炉¹) Nazia Rahman、佐藤信浩¹、大場洋次郎¹、
杉山正明¹、日高芳樹、岡部弘高、○原 一広

1. 背景

1 - 1. 重金属による環境汚染

精製が容易である為に古くから利用され、また陸上に広く分布する為に容易に入手可能である重金属は、人類史上広く様々の用途に用いられる資源である。しかし、優れた機能性を有する反面、人体の重金属代謝経路が未発達である為、重金属は体内へ蓄積されやすいという好ましくない特徴も有する。また、多く重金属は有害である為、体内の重金属濃度は容易に障害発症の閾値以上となり、深刻な健康被害を及ぼす事が多い。特に、食物連鎖の頂点に位置する人類の場合、下位の動植物が蓄積してきた重金属を取り込み、障害発生の閾値以上となる機会が多く、重大な環境問題となる可能性は極めて高い。

重金属のこのような不都合な側面は、古くは鉍毒事件、近年では工場排液排出や漏洩による公害問題として知られる深刻な社会問題を引き起こした事でも有名である。これらの事を教訓に、現在では、環境中への有害工場廃液の排出に関する法令の整備が行われ、また、環境改善に関する研究や技術が精力的に行われてきており、現在の工場からの排水に起因する環境汚染についてはほぼ解決している。しかし、過去に環境中に大量に流出した重金属は自ら消失することはなく、工場跡地などの再開発等に伴い過去に排出された有害重金属による汚染が顕在化する等の事例が増えて来ている。また、我国の国土の殆どを占める山地には火山帯が多い為、前述の産業活動によるものに加え、地盤中に存在する重金属による環境汚染の発生も危惧されている。実際、このような地域におけるトンネル掘削、都市再開発、地下の高度利用施設開発などにより、掘削された大量の土砂による自然由来の重金属汚染事件が発生しているとの報告もある。このような新たな環境汚染地域発生は、健康被害という観点の他にも、経済的にもブラウンフィールドとして大きな社会問題となっている。

1 - 2. 最終処分に係る環境問題

現在、広く行われている有害重金属を含んだ廃液の処理法としては、水酸化カルシウム等を投入して重金属の水酸化物沈殿（ケミカルスラッジ）とし、人体や環境に与える影響等により法律で規定された方法に則り、管理型最終処分場、あるいは、遮断型最終処分場において埋め立て処分を行う方法がとられている。しかし、法令規制や住民運動等により最終処分場の新規設置は極めて困難であり、活発な産業活動により大量発生するケミカルスラッジの最終処分場の確保に窮する状態となっている。特に、産業活動の場が最終処分場に近く大量の産業廃棄物が運び込まれ都市近郊の最終処分場では事情は切迫しており、産業廃棄物最終処分場の残余年数は全国平均で7.7年、首都圏で3.4年と見積もられ、「最終処分場の枯渇」が起きている。更に、このような社会情勢により重金属処分費用も高騰し、運搬経費とともに企業等への負担を強いる事になり、産業活動低減の一因となる事も懸念されている。また、最終処分場に埋設されている重金属水酸化物が酸性雨の影響により再溶解し、最終処分場の遮水シートや建物等の破損箇所から環境中へ漏洩し2次汚染を招くとの危惧も指摘されている。

1 - 3. 重金属の最終処分と資源枯渇

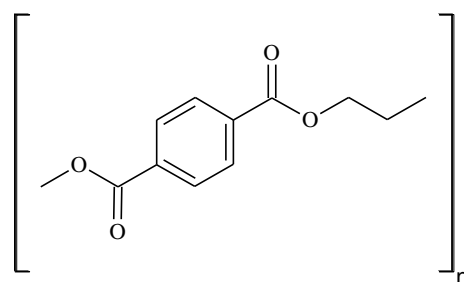
これまで述べて来た様に、環境問題については現在までに様々な施策が講じられており、従前の問題の改善はあるものの、最終処分場の枯渇や2次汚染の問題等の新たな問題も発生し、未だ完全な解決を見ていない。また、これまで産業活動により大量に使用された事により、重金属資源の大幅な減少が叫ばれ、「資源の枯渇」という新たな社会問題も起きている。耐用年数（＝埋蔵量／年間消費量）により重金属の残余状況を見積もると、重金属は早いもので20年、多くが60年程度で使い尽くされると言われており、資源枯渇は緊急を要する問題となっている事が分かる。この様に資源枯渇が進行する中において、重金属をケミカルスラッジとして埋め立て処分する現在の最終処分法は、限りある重金属資源を生産活動から分離し、利用できない物とし「消費」する事となる。この状況は、「重金属資源の枯渇」を間接的に加速させており、資源循環を目指す循環型社会の必要性が叫ばれている社会情勢にそぐわないものである。最終処分場の枯渇を含めた環境問題、資源枯渇問題の解決のためには、重金属廃棄物の再利用を可能とする新たな処分法の開発と資源循環の為の方策が必要である。

1 - 4. 循環型社会構築へのその他の課題

循環型社会構築を考える際、限りある資源の有効利用の為、使用済みの物を可能な限りゴミとせず、再度の使用や資源としての再利用を行う3Rの考え方が提唱されており、ペットボトルのリサイクルがその代表としてよく引き合いに出される。

本体がPET (Polyethylene terephthalate、下図)、キャップがPP (Polypropylene)、または、PE (Polyethylene)で作られているペットボトルは、リサイクルに際し、 $PET > 1$ 、 $PP < 1$ 、 $PE < 1$ という比重の差を利用して分離が行われる。本体を構成するPETは、透明で軽く、高い強度と化学的に比較的安定という保存特性に加え、密栓可能等の利用上の優れた特性から飲料容器として広く利用されている。ただ後述する様に、飲料容器として有利な化学的安定性は、廃棄物処理の立場からは大きな環境負荷を生じる事となり、ペットボトルリサイクルの問題点となっている。

ペットボトルリサイクルの際に重要な回収率は、我国では77%、欧州では51%、米国では29%であり（2011年、ペットボトルリサイクル推進協議会：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/comparison.html>）、我国では大変高い。しかし、回収されたペットボトルの半分以上が海外へと輸出（同：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/calculate.html>）され、多くの市民の協力で回収されたペットボトルの国内再利用は大変低い。また、廃棄物の輸出はバーゼル条約（廃棄物の国際取引を規制）の精神に反するとの批判もある。この様に、我国のペットボトルリサイクルは、回収と再利用を総合的に捉えると完全に成功しているとは言い難い。また、国内で回収されたペットボトルの再利用の分野（同：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/use.html>）についても、重要な材料としての位置付けには程遠く、食品用・工業トレイ等への再利用が49%、自動車内装、寝具、衣料繊維としての再利用が34%、食品用等のボトルとしての再利用が11%、成形品としての再利用が5%となっており、付加価値が少ない為に国内需要が期待できない。この様に、現状のままでは廃棄PET輸出の削減して真のペットボトルリサイクルを実現する事は困難であると考えられる。



PET (Polyethyleneterephthalate)

2. 本研究の目的

報告者らはこの状況下、廃棄された PET を新たな機能性素材として再利用し、上に述べた環境問題と資源枯渇問題を同時に解決する為、廃棄 PET の表面修飾による機能性材料開発を目指した研究を行ってきている。PET は、高い結晶性、熱的な安定性、高い疎水性から、耐酸性が高い、酸化剤、日光、細菌への耐性を持つなどの加工に際し不都合な点がある。また、PET 自身は官能性示す末端基を有しない為に機能性材料として改質が困難である。ただ、PET へは容易にグラフト重合により官能基を付加する事が可能である事が知られており、加工に不都合な高強度という特性と伴に利用すれば、機能性と高強度を同時に満たす環境浄化材料の作製が可能となると報告者は考えている。グラフト重合には、紫外線、イオン、 γ 線、化学的な方法等、様々の方法が報告されているが、大量の廃棄物試料への官能基グラフト重合を効率的に行う必要性を考慮すると、廃棄 PET の機能化には γ 線重合によるグラフト重合が有利であると考えられる。その為、本研究では γ 線重合グラフト重合を表面修飾法として採用する事とした。今回は、 γ 線グラフト重合による PET への機能基 AAm の表面修飾に伴う振動分光特性、親水性への機能変化の指標として膨潤率の変化の検討を行った。

3. 実験

3 - 1. 試料

廃棄 PET による環境浄化材料開発の為の PET 表面修飾のモデル実験として、Acrylamide (AAm)を修飾する官能基として採用し、PET フィルムにグラフト重合して表面修飾を行う事とした。

PET 試料としては、市販の 50 μm 厚 の PET フィルム(Teijin DuPont films, G2: 帝人より提供)を用いた。AAm、 FeCl_3 は Sigma Aldrich 製、Dimethyl Sulfoxide (DMSO)と KOH は、和光純薬製を用いた。

3 - 2. 実験方法

PET フィルムを形切り出した後に、アセトンで洗浄を行い、真空オーブンで乾燥し、試料の重量 (W_{pristine}) を測定した。この試料を 140°C の DMSO 中に 30 分浸した後、ろ紙で DMSO を拭き取り、25, 40, 50 wt % の AAm 水溶液の入った試料瓶中に投入した。24 時間経過した後に、試料瓶にホモポリマーの生成を最小にする為に 1 wt % の FeCl_3 を添加した。この試料瓶に入った PET フィルムを京都大学原子炉実験所のガンマ線照射施設において 1.0 kGy/h の線量率で 50 kGy の γ 線を照射し、重量 ($W_{\text{AAm grafted}}$) の測定を行い、以下の式を用いてグラフト率 ($\delta W_{\text{AAm grafted}}(\%)$) を算出した。

$$\delta W_{\text{AAm grafted}}(\%) = (W_{\text{AAm grafted}} - W_{\text{pristine}}) / W_{\text{pristine}} \times 100$$

これらの処理を行った PET フィルムについて、フーリエ変換赤外分光器 (Jasco FTIR 460)を用い、400–4000 cm^{-1} の波数範囲で振動分光観測を行った。

また、グラフト後の PET フィルムを洗浄して乾燥し重量 (W_0) 測定を行った後、25°C の精製水に 24 h 浸漬し重量 (W_S) 測定を行ない、膨潤率 ($\delta W_{\text{swelling}}(\%)$) を以下の式を用いて算出した。

$$\delta W_{\text{swelling}}(\%) = (W_S - W_0) / W_0 \times 100$$

4. 結果

4-1. FTIR スペクトルのグラフト率依存

Figure 1 (2600–3800 cm^{-1}) と Figure 2 (1425–1700 cm^{-1}) に観測した PET フィルムの FTIR スペクトルの一部を示す。AAm をグラフトした PET フィルムでは、AAm の $-\text{NH}_2$ の対称、非対称伸縮振動に帰属される 3350 cm^{-1} と 3200 cm^{-1} のピーク、carbonyl amide に起因する 1670 cm^{-1} のピークが観測された。Figure 3 に PET の CH の伸縮振動に帰属される 3054 cm^{-1} のピークに対する 3200 cm^{-1} のピーク強度のグラフト率依存性を示す。両者の線形関係から、AAm が PET を表面修飾している事が確認される。

4-2. 膨潤率のグラフト率依存

Figure 4 に、膨潤率のグラフト率依存性を示す。PET は疎水性、AAm は親水性であるので、AAm の PET 表面へのグラフトにより PET 表面が親水性へと線形的に改質されている事が分かる。

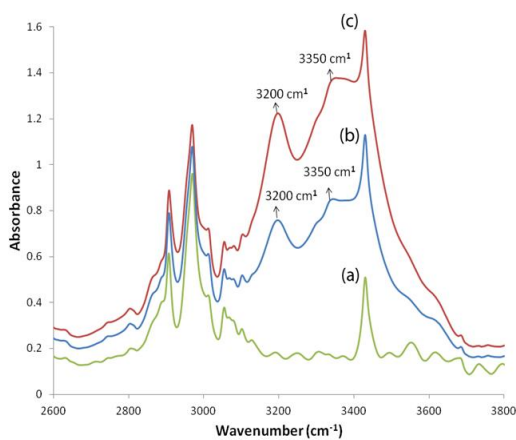


Figure 1 FTIR spectra of
(a) ungrafted PET film
(b) AAm-grafted-PET film (graft yield = 8.6)
(c) AAm-grafted-PET film (graft yield = 12.9)
in the frequency range 2600 to 3800 cm^{-1} .

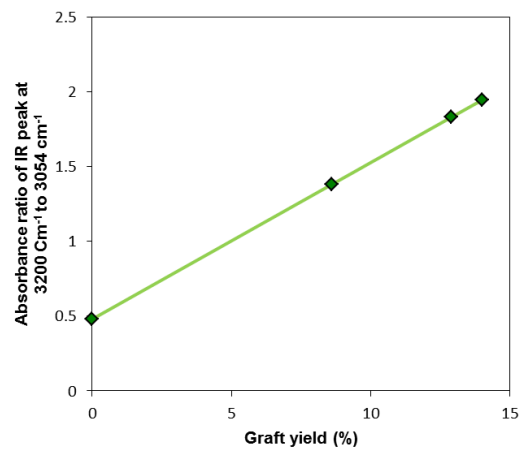


Figure 3 Absorption ratio of IR peaks at 3200 cm^{-1} to 3054 cm^{-1} against graft yield.

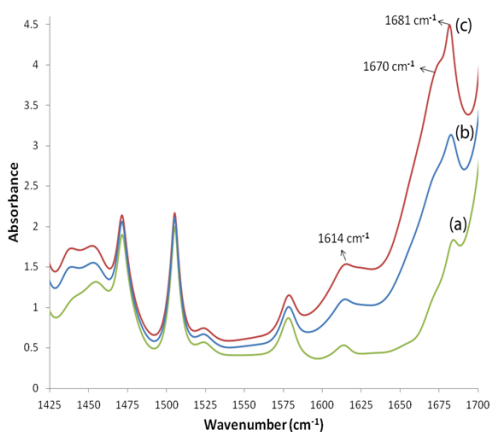


Figure 2 FTIR spectra of
(a) ungrafted PET film
(b) AAm-grafted-PET film (graft yield = 8.6)
(c) AAm-grafted-PET film (graft yield = 12.9)
in the frequency range 1425 to 1700 cm^{-1}

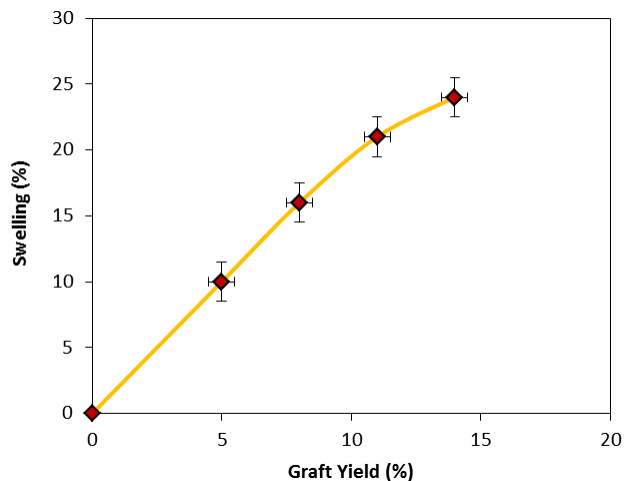


Figure 4 Swelling ratio of PET films against graft yield.

Surface Modification of PET by γ -Ray Grafting

Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Yojiro Oba, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hirotaka Okabe and Kazuhiro Hara

hara.kazuhiro.590@m.kyushu-u.ac.jp

(P4) 中小型冷中性子ビーム利用施設のための指向性冷中性子源の検討

(京大原子炉、京大工¹) ○日野 正裕、小田 達郎¹、安部豊¹、川端 祐司

1. はじめに

中性子は、物質の原子レベルにおける静的・動的構造を研究する有効なプローブとして、X線と並んで認められている。これは、1994年にC. G. ShullとB. N. Brockhouser両博士に中性子の分光法を開発した功績でノーベル賞が与えられ、最近では世界最高性能のパルス中性子源がアメリカ(SNS)や茨城県東海村(J-PARC)で稼働し、ヨーロッパでも2019年のビーム取り出しを目指してESSの建設が来年より開始されることでも明らかであろう。J-PARC/JSNSのような高輝度大強度中性子源の出現により、中性子科学は新しいステージに入り、様々な成果が期待されている。

しかし中性子を発生するには原子核反応を用いる必要があり、そのため低速中性子ビームは物質研究において、非常に優れた特長を持つにもかかわらず、依然として利用者数や使用法が限られる大変敷居の高いものとなっている。散乱実験に必要な熱・冷中性子ビームを得るためには、原子核反応で発生した高速中性子を水等の減速材で十数回の弾性散乱(ビリヤード散乱)による減速が必要である。しかしこの過程で、中性子の指向性無くなり、体積線源となる。そのため、熱・冷中性子ビームの強度を上げるためにも、速中性子の発生数を上げることが重要となる。中性子発生数を上げるには、陽子数(電流値)を増やす、加速エネルギーを上げる、となるが、それはJ-PARCのように放射線遮蔽、ターゲット徐熱も大変となり、大規模化は避けられない。実際、J-PARCは工学的限界をかなり目指している。

低速中性子ビームの輸送には、中性子ガイド管の利用が最も一般的であり、結局、散乱実験に必要なのは、ガイド管等の光学系で輸送可能な程度にコリメートされた「ビーム」を出せる中性子源ということになる。今後の、特に加速器駆動の中性子源開発は中性子発生量よりも、実効中性子強度、指向性中性子ビームを取り出せることが重要になる。特にスタッフの少ない中小型の加速器駆動の中性子源施設では、大型施設と異なり、ビームライン数は多くないからなおさらである。また近年、ソフトマター研究の進展等により、小角散乱をはじめに冷中性子ビームの重要性がますます増している。小角散乱の試料は比較的強度が強いものが多く、京大炉でも活発に利用され、成果を上げている。冷中性子の強度増加には、最後の減速過程である冷中性子源開発が最も重要である。波長 λ と立体角 Ω の2階微分散乱断面積は $(d^2I/d\Omega d\lambda) = 2(\lambda_T^4/\lambda^5)e^{-(\lambda_T/\lambda)/2}$ と表される。 λ_T は熱平衡になった中性子源の温度であり、この λ_T から波長が大きくなるほど、中性子ビーム強度は波長の5乗に近づいて減衰する。しかし λ_T は4乗で増加するので、熱平衡になる中性子の温度を下げるほど効果的だが、中性子の温度が低くなると、非弾性散乱を引き起こす準位が無くなって

くるので、減速材の温度が低くするだけでは中性子は冷えない。闇雲に冷減速材の温度を下げれば良い訳ではないのである。冷減速材の温度は 20K 以下であることが多いが、有限のサイズであることから、最も強度のある波長は短くなる。通常、冷中性子源では 40K 以上、つまり波長で 0.49nm 以下である。そのため、 $\lambda > 3\text{nm}$ の VCN ビームなどは、世界最強の研究用原子炉の ILL くらいでしか、供給されていない。

我々は冷中性子源に中性子光学の考え、つまりダイオード中性子ミラーを導入することで、低速中性子ビームの輝度を実効的に上げる、従来に全く無い、指向性を持った冷中性子源のアイデアを見つけた¹⁾。本報文集では、典型的な体系における数値計算の検討結果を示す。

2. ダイオード中性子ミラーの原理

まず平滑な面における中性子の反射を考える。図 1 (a) に示されるように、鏡面反射の入射角が浅い場合、中性子は物質による有効ポテンシャル U_{eff} を感じて、全反射を起こす。ここで鏡面でなく荒れてくると、その粗さに比例して実効的な U_{eff} は小さくなり、反射率が下がる（ただし散漫散乱成分は増加する）。図 1 (b) に示すように、粗さが 100nm 以上となると、ほとんど反射しないで透過することになる。ここで、図 1 (c) のように片面は鏡面、片面はラフ面を持つ中性子ミラーで全反射臨界角以下の入射角を考えた場合、この中性子ミラーによって、鏡面側のビーム領域の中性子が増え、ラフ側は減ってくる。浅い入射角のビームについてはあたかも半導体におけるダイオードのような役割をはたす。なお、粗い面での

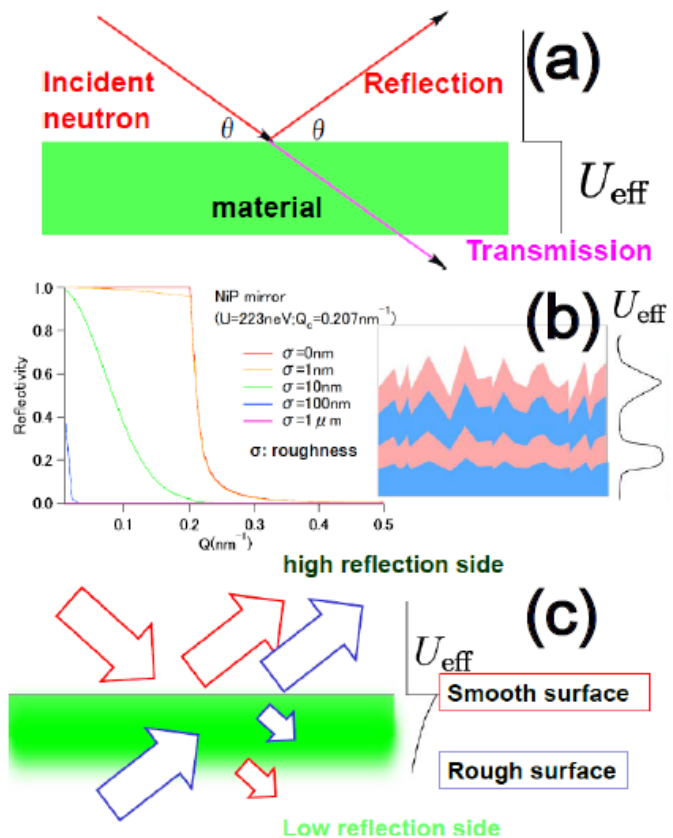


図 1 (a) 鏡面反射における有効ポテンシャル、(b) 表面粗さと中性子反射率の関係、(c) 全反射臨界角以下における、片面鏡面, 片面ラフ面膜の反射、透過

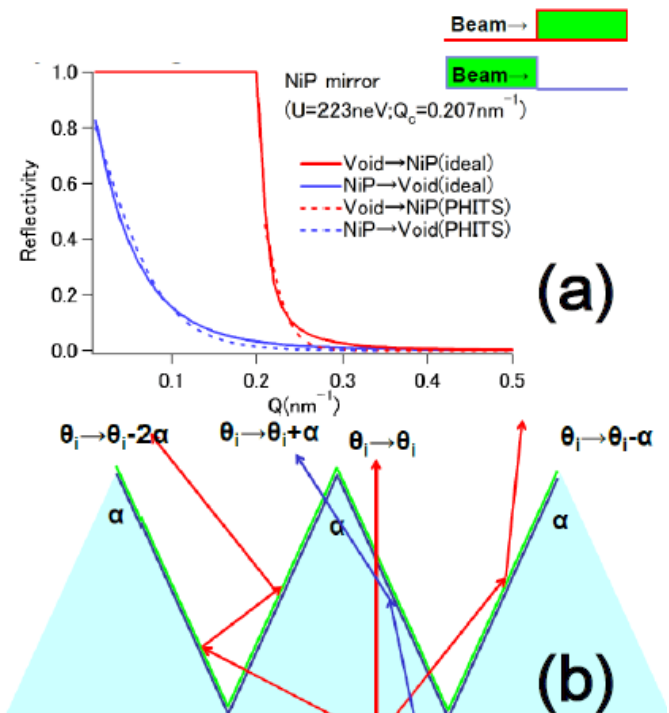


図 2 (a) ポテンシャルが大→小、小→大へ入射する場合の反射率 (b) W 型の冷減速材の壁として、中性子ミラーを配置した場合の中性子の軌跡例。

反射は無くても、 U_{eff} の大きい領域から小さい領域に入る境界での反射率は存在する(図2(a))。この手法は両面が鏡面の膜は利用できないので、スーパーミラーなどの多層膜は残念ながら利用できない。あくまで鏡面とラフの2面が必要となる。このような中性子ミラーで最も一般的なものとしては、片面研磨のシリコン基板である。シリコンは完全結晶で透過率が高く、良い候補だが、 U_{eff} が小さい。減速材の容器の壁とすることも考慮し、透過率の高い薄いアルミ基板等は無電解ニッケルメッキ(NiP)をサブナノメートル程度まで研磨したものが最初の候補となる。このNiPは回転楕円体集光ミラーの基材として、理研、京大炉双方で粗さ $\sigma=0.6\text{nm}$ 程度のものまで製作に成功し、平面の技術は確立している^{2),3)}。

図2(b)このダイオード的中性子ミラーを頂角 α で冷減速材の壁として利用した概念図を示す。ここでビームの発散角を θ_i とすると、ミラーを透過したビームの入射角は $\theta_i - \alpha/2$ となり、平行に並べた場合より、大きな入射角まで反射可能となり、かつ発散角も反射すると α だけ平行に近づく。特に長波長で全反射臨界角が大きいものは、多数回反射をすることでその都度、 α だけ平行になっていく。 $\alpha/2$ に近い θ_i の場合、 α だけ発散角が増える場合もあるが、その確率は低い。またこのようなW型の形状自体、長波長中性子が出やすい構造である(Grooved modelator と呼ばれる体系の一部)。このように冷減速材の構造とダイオード的中性子ミラーの2点でコリメートされた長波長中性子の強度を稼ぐことが期待できる。

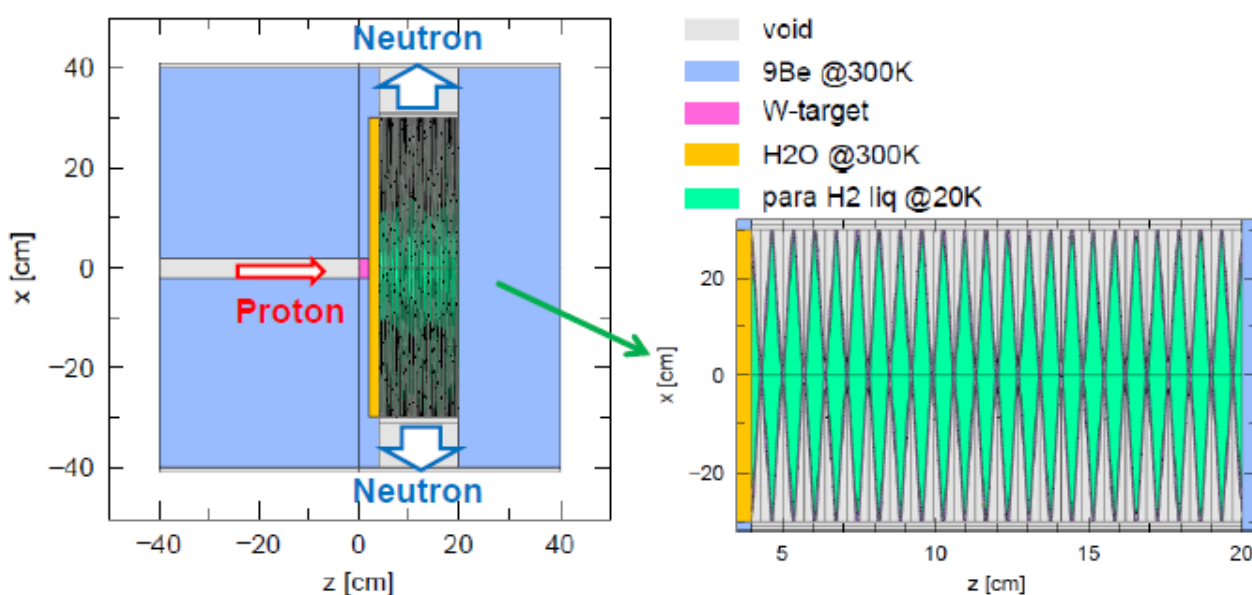


図3 W型冷中性子源のPHITS計算体系図

3. PHITSによる冷中性子源の計算

冷中性子源の評価は、PHITSコードを用いて行った⁴⁾。京大炉で開発を行っているFFAG加速器を想定し、入射陽子ビームのエネルギーは150MeVとした。そのため、ターゲットには、15mm厚のタンガステンを用いている。その後ろはプリモデレーターで、軽水が20mm、そしてW形状の冷減速材を配置している。W形状の頂角は20mrad、減速材はパラ水素を用いた。パラ水素はJ-PARC等の大規模中性子源でも用いられており、中性子のエネルギーが15meV以下でその断面積は3バーン程度に劇的に低下し、

冷減速材は冷中性子にとって透明となる⁵⁾。そのため、冷中性子取り出しにおいては、W形状のゲインはほとんど期待出来ない、最も不利な減速材である。このような減速材でも、ダイオードミラーの効果を得られれば、減速材の最適化によってさらに大きなゲインが期待できる。まず、理想的なNiPダイオードミラーの効果の評価した。

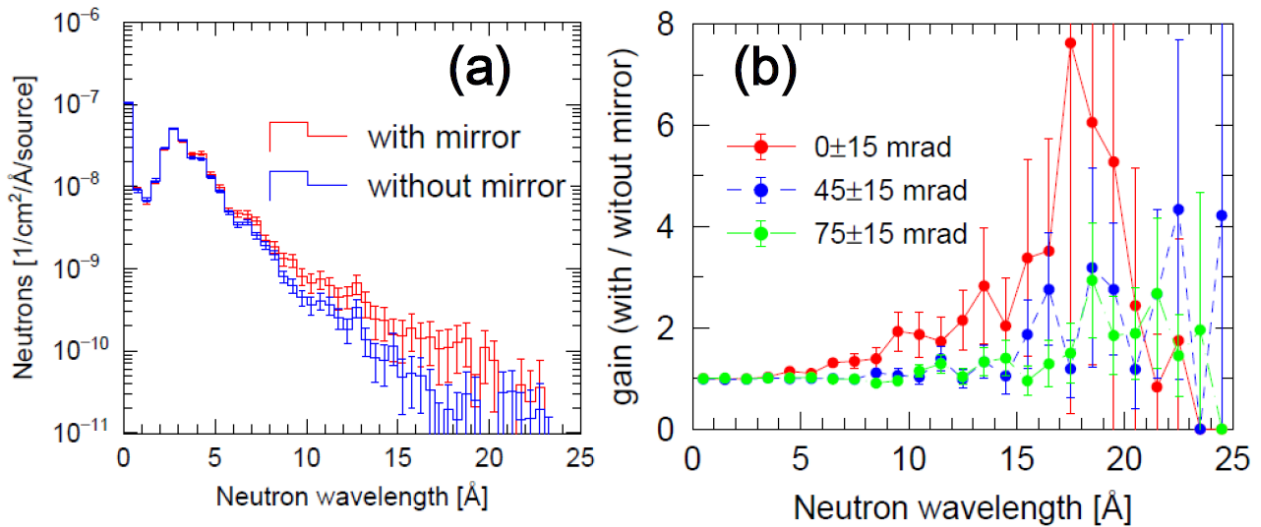


図4 理想的なダイオードミラーにおける中性子強度比較

(a) 発散角 30mrad の W 形状における中性子ビームの TOF スペクトル (赤がミラー有り、青がミラー無し), (b) 発散角 30mrad でミラー効果の有り/無しの比。赤: ビーム進行方向が W 形状に平行(陽子ビームに垂直: 0mrad)、青: 45mrad 傾けた場合、緑: 75mrad 傾けた場合。

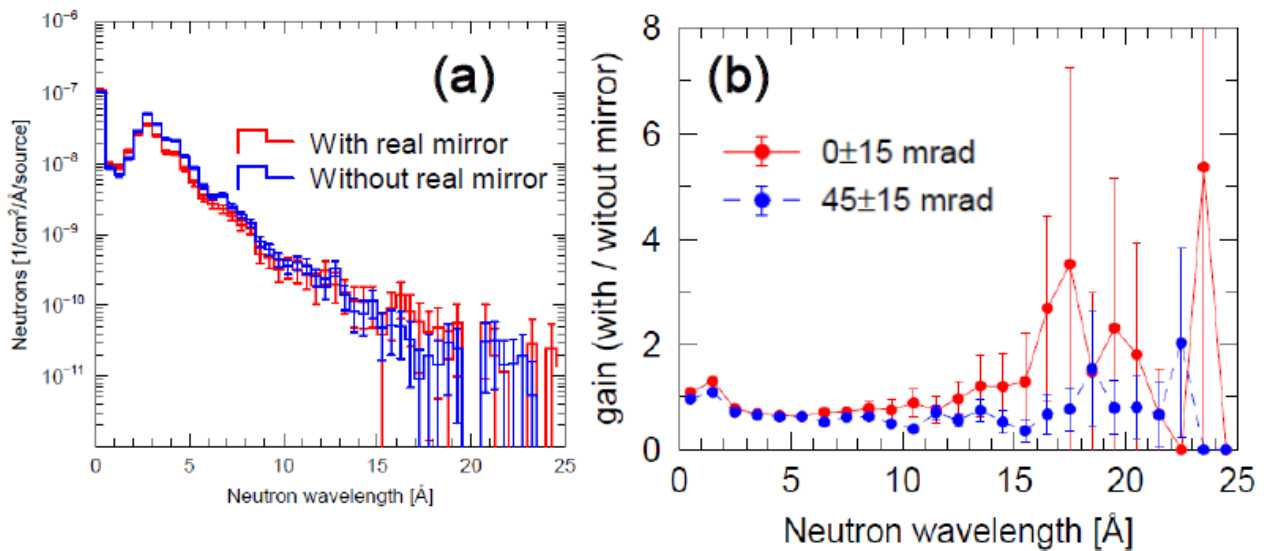


図5 現実的なダイオードミラーにおける中性子強度比較 (a) 発散角 30mrad の W 形状における中性子ビームの TOF スペクトル (赤がミラー有り、青がミラー無し), (b)ミラー効果の有り/無しの比。赤: ビーム進行方向が W 形状に平行(陽子ビームに垂直: 0mrad)、青: 45mrad 傾けた場合。

図4(a)に発散角 30mrad にコリメートしたビーム (W 形状に対して平行) の TOF スペクトルを示す。ミラーがある場合の方が中性子強度は強く、図4(b)のミラー有り無しの比に示すように波長 1nm 以上では

2倍以上になる。図4(b)には、45,75mrad傾けた場合の比を示しており、傾きが大きくなるほどそのゲインは少なくなる。中性子強度のゲインだけでなく、この傾き依存の結果からも指向性のあるビームが出来ていることが分かる。

図4では理想的なダイオードミラー、つまりミラーの厚みや散乱、吸収は0として考えた。図5では、より現実的な体系として、NiPの厚みを20 μ m、アルミの厚みを0.5mmとして計算した結果を示す。なお、ミラーの無い場合は、図4と同じである。これはミラーが無いだけでなく、全く壁が無い場合である。図5では、ミラー有りのゲインは少なくなり、特に波長0.2~0.8nmの範囲では、ミラーが無い場合よりも強度は少なくなっている。これはミラー厚みをt、ミラーへの入射角 θ とするとをとすると実効厚は $t\sin\theta$ となり、これが冷中性子のカバーとなっており、また短い波長はミラーではゲインも少ないからである。ただし、ミラーの透過率は原子の散乱断面積から求めているので、実際の透過率よりも減衰が大きくなる。計測して実測値を入れる必要がある。図5では波長1.5nm以上の長波長で中性子強度の増加が確認できた。また、図5(b)にあるように、45mrad傾けたゲインは少なく、より指向性が強まっている。

4. まとめと今後の展開

今回の減速材はパラ水素を用いた。これはW形状のダイオードミラーにとっては最も不利な減速材であったが、長波長中性子の強度のゲインが確認出来た。この体系は、固体メタンなど、水素の密度が高く、冷中性子の発生量は多く取り出しにくい減速材がより有効だと考えている。また固体冷減速材ならば、そのままでも形状維持ができるため、減速材のみで鏡面とW形状が出来れば図4で示したようなゲインが期待出来る。またこの効果は長波長中性子であればあるほど有効であるので、指向性を持つ超冷中性子ビームも期待できる。これについては現在、固体重水素で検討を行っている。

今後は、アイディアの実証だけでなく、様々な冷減速材の調査も行い、加速器駆動小型中性子源の高度化を通じて、京大炉の将来計画である次期中性子科学施設の実現へ繋げていきたいと考えている。

参考文献

- 1) M.Hino, T.Oda, Y.Abe, Y.Kawabata, to be published in Physics Procedia.
- 2) Y.Namba, T.Shimomura, A.Fushiki, A.Beaucamp, I.Inasaki, H.Kunieda, Y.Ogasaka, K.Yamashita, CIRP Annals – Manufacturing technology, 57(2008), 337-340.
- 3) S.Takeda, J.Guo, S.Morita, H.Ono, T.Oda, H.Sato, M.Hino, Y.Yamagata, M.Furusaka, to be published in Physics Procedia.
- 4) H.Iwase, K.Niita and T.Nakamura. J. Nucl. Sci. Technol., 39 (2002)1142-1151.
- 5) W.D.Seiffert, Euratom Rep. 1970. No. EUR 4455d., N.Morishima, Y.Nishikawa, Annals of Nuclear Energy 31 (2004) 737-745.

A Numerical Study of Directional Cold Neutron Source for Small and Medium Scale Neutron Beam Facility
Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Yutaka Abe and Yuji Kawabata

(P5) 鉄クロム合金の相変化に及ぼす中性子照射の影響

(京大エネ理工研、京大原子炉¹) ○笠田竜太、小西哲之、佐藤紘一¹、徐 虬¹

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ事業「原子力機器用鉄クロム系材料の相分離現象に関する基礎的研究」(笠田竜太、佐藤紘一)において(H22-23年度)、Fe-Cr合金の相変化を陽電子消滅法によって原子スケールで検出可能であるという画期的な成果を得ることができている(論文投稿中)。また、昨年度までにKURによる中性子照射実験を行ったFe-Cr合金の照射前後の陽電子消滅(PAS)同時計数ドップラーブロードニング(CDB)測定法を行い、相変化の初期過程におけるナノ構造変化に及ぼす照射影響を明らかにすることができたので、その結果について報告する。

今後は、KURを用いてより低照射量の中性子照射実験を実施し、照射によって促進された相変化がどの程度の照射量から陽電子消滅法によって検出可能であるかを明らかにしたいと考えている。本結果を活用して、Fe-Cr合金の照射促進相変化過程のモデル化を進める予定である。

Effects of neutron irradiation on phase transition of Fe-Cr alloys

Ryuta Kasada, Satoshi Konishi, Koichi Sato and Qiu Xu

r-kasada@iae.kyoto-u.ac.jp

(P6) 包接化合物を利用した親水性高分子と
金属塩とのコンポジットの作製 [IV] ～「疑似溶媒」としての高分子

(京大原子炉) ○川口昭夫

緒言： 我々はこれまでに、ヨウ素化合物を用いた高分子マトリクス内部でのイオン拡散の活性化と昂進を利用することで、マトリクス側の構造形成と同時に無機イオンの注入拡散が可能であることを報告してきた。更に内部空間での塩析出を図ることによって高分子のハイブリッド化を実現し、その構造と機能性について議論し提案してきた。このようなコンポジット調製法は通常コンポジット調製に際して一般的に必要とされる、ハイブリッド組成のための合成、フィラー分散のためのマトリクスの熔融、フィラーの混練、複合素材としての再形成、などの操作過程を原則として必要としない調製法であることから、素材としての形状やサイズの点で自由度が高い調製法である。もちろんそのような製法上のメリットに留まらず、原理的にイオン拡散に依存することによってイオンレベルでのナノコンポジットからフィラーが成長する、熔融が困難または不可能なマトリクスをハイブリッドコンポジット化することが可能となる、マトリクスの配向やマクロ形状を活用した構造や機能を導入することができる、析出物の濃度に傾斜構造が生じる、等の特徴が挙げられる点で、基礎研究から応用にまで展開可能なテーマといえる。^{1,2)} 今回はこれまでに得られた「形状維持コンポジット」について概要の一部と現時点での解釈を報告する。

実験： 親水性の高分子マトリクスとして、ポリアミド (ナイロン[®]) -6 (PA-6、東レフィルム加工(株)「レイファン[®]」 $t=100\mu$)、ポリビニルアルコール (PVA、(株)クラレ $t=75\mu$)、ポリアミド (ナイロン[®]) -66 (PA-66、デュポン(株)) を用いた。この他のマトリクスとして、ポリエチレンテレフタレート (PET、帝人デュポン「テトロン[®]」 $t=75\mu$)、ポリエチレンナフタレート (PEN、帝人デュポン「テオネックス[®]」 $t=75\mu$) などのポリエステル系フィルム、発泡ポリウレタン (PU、倉敷紡績(株))、市販アクリル樹脂などを用い、更にはポリエチレンやスチレン系エラストマー (アロン化成(株)) などの疎水性マトリクス、生体組織としての甲殻類外皮・腱組織・体毛、等々に「ヨウ素 (1次) ドープ」を施した。

この際のヨウ素処理液としては $I_2\text{-MI(aq)}$ ($M^+ = K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+, \dots$) などのポリヨウ素イオン水溶液を用いたが、一部の溶液系では「エタノール混合溶媒 (50%-vol)」も試みた。調製温度は原則として室温から冷温 (10-25°C)、処理時間は数秒～数ヶ月としてヨウ素をドープしたが、一部の試料については 70-80°Cまで昇温しながら処理した。ポリヨウ素イオン水溶液 (または混合溶媒溶液) におけるヨウ素の濃度は約 0.2-3.0N (I_2 濃度として 0.1-1.5mol/L) とした。

ヨウ素ドープに続く「2次ドープ」は主に銀イオンの内部拡散を目指して $AgNO_3(aq)$ (濃度 0.1-2.0 mol/L) または同濃度の混合溶液 (50%-エタノール混合溶媒) を用い、室温 (25°C) で実施した。

結果・考察： 親水性マトリクス群に対しては、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液 $I_2\text{-KI(aq)}$ を用いたヨウ素ドープでは質量比 $\Delta m (= (\text{mass of doped matrix})/(\text{non-doped matrix}) - 1)$ にして数十%～150%の増加が認められる。また水分の吸湿量も、親水性マトリクスである PA6 が $\Delta m = 5\text{-}10\%$ (これは親水性高分

子の中でも比較的の高い値ではあるが)であるのに対して iodine-doped PA6 ではそれを上回る量の $\Delta m = 20-50\%$ と上昇している。つまりヨウ素の存在によって無機イオンの導入が進行するだけでなく、水との相互作用も元の親水性高分子以上に活性化されていることになる。そして、それは非晶相での吸脱着だけでなく、結晶相の構造変調を伴うこともある。^{3,4)} またヨウ素ドーブ時のカウンターイオン M^+ を変えることによっても Δm の定量的挙動は変化するが、それも M^+ の式量には必ずしも比例しない。この事実もヨウ素存在の下での高分子内部でのイオン拡散が、単純に「溶媒 (=低分子の液相状態)」という無秩序空間での拡散移動ではなく、電荷やイオン半径だけで制御できない拡散過程であり、結晶・非晶・界面などの差が存在する場での拡散であることを示している。また疎水性マトリクスであっても溶液からのヨウ素ドーブによって $\Delta m = 1-5\%$ 程度の質量増が認められる。

このようにイオンや水分子との相互作用が活性化されている環境(それが通常の条件ではイオン拡散がほとんど認められないマトリクスであったとしても)に対して $AgNO_3(aq)$ などを用いると、イオン交換によって Ag^+ イオンの内部拡散、つまり「2次ドーブ」が進行していくことになる。(このようなイオン交換による「2次ドーブ」以外に電解法などを用いた無機イオン注入法や Ag^+ 以外のイオン注入や還元析出も可能となるがここでは省略する。) 前述の親水性マトリクス群であれば、 Ag^+ の「2次ドーブ」後には、ヨウ素を含めた塩析出として $\Delta m = 50-250\%$ 程度までイオン注入が可能である。それだけでなく無機フィラーとして内部析出するヨウ化銀 AgI はバルク結晶では難溶性塩ではあるが、親水性マトリクス内に(ナノフィラーとして)内部析出した AgI は水による膨潤応答、再溶出、イオン拡散や不均化反応(?)の元での還元析出、結晶相内での配向析出などの挙動を示す。そしてこれらの反応は(量的には親水性マトリクスには及ばないが)疎水性マトリクス内部でも定性的に類似の反応として進行する。⁵⁾ つまり結晶相内部でのイオン移動も含めた概念として、高分子マトリクスがイオンレベルでの親和性と拡散移動とを同時に許容する「疑似的溶媒」として機能していると考えることができる。このような挙動の背景には、まずヨウ素という元素の特殊性があって、それが高分子鎖という(これも低分子系と同質ではない、という点で)特殊な環境の中で相互の特異性が強調されているものと解釈される。

ここで高分子系との相互作用の点で注目する「ヨウ素化合物」としては、多価元素(元素としてのヨウ素は酸化数 $-I \sim +VII$ を取る)であるために、電荷を持つ分子構造ながら原子間の連鎖と離脱が生じ、その結果、確定した分子構造や分子上の電荷分布が確定されない構造としての「ポリヨウ素イオン」を考える。(実際の具体的な組成として $-I$ 価の単ハロゲンイオンである「モノヨウ素イオン」以外の構造、つまり I_3 、 I_5 、 I_7 、 I_4^{2-} 、 I^+ 、など多様な構造が可能となる。またこれらポリヨウ素イオンの構造はヨウ素原子の連鎖を基本とするが必ずしも直鎖状が最安定とは限らない。)^{6,7)} 結果的にそこでの(負)電荷分布は非局在や偏在が生じ、結果的に分極極性が生じる。

対するホストマトリクスとしての高分子鎖の側にも、低分子系とは異なる構造上の不確定さがある。低分子系の場合には確定的な分子構造は暗黙の前提であるのに対して、高分子鎖からなる系では、たとえば精密重合などによって1次構造としてのモノマー組成が厳密に決められた系であったとしても、それをだけで制御された結晶構造を構築することはできないし実験上も厳密に制御された構造(たとえば無機結晶のような構造)を得ることも難しい。そしてそのような高分子鎖からなる「緩やかな秩序としての結晶相」や「完全な無秩序にはならない非晶・熔融状態」はポリヨウ素イオンとの親和性が高い系であるとも言える。なぜなら分子鎖の積層やラメラや折りたたみからなる高次構造の元では1次構造(モ

ノマー組成)に明示的に顕れない「潜在的(かつ動的な)極性」が生じうるからで、そこを通じてポリヨウ素イオンの動的な極性構造と相互作用することも可能となる。

このような解釈によって、これまで観測されてきた一見奇妙で相反するように見える「高分子マトリクス内部での包接とイオン拡散」が説明可能となる。その背景には、『物質の三態 "solid / liquid / gas"』という「教義」は低分子系の場合には有効であっても、高分子系には必ずしもそのまま適用することはできない、もしくは解釈を誤らせることがある、というある意味で当然の観点がある。そして荷電粒子としてのイオンと親和性を持ちながらそれらの拡散が進行する場としての「溶媒」環境は、「秩序構造を失った相としての "liquid phase"」である必然性はなく、構造や秩序を持った液晶的空間内でのイオン拡散は実現可能、とも言える。

謝辞： この研究テーマは今もって後藤康夫博士(信州大)などとの共同研究として継続中ではありますが応用展開を視野に入れた様々な試料・調製条件・観点・発想からのアプローチが必要なものでもあります。それらのきっかけを与えて頂いたという点で、試料をご提供頂いた各社の皆様、また関西TLOなど知財管理・技術移転でお世話頂いている皆様には大変感謝しております。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 川口、他 京都大学原子炉実験所第41回学術講演会報文集, 62. (2007)
- 2) 川口、「京都大学材料系新技術説明会」(2008)
- 3) A. Kawaguchi, *Sens. & Act. B*, **73**, 174. (2001)
- 4) A. Kawaguchi and N. Tsurutani, *Polym. J.*, **43**, 385. (2011)
- 5) 川口、*高分子学会予稿集*, **60**, 630. (2011)
- 6) 「ヨウ素化合物の機能と応用」(横山、他) (シーエムシー出版 2005)
- 7) Per H. Svensson and Lars Kloo, *Chem. Rev.*, **103**, 1649. (2003)

Structure and Utilization of Polyiodide Coordinated within Hydrophilic Polymers for Metal Salts Composites. [IV]; Polymer Chains Behaving as "Pseudo Solvents" within Higher Order.

Akio Kawaguchi

akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp

(P7) 共生に関与するサンゴ由来レクチンの結晶構造

(京大炉, 北里大海洋生命¹, 北大院水産², 東工大院理工³, 京大院理⁴)
○喜田昭子, 神保 充¹, 酒井隆一², 森本幸生, 武内良太³, 田中浩士³,
高橋孝志^{3,*}, 三木邦夫⁴

1. はじめに

糖鎖に結合活性をもつレクチンは、全ての生物種に存在する。軟サンゴ *Sinularia lochmodes* は、共生に関与するガラクトース結合性レクチン、SLL-2 を産生する^(1,2)。この SLL-2 は、サンゴの消化管内に共生する褐虫藻と呼ばれる渦鞭毛藻に対して興味深い活性を示す。サンゴから分離培養した褐虫藻は「遊泳細胞」から「栄養細胞」と呼ばれる全く異なった形態へと変化する日周を繰り返し増殖するが、遊泳細胞に SLL-2 を作用させると細胞は栄養細胞へと誘導され、日周を示さずに増殖する⁽³⁾。サンゴ内で褐虫藻は栄養細胞の状態では生育するが、褐虫藻がサンゴより脱離するとサンゴの白化が起こればサンゴは死滅する⁽⁴⁾。そのため、褐虫藻が栄養状態を保ちながらサンゴ内に存在することは、サンゴと褐虫藻間の共生の為に必要である。また、免疫組織化学的な観察より、褐虫藻の表面に SLL-2 が付着していることが明らかになった。これらのことから、SLL-2 は、サンゴ内で褐虫藻を栄養細胞へと誘導することで共生を維持する化学因子であると考えられる (図 1)。

SLL-2 は対応する遺伝子の塩基配列より 94 アミノ酸残基からなるイソレクチン SLL-2a, 2b, 2c の混合物 (図 2) であり、ガラクトース結合活性を持つことがわかっている。SLL-2 と最も親和性が高い糖鎖は、現在判っている限り、直鎖 5 糖とセラミドから構成される Forssman 抗原 (GalNAc α 1-3GalNAc β 1-3Gal α 1-4Gal β 1-4Glc-ceramide) である⁽⁵⁾。この抗原糖鎖、褐虫藻表面に存在するという間接的な証拠が得られていることから、SLL-2 は褐虫藻の表面に存在する Forssman 抗原に結合して何らかの作用をしている可能性がある。

アミノ酸配列の相同性より、SLL-2 はカタツムリ由来レクチンである *Helix pomatia* agglutinin (HPA) などに代表される H-type レクチンに含まれることが明らかになった⁽⁶⁾。H-type レクチンファミリーでは、 β ストランド 6 本より成る分子が 3 量体または 6 量体を構成する点で共通の構造が明らかになっている⁽⁶⁻⁸⁾。しかし、それらの生物学的役割については明らかになっていない。我々は、SLL-2 の立体構造情報から糖鎖認識機構を明らかにし、その作用機構について情報を得るために、結晶化と構造解析を進めている。

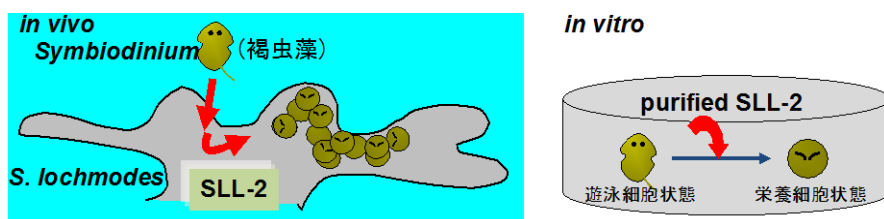


図 1. サンゴ褐虫藻共生状態と、褐虫藻の SLL-2 による状態変化

*現所属：横浜薬科大学

2. 実験方法

SLL-2 は、軟サンゴより抽出・精製されたものを用いた⁽²⁾。糖鎖非存在下で2-メチル2, 4-ペンタンジオール (MPD) を結晶化試薬として用いたときに菱形板状 (図 3 a) の結晶を再現性よく得る事が出来た (以下, この構造を SLL-2 と称する)。この結晶の空間群は $P2_1$, 格子定数は $a=52.0 \text{ \AA}$, $b=189.9 \text{ \AA}$, $c=57.1 \text{ \AA}$, $\beta=110.6^\circ$ であった。また, 糖存在下でも結晶化を行い, *N*-アセチルガラクトサミン (GalNAc) 過剰存在下において, 立方体結晶 (同 SLL-2G) を得た (図 3 b)。この結晶の空間群は $I432$, 格子定数は $a=154.2 \text{ \AA}$ であった。ガラクトース過剰存在下においては, 結晶は得られなかった。それぞれ X 線回折実験を行い, HPA タンパク質 (図 2) をモデルとした分子置換法で解を得て精密化を進め, それぞれ 2 \AA 分解能, 1.6 \AA 分解能の立体構造を得ることに成功した。結晶学的 R 値は SLL-2: $R_{\text{work}}/R_{\text{free}}=0.249/0.277$, SLL-2G: $0.213/0.224$ であった。また, ガラクトースと GalNAc の両分子存在下で SLL-2 の結晶化を行ったときにも SLL-2G と同じ結晶および結晶構造が得られた。

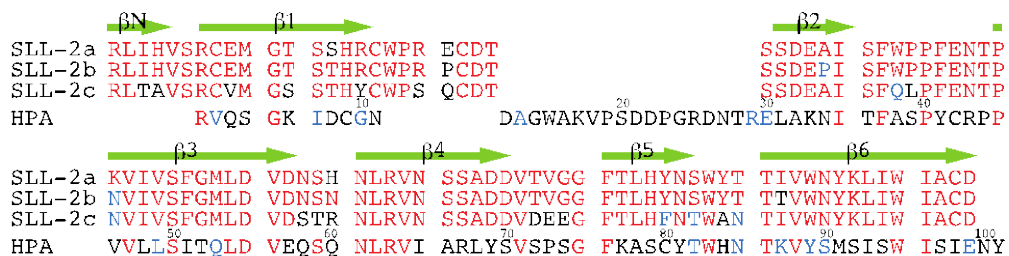


図 2. SLL-2 と HPA の一次構造 \longrightarrow β ストランド

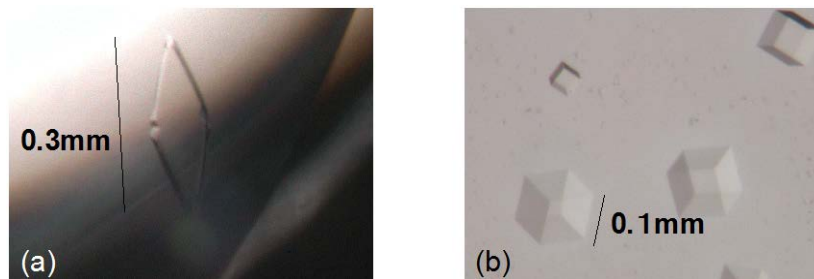


図 3. 結晶写真 a:SLL-2, b:SLL-2G

3. 結果

SLL-2 単量体は, 3本の β ストランドから成る β シート 2枚 (それぞれ $\beta 1$, $\beta 3$, $\beta 6$, および $\beta 2$, $\beta 4$, $\beta 5$) と, N末端の β ストランド (βN) から構成され, この単量体 3個がほぼ 3回軸で関係付けられた 3量体を形作る。更に, この 3量体 2つが N末端を内側にするように向かい合い, それぞれの 3本ずつの βN 合計 6本で β シート様結合を作って強固な 6量体を形成する (図 4)。SLL-2 結晶の非対称単位内には 6量体の一つ存在し, 分子内には正確な 3回軸ではなく疑似 3回軸が存在する。そのため糖鎖結合部位も非等価である。一方, SLL-2G 結晶の非対称単位内には単量体の一つ存在し, 結晶学的対称で関係付けられた 6量体を形成しているため, 分子内には正確な 3回軸が存在する。SLL-2 の単量体間の分子表面には溝が存在し, その溝には, 分子末端から第 2糖鎖結合部位 (site-2), 第 1糖鎖結合部位 (site-1), N結合型糖鎖が存在する。SLL-2 においては, ガラクトース結合性を示す site-1 に関しては, 分子内の 6箇所の site-1 のうち, ガラクトースおよび GalNAc がそれぞれ 1箇所に結合してい

ることが確認でき、3箇所には結晶化に用いた2-メチル2,4-ペンタンジオール (MPD) が1分子ずつ結合しており、1箇所は水分子が存在した。site-2 に結合する分子は電子密度図からは特定することが出来ず、また結晶内分子パッキングで立体障害が生じる場合には糖鎖は確認できないことより、比較的弱いアフィニティで不特定糖鎖が結合していることが考えられた。N結合糖鎖は Asn60 に結合した N-アセチルグルコサミン (GlcNAc) 2分子目までが確認できた。一方、SLL-2 より分解能の高い SLL-2G においては、得られた電子密度図は少なくとも SLL-2a と SLL-2b の混合物由来であることが確認できた。site-1 には GalNAc が結合していた。また site-2 には電子密度の存在がはっきり確認でき、その大きさからピラノース誘導体程度の分子であることが判った。しかし電子密度図からは site-2 の分子の特定は出来ていない。site-2 の電子密度図のあいまいさは、site-2 周辺の、アイソマーに起因するアミノ酸の多様性による構造の違いが関連しているものと考えられる。

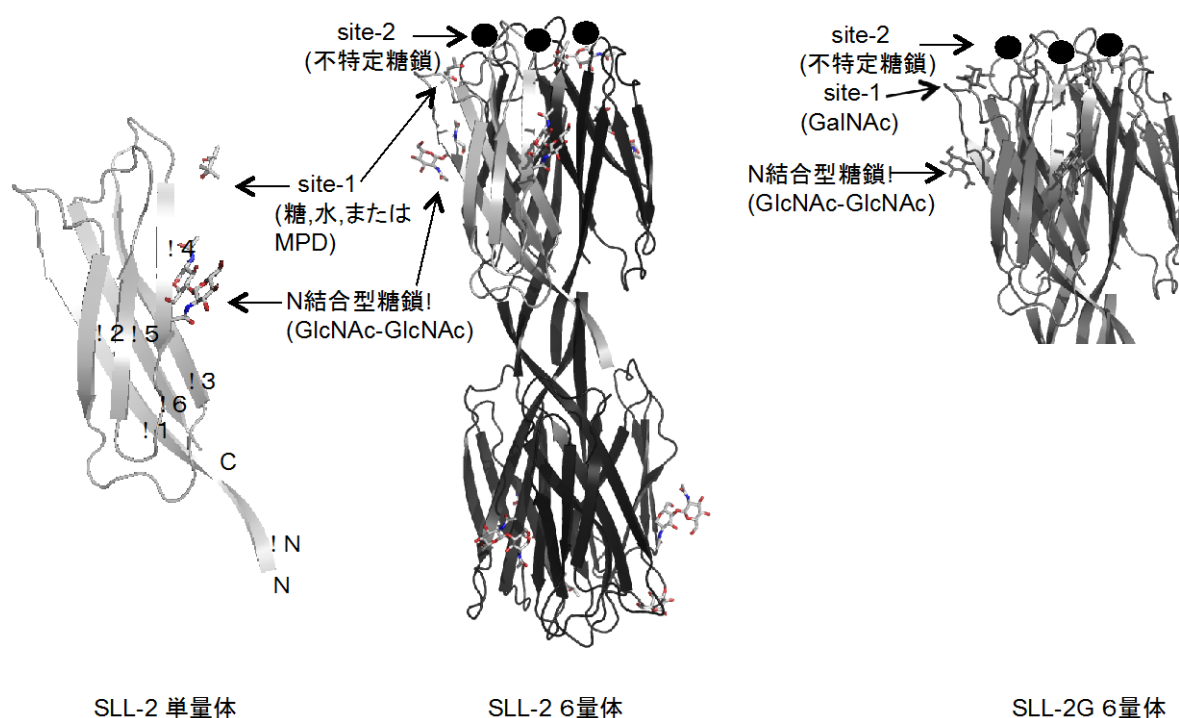


図4. SLL-2 単量体, 6量体, および SLL-2G 6量体構造

4. 考察

得られた結晶構造と結晶内の分子パッキングより、1. SLL-2 の3つのアイソマーの主鎖構造はほぼ同じコンホメーションをとる、2. ガラクトース糖鎖認識部位は site-1 であり、ガラクトースより GalNAc が優先して結合する、3. 6量体に6箇所存在する site-1 には同じ糖鎖が結合する必要はない、4. SLL-2 の site-2 には、電子密度の大きさよりピラノース誘導体が結合する可能性が大きい、ということが考えられる。カタツムリ由来 HPA レクチンでは、GalNAc-GalNAc の2糖糖鎖が結合した結晶構造が明らかにされているが、それは site-1 相当部位から site-2 相当箇所に向かって伸びる方向に結合していた (PDBcode: 2cgy)⁽⁹⁾。そのため、SLL-2 に Forssman 抗原 5糖糖鎖が結合する場合には、第1糖鎖である GalNAc が site-1 に結合し、第5糖が site-2 に結合するように相互作用する可能性がある (図5)。

SLL-2 の形状は柱状である、site-2 がその両端に存在するため、褐虫藻の表面に結合するためにはその

分子の長軸方向を表面に垂直にして結合するのが妥当であり、その際には site-2 糖鎖結合部位を利用することが予測される (図6). 電子密度図からは site-2 の結合分子は特定できていないが、今後、中性子線回折を用いた核密度図を電子密度図と併用することで、結合している分子種をある程度特定できる可能性がある.

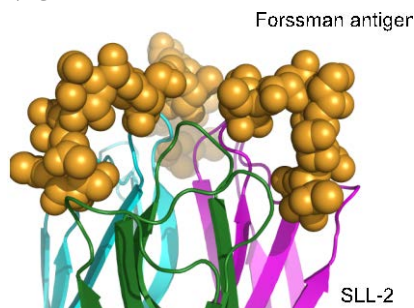


図5. 考えられるForssman 抗原と SLL-2の相互作用

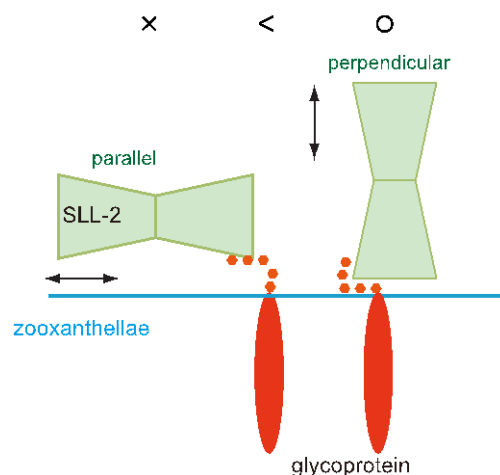


図6. 考えられるSLL-2の 褐虫藻表面への相互作用様式

参考文献

- 1) M. Jimbo, T. Yanohara, K. Koike, R. Sakai, K. Muramoto, and H. Kamiya, "The D-galactose-binding lectin of the octocoral *Sinularia lochmodes*: characterization and possible relationship to the symbiotic dinoflagellates" *Comp. Biochem. Physiol. B, Biochem. Mol. Biol.* **125**(2000) 227–236.
- 2) M. Jimbo, K. Koike, R. Sakai, K. Muramoto, and H. Kamiya, "Cloning and characterization of a lectin from the octocoral *Sinularia lochmodes*", *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **330**(2005) 157-162.
- 3) K. Koike, M. Jimbo, R. Sakai, M. Kaeriyama, K. Muramoto, T. Ogata, T. Maruyama, and H. Kamiya, H, "Octocoral chemical signaling selects and controls dinoflagellate symbionts", *Biol. Bull.* **207**(2004) 80–86.
- 4) A.C. Baker, P.W. Glynn, and B. Riegl, "Climate change and coral reef bleaching: An ecological assessment of long-term impacts, recovery trends and future outlook", *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **80**(2008) 435–471.
- 5) M. Jimbo, Y. Suda, K. Koike, S. Nakamura-Tsuruta, J. Kominami, M. Kamei, J. Hirabayashi, R. Sakai, and H. Kamiya, "Possible involvement of glycolipids in lectin-mediated cellular transformation of symbiotic microalgae in corals", *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **439**(2013) 129–135.
- 6) J.F. Sanchez, J. Lescar, V. Chazalet, A. Audfray, J. Gagnon, R. Alvarez, C. Breton, A. Imberty, and E.P. Mitchell, "Biochemical and structural analysis of Helix Pomatia agglutinin (HPA): A hexameric lectin with a novel fold", *J. Biol. Chem.* **281**(2006) 20171-20180.
- 7) K.S. Aragao, M. Satre, A. Imberty, and A. Varrot, "Structure determination of Discoidin II from Dictyostelium discoideum and carbohydrate binding properties of the lectin domain", *Proteins* **73**(2008), 43-52.
- 8) S.V. Mathieu, K.S. Aragao, A. Imberty, and A. Varrot. (2010). "Discoidin I from Dictyostelium discoideum and interactions with oligosaccharides: specificity, affinity, crystal structures, and comparison with Discoidin II", *J. Mol. Biol.* **400**(2010) 540-554.
- 9) J. Lescar, J.F. Sanchez, A. Audfray, J.L. Coll, C. Breton, E.P. Mitchell, and A. Imberty, "Structural basis for recognition of breast and colon cancer epitopes Tn antigen and Forssman disaccharide by Helix pomatia lectin", *Glycobiology* **17**(2007) 1077-1083.

Crystal structure of symbiosis-related lectin from octocoral.

Akiko Kita, Mitsuru Jimbo, Ryuichi Sakai, Yukio Morimoto, Ryota Takeuchi, Hiroshi Tanaka, Takashi Takahashi, and Kunio Miki
kita@rri.kyoto-u.ac.jp

(P8) B-3 小型多目的中性子回折計の新設計画

(京大原子炉、高エネ研¹、東北大金研²、茨城大³、京大院工⁴)

○ 森一広、吉野泰史、日野正裕、川端祐司、福永俊晴、武藤豪¹、佐藤節夫¹、
平賀晴弘¹、山口泰男²、岩瀬謙二³、延壽寺啓悟⁴、富平昌吾⁴、古田幸三⁴

1. 緒言

近年、物理・化学系分野に加えて、工学系分野（特に、エネルギー材料系分野）の研究者・技術者による中性子の利用が飛躍的に増加している。その大きな理由の1つとして、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が挙げられる。水素吸蔵材料、リチウム二次電池及び燃料電池のように、エネルギー材料のキー元素が軽元素であることから、中性子は今後のエネルギー材料研究において必要不可欠な測定プローブであると言える。

大強度中性子実験施設で中性子回折実験を行う場合、1試料あたりの測定時間が短いため、多種類の測定（試料数の増加）や多点測定（温度、圧力など）、時分割測定を比較的容易に行うことができる。また、少量試料の測定も可能であるため、試料合成の負荷が大幅に軽減される。その一方で、中性子ビーム強度の飛躍的な増加によって、装置（遮蔽体を含む）が巨大化し、周辺機器の製作費も一昔前に比べて大幅なコスト高となっている。そのため、中性子ユーザー個人が周辺機器を開発することは相当困難であり、施設側（もしくは、装置グループ）との連携が必要となる。しかしながら、例えば、中性子を利用して物質の静的構造について調べる場合、大強度中性子ビームは必ずしも必要ではない。それよりも、中強度中性子実験施設のように、中性子ビーム強度をある程度抑えることで、装置本体を取り巻くコンクリート遮蔽体を取り除くことが可能となり、結果として、障害物がない自由な実験空間が確保され、実験規模に見合った周辺機器開発を低コストで手軽に行うことができるようになる。このように、大強度及び中強度中性子実験施設は、今後、実験目的や規模に応じて上手く使い分けの必要があると考えられる。

これまで、京都大学原子炉実験所の研究用原子炉（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、老朽化によって近年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と短く、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十分に活用することができる。このような理由から、平成24年度秋より、B-3実験孔に小型多目的中性子回折計を新設する計画が進められている。また、本回折計は、大学院学生を対象とした教育実習用にも活用し、次世代の中性子研究者の育成に貢献する。装置の巨大化によってブラックボックス化する中、学生が直接手で触れることができる本回折計の存在意義は極めて大きいと言える。

2. 設計コンセプト

図1に4CNDの全体像と小型多目的中性子回折計のイメージ図を示す。今回の新設計画では、B-3実験孔の上流部（ファインコリメータ部及びモノクロケープ部）は変更せず、下流部（4サークル・ゴニ

オメータ部及びメイン・カウンター部) についてのみ新設作業を行う (図中、「撤去」と示した部分に相当)。4サークル・ゴニオメータの代わりに、1軸ゴニオメータ (回転ステージ、HUBER 社製) を Cu モノクロメータから試料までの距離 (L_1) が 1900 mm となるように設置する。この1軸ゴニオメータのアーム上に新設の検出器バンクを取付ける。また、1軸ゴニオメータの上には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) も設置できるようにし、試料の位置調整用として使用する。これまで、4CND のメイン・カウンター部では BF_3 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 本導入する。 ^3He ガス検出器は新設の検出器バンク内に 1° 間隔で取付けられ、試料から検出器までの距離 (L_2) が 1200 mm となるように設置する。測定可能な回折角 (2θ) の範囲は、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ である。さらに、Cu モノクロメータ直後 (下流側) に新設のビームシャッター、入射中性子ビームカウンタ (回折データ規格化用) 及び中性子ビームコリメータを設置する。尚、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ー上で行う。小型多目的中性子回折計の基本仕様 (案) を表1に示す。



図1 既設の単結晶用4軸中性子回折計4CND (左図) と小型多目的中性子回折計のイメージ図 (右図)。

表1 小型多目的中性子回折計の基本仕様 (案)

モノクロメータの種類	Cu 単結晶 (220)面
中性子の波長	1.006 Å
検出器の種類	^3He ガス検出器 (直径: 1/2 インチ、有効長: 約 300 mm)
検出器の本数	25 本 (1° 間隔に設置)
モノクロメータから試料までの距離 (L_1)	1900 mm
試料から検出器までの距離 (L_2)	1200 mm
測定範囲	$5^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$
試料位置での中性子ビーム強度	$10^5 \text{ n/s}\cdot\text{cm}^2$ (5MW 時)

3. 実験結果

3.1 ^3He ガス検出器の調整

図2に今回構築したネットワーク TA17XC システムの構成図と調整した ^3He ガス検出器（直径：1/2 インチ）を示す。TA17XC は時間分析機能を持つ中性子処理モジュールであり、専用のアンプボックスと組み合わせることで ^3He ガス検出器 8 本の処理が可能である。しかしながら、B-3 実験孔は単色化した中性子ビームを使用しており、回折実験において時間情報を必要としない。そのため、一時的な対策として、疑似パルサーを用いて時間分析機能を使用しない構成とした。KP-GATE モジュールを使用して波高分析を行い、閾値 (LLD) 調整を行った。図3に小型多目的中性子回折計で使用する ^3He ガス検出器 26 本（予備を含む）の調整結果について示す。尚、電圧値 (HV) は 1354 V とした。ややカウント数が高い検出器が数本あるが、概ね同程度の検出効率であることを確認することができた。

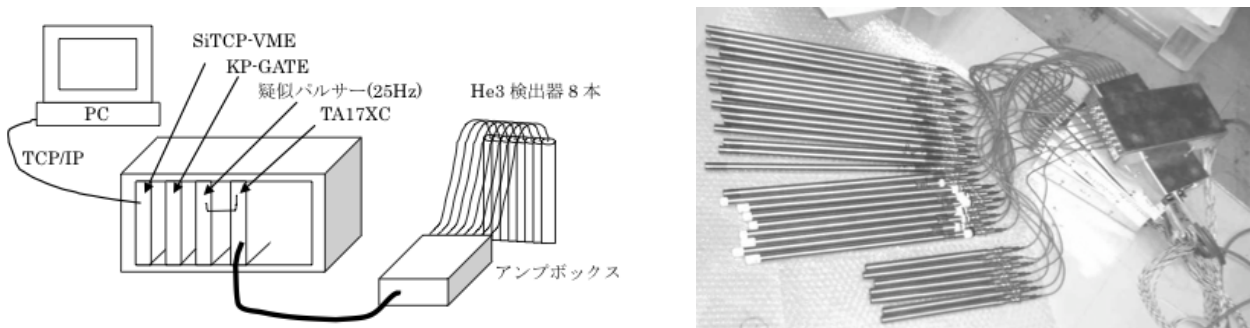


図2 TA17XC システムの構成図 (左図) 及び調整した ^3He ガス検出器(直径:1/2 インチ)(右図)。

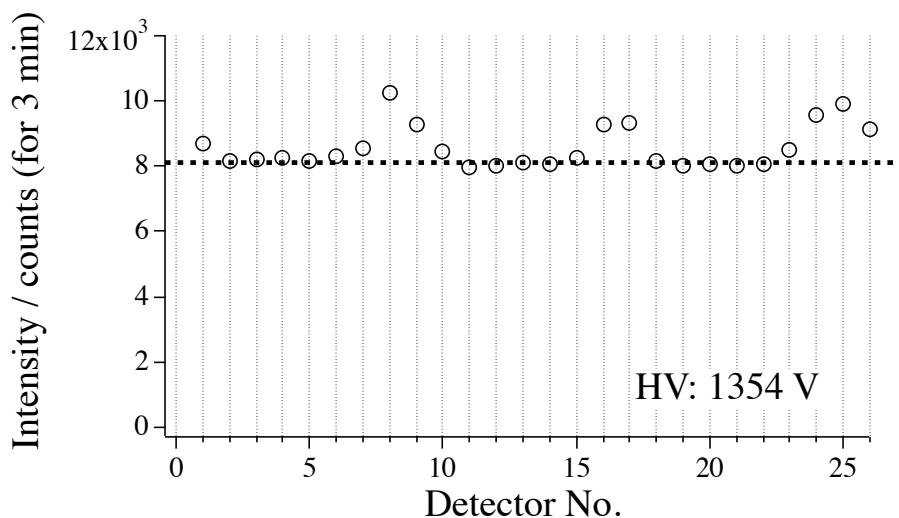


図3 小型多目的中性子回折計で使用する ^3He ガス検出器 (26 本) の中性子カウント数。

3.2 遮蔽体評価

B-3 実験孔の周辺は中性子バックグラウンドが高いため、現状では中性子回折実験を行うことが難しい。そのため、中性子遮蔽体を適切に配置し、中性子バックグラウンドを軽減する必要がある。図4に中性子バックグラウンド評価実験の様子について示す。実験は、(条件1) 遮蔽なし (^3He ガス検出器の

み)、(条件2) 酸化ホウ素入りポリエチレン (厚さ : 50 mm)、(条件3) 酸化ホウ素入りポリエチレン + B₄C 粉末、の3つの遮蔽条件で行った (1MW 運転時)。図5は、各遮蔽条件に対する1分間あたりの中性子カウント数である。(条件1) の約 4000 カウントに対して、(条件2) では 100 カウント以下まで低減している。さらに、(条件3) では数カウントまで低減していることから、「酸化ホウ素入りポリエチレン (50 mm) + B₄C レジン (20 mm)」のコンポーネントであれば B-3 実験孔周辺の中性子バックグラウンドを十分に低減できることがわかった。

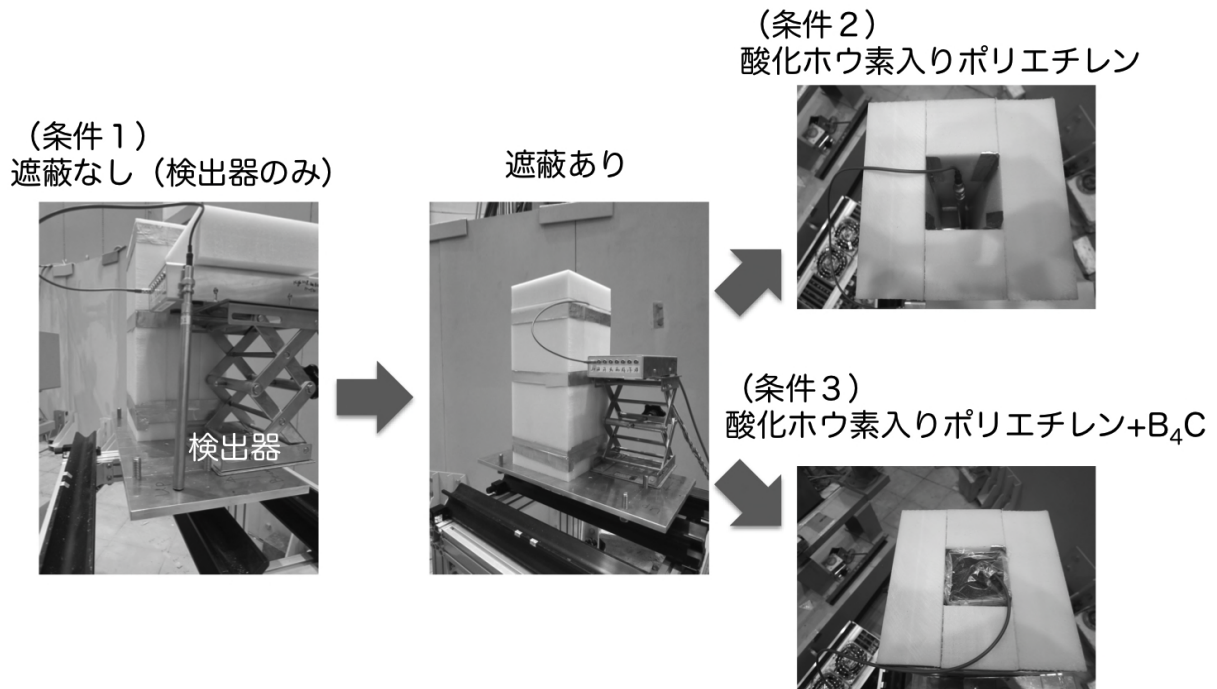


図4 中性子バックグラウンド評価実験の様子。

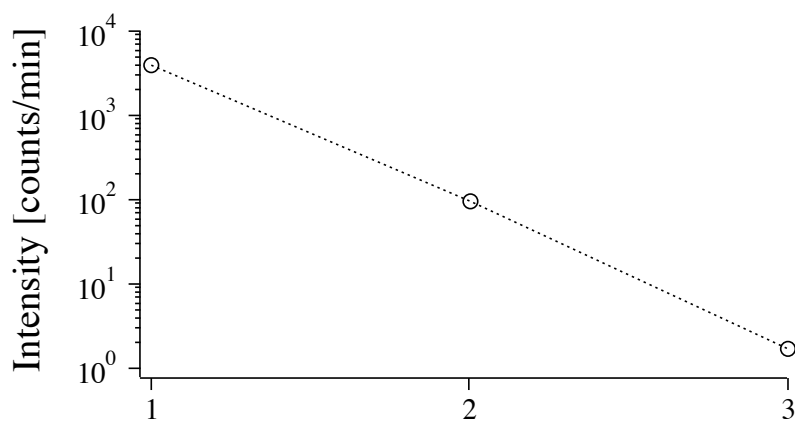


図5 各遮蔽条件に対する1分間あたりの中性子カウント数 (1MW 運転時)。横軸の数値は、(1) 遮蔽なし、(2) 酸化ホウ素入りポリエチレン (厚さ : 50 mm)、(3) 酸化ホウ素入りポリエチレン (厚さ : 50 mm) + B₄C 粉末、に対応している。

3.3 粉末中性子回折実験

B-3 実験孔での粉末中性子回折実験の可能性について検証するため、簡易検出器バンクを作製し、ダイヤモンド粉末を用いて中性子回折予備実験を行った（図6）。尚、使用した³He ガス検出器は6本、 L_1 及び L_2 は、小型多目的中性子回折計の設計値と同じである。中性子波長が1 Åの場合のダイヤモンド粉末のブラッグ反射を予め計算し、各ブラッグ反射が出現する 2θ 位置まで簡易検出器バンクを移動して測定を行った。図7にダイヤモンド粉末の回折データとバックグラウンドデータを示す。中性子バックグラウンドはやや高いが、明確にブラッグ反射を捉えることができた。ここで、ブラッグ反射1本あたりの計測時間は5分間である（1MW 運転時）。さらに、得られた回折データに対して0.1°間隔でデータを補間し、その補間データに対してリートベルト解析を試験的に行った。その結果、概ね補間データと計算値が一致し、B-3 実験孔が粉末中性子回折実験及び結晶構造解析を行うための良質な中性子ビームを供給していることを確認することができた。

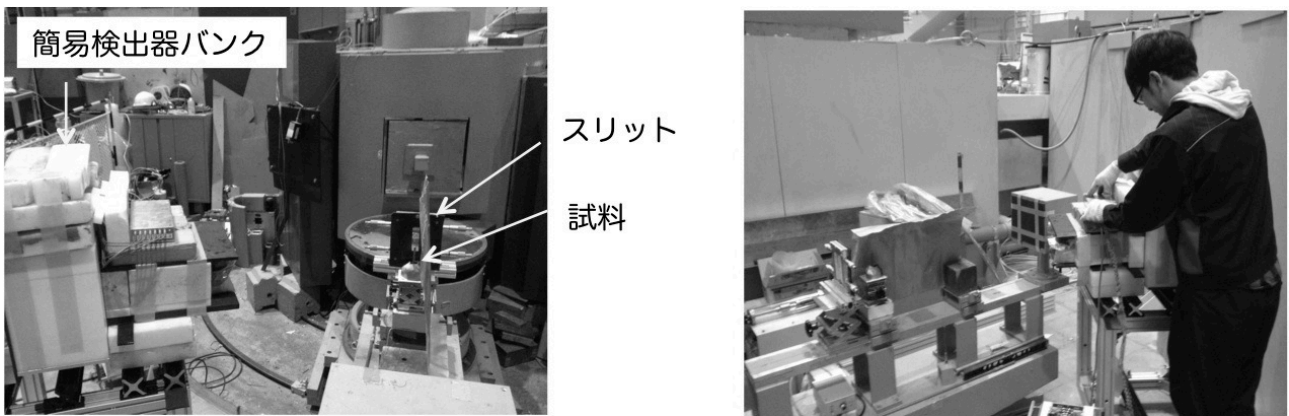


図6 簡易検出器バンクとダイヤモンド粉末を用いた中性子回折予備実験の様子。

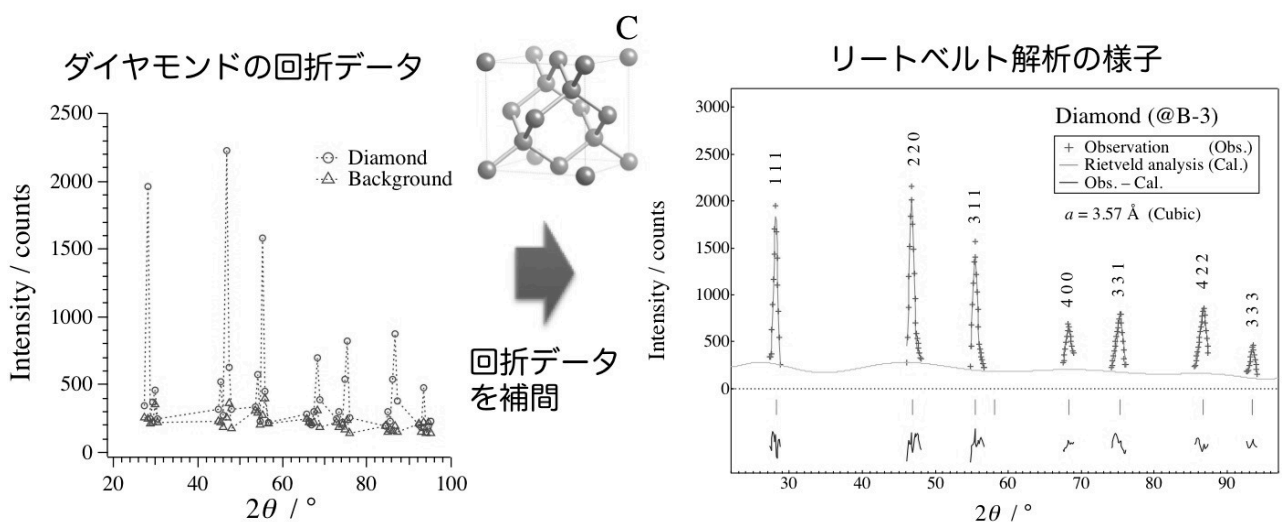


図7 ダイヤモンド粉末の回折データ（○）及びバックグラウンドデータ（△）（左図）と補間データ（+）に対するリートベルト解析の結果（右図）。

4. まとめ

粉末中性子回折の予備実験は、ダイヤモンド(C)の他にもニッケル(Ni)や塩化ナトリウム(NaCl)、さらには水素吸蔵合金(Ti-Cr-V 合金)についても実施しており、特に、(Ti-Cr-V) $D_{1.7}$ 水素化物については、D-D 相関が明確に観測された。これらの結果から、B-3 実験孔は、中性子バックグラウンドを低減することができれば、粉末中性子回折計として十分に利用できることがわかった。同時に、B-3 実験孔では、高エネルギー加速器研究機構(KEK)中性子科学研究施設(KENS)のDAQグループで開発中の新しい中性子検出システム「LiTA12 検出器システム」や東北大金研と KENS が共同で開発している偏極中性子モノクロメータ素子の検証実験を開始している。また、茨城大と協力して鉄鋼材料を用いた中性子回折実験についても計画中である。一日も早く共同利用及び学生実験に常時利用できるよう、所内外の研究者・技術者と密接に協力して装置整備を進めている。

Ground plane of compact multipurpose neutron diffractometer at B-3

Kazuhiro Mori, Hirofumi Yoshino, Masahiro Hino, Yuji Kawabata, Toshiharu Fukunaga, Suguru Muto, Setsuo Sato, Haruhiro Hiraka, Yasuo Yamaguchi, Kenji Iwase, Keigo Enjuji, Shogo Tomihira, Kozo Furuta
kmori@rri.kyoto-u.ac.jp

(P9) 中性子放射化分析法を用いたマントル捕獲岩の化学組成に関する研究

(京大院工、京大炉¹) ○布村 優太、関本 俊¹、大槻 勤¹

1. 緒言

マントル捕獲岩とは、地球の内部で生成したマグマが上昇する際に地表から 60 km 以上の深部にあるマントル構成物質を取り込んだ岩石である。このマントル捕獲岩の母体となる岩石は火成岩の一種であるキンバーライトであることが多い。キンバーライトは SiO_2 が 45% 以下（通常の火成岩では $\text{SiO}_2 = 50 \sim 80\%$ ）という低濃度でありながら水や、ハロゲンなどの揮発性元素を多く含み、カリウムや希土類元素などの不適合元素（液相濃集元素とも呼ばれ、固体岩石に入りにくく熔融マグマに濃集する元素[1]）にも富むという特徴を持つ。さらに、ダイヤモンドなどの高压下で生成する鉱物を含むことがあるためマグマは 150 km よりも深部で生成していると考えられる。

マントルの詳細な化学組成を求めることは、初期の地球進化過程の解明につながると考えられるが、地殻の化学組成ほど情報が十分であるとはいえない。そこで本研究では、キンバーライトのようなマントルの情報を豊富に保持していることが期待される岩石試料を分析することで、初期地球の進化過程を解明する手掛かりを得る。併せて本研究で扱うマントル捕獲岩の変成の度合いについて議論を行う。

2. マントル捕獲岩試料

本研究で用いたマントル捕獲岩試料は K-1~K-10 の 10 試料である。K-1~K-9 は南アフリカ産、K-10 のみカナダ産である。試料の詳細を Table 1 に示す。K-7 と K-10 を除く 8 試料の主要鉱物は、Olivine ($[\text{Mg}, \text{Fe}]_2\text{SiO}_4$) と Pyroxene (MgSiO_3) となっており、K-7 と K-10 のみ Garnet ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) を多く含んでいる。

3. 実験

本研究では、機器中性子放射化分析 (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA)、放射化学的中性子放射化分析 (Radiochemical Neutron Activation Analysis, RNAA)、光量子放射化分析 (Photon Activation Analysis, PAA) により元素分析を行ったが、様々な由来を持つマントル捕獲岩試料 (K-1~K-10) の化学組成は、主に INAA により求めた。

定量のための標準試料として、産総研地質調査総合センターが調製した JG-1 (花崗岩試料) [2]、JB-1b (玄武岩試料) [3]、Jct-1 (シャコガイ試料) [4]、鉄粉末試料をそれぞれ 50~100 mg 準備した。また、Ni, Ga, As, Au については、各元素の標準溶液の一定量をろ紙に滴下し、赤外ランプで乾燥させた標準試料 (ろ紙標準試料) を調製した。その後、マントル捕獲岩試料 (K-1~K-10) と各種標準試料を洗浄したポリエチレンの袋に二重に封入し照射試料とした。

短半減期核種の分析のための中性子照射は、京都大学原子炉実験所の研究炉 (Kyoto University Research Reactor, KUR) の圧気輸送管 Pn-3 で各試料ごとに 10 秒間行った。照射完了後直ちに、マントル捕獲岩

Table 1 Sample description

Sample name	Major mineral	Area
K-1	Olivine, Pyroxene	Bultfontein, Kimberley
K-2	Olivine, Pyroxene	Bultfontein, Kimberley
K-3	Olivine, Pyroxene	
K-4	Olivine, Pyroxene	Monastery, Orange free state
K-5	Olivine, Pyroxene	Monastery, Orange free state
K-6	Olivine	Monastery, Orange free state
K-7	Garnet	
K-8	Olivine, Pyroxene	
K-9	Olivine, Pyroxene	
K-10	Garnet, Pyroxene	Rovert victor mine

試料と標準試料において(n, γ)反応で生成された放射性同位体から放出される γ 線をGe半導体検出器を用いて測定した。次に、長半減期核種の分析のために全試料をひとつの照射用カプセルに入れ、KURの圧気輸送管Pn-2において4時間の中性子照射を行い、同様に γ 線を測定した。KURの熱中性子束は、それぞれPn-3においては $4.68 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、Pn-2では $5.50 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。

マントル捕獲岩試料の化学組成は、照射後のマントル捕獲岩試料と標準試料が放出する γ 線の強度を比較することで決定した。本研究では、INAAにより29元素(Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, Th)を定量することができた。FeはJG-1, JB-1b及び鉄粉末試料、MgはJB-1b、CaはJct-1、Ni, Ga, As, Auは各ろ紙標準試料、その他元素はJG-1, JB-1bと比較することで定量した。

ハロゲン(Cl, Br, I)は岩石試料や隕石試料中に低濃度(Cl: 7.5~980 ppm, Br: 0.025~8.0 ppm, I: 60~9000 ppb)[5]で存在しているため、それらの定量は通常のINAAでは困難である。そこで、ハロゲンを定量するためにRNAA[5]を実施した。K-1~K-10をPn-1において10分間の中性子照射を行い、ハロゲンを分離した後に放射性同位体から放出される γ 線をGe半導体検出器を用いて測定した。

Tiに関しては、(n, γ)反応で生成する核種を利用するINAAでは大きな誤差を生じてしまい高精度、高精度で定量することが難しい。そこで本研究では(γ , n)反応で生成する核種を利用するPAA[6]を実施しTiの定量を試みた。

4. 結果と考察

4-1. 主要元素酸化物濃度

分析したK-1~K-10の主要元素の酸化物濃度をTable 2にまとめた。SiO₂濃度は他の主要元素の酸化物濃度を100%から差し引くことで算出した。ここで他の微量元素濃度は考慮していない。また、マントル捕獲岩を形成したマグマの相対的な生成深度を表し、地殻物質の影響を見積もることができるContamination Index(Con. I.)及び、変成の度合いの指標となるIlmenite Index(Ilm. I.)の値もTable 2に示した。

Table 2 Analytical results (%) of major element with the values of Con.I.** and Ilm.I.***

(%)	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
TiO ₂	0.162 ± 0.002	0.138 ± 0.001	0.011 ± 0.001	0.0225 ± 0.001	0.103 ± 0.001	0.054 ± 0.001	1.123 ± 0.009	0.010 ± 0.001	0.254 ± 0.002	0.551 ± 0.006
Al ₂ O ₃	1.32 ± 0.05	0.83 ± 0.03	0.39 ± 0.01	0.61 ± 0.02	1.78 ± 0.05	0.19 ± 0.01	18.93 ± 0.48	0.54 ± 0.02	1.06 ± 0.03	9.02 ± 0.30
FeO	6.3 ± 0.1	7.0 ± 0.1	6.2 ± 0.1	5.8 ± 0.1	6.7 ± 0.1	14.2 ± 0.2	10.8 ± 0.2	5.6 ± 0.1	9.9 ± 0.2	7.3 ± 0.1
MnO	0.121 ± 0.005	0.107 ± 0.002	0.090 ± 0.001	0.094 ± 0.002	0.109 ± 0.002	0.125 ± 0.002	0.283 ± 0.004	0.089 ± 0.001	0.135 ± 0.002	0.221 ± 0.002
MgO	46 ± 1	45 ± 1	43 ± 2	42 ± 2	53 ± 3	43 ± 2	17 ± 1	49 ± 1	49 ± 2	17 ± 1
CaO	1.37 ± 0.39	0.74 ± 0.26	0.14 ± 0.06	0.40 ± 0.11	1.20 ± 0.19	n.d.	3.69 ± 0.49	0.35 ± 0.11	1.31 ± 0.22	10.21 ± 0.63
Na ₂ O	0.308 ± 0.009	0.332 ± 0.022	0.048 ± 0.003	0.074 ± 0.005	0.155 ± 0.009	0.053 ± 0.004	0.105 ± 0.008	0.054 ± 0.005	0.187 ± 0.013	1.921 ± 0.042
K ₂ O	0.743 ± 0.044	0.933 ± 0.054	0.004 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.310 ± 0.019	0.042 ± 0.006	0.014 ± 0.002	0.050 ± 0.005	0.043 ± 0.006	0.963 ± 0.074
SiO ₂ ***	44 ± 1	45 ± 1	50 ± 1	51 ± 1	37 ± 1	43 ± 1	48 ± 1	44 ± 1	38 ± 1	53 ± 1
Con.I.	0.96 ± 0.04	0.99 ± 0.04	1.17 ± 0.06	1.22 ± 0.06	0.72 ± 0.06	1.01 ± 0.06	3.83 ± 0.07	0.91 ± 0.04	0.79 ± 0.04	3.43 ± 0.06
Ilm.I.	0.13 ± 0.03	0.15 ± 0.03	0.14 ± 0.06	0.14 ± 0.06	0.13 ± 0.06	0.34 ± 0.06	0.70 ± 0.07	0.11 ± 0.03	0.20 ± 0.04	0.41 ± 0.06

*n.d. = not detected **Con. I. = Contamination index; (SiO₂ + Al₂O₃ + Na₂O)/(2K₂O + MgO)[7]

Ilm. I. = Ilmenite index; (FeO + TiO₂)/(2K₂O + MgO)[7] *Calculated value.

ここで導入した Con. I.の値が大きい試料ほど、その岩石を形成するマグマは浅い（地殻に近い）地点で生成されたと考えられ、一般的なキンバーライトでは Con. I.=0.7~1.7 である[7]。一方、Ilm. I.の値が大きい試料ほど変成の度合いが大きいと考えられる。

本研究で分析したマントル捕獲岩と一般的なキンバーライトを比較するために Con. I.と Ilm. I.の関係を Fig. 1 に示した。Fig. 1 では 2. で述べたように Garnet の割合が多く、Al の濃度が著しく高い K-7 と K-10 を除外している。Fig. 1 において、全 8 試料の Con. I.値が 0.7~1.7 であることから、これらはキンバーライトと同様の深度に由来することが示唆された。

Ilm. I.については、一般的なキンバーライトでは Ilm. I.=0.2~0.7[7]であり、Fig. 1 に示した 8 試料はその範囲内かそれよりも小さい値を取った。この結果より、今回示した 8 試料が一般的なキンバーライトよりも変成の度合いが小さく、マントル本体の化学組成により近い組成を持つ岩石試料である可能性が示唆された。

4-2. 微量元素濃度

ここでは希土類元素の中で特に精度よく測定できた La, Sm, Eu に注目し、その 3 元素の定量値を CI コンドライト（未分化な隕石で、地球が層構造を形成する以前の状態を有すると考えられている[8]）で規格化した元素存在度パターンを Fig. 2 (a), (b) に示す。(a)は主要鉱物が olivine 及び pyroxene であったもので、(b)は garnet を多く含有している試料をまとめたものである。

Fig. 2 (a)において K-1 から K-8 は、Sm と Eu の存在度に比べ La の存在度が相対的に高くなっている。これは一般的なキンバーライトと共通の特徴である。一方、K-9 は La, Sm, Eu の存在度がほぼ等しい。

Fig. 2 (b) の K-7 と K-10 は K-1~K-8 と比較して元素存在度が高いことが確認できる。K-10 は K-1~K-8 と同様に Sm, Eu に比べ La の存在度が相対的に高い。一方、K-7 は

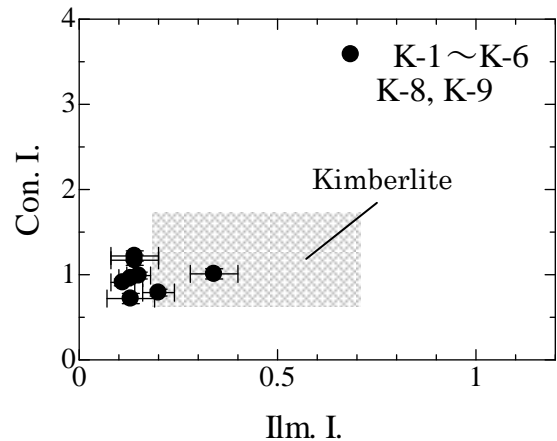


Fig.1 Correlation between Con. I. and Ilm. I.

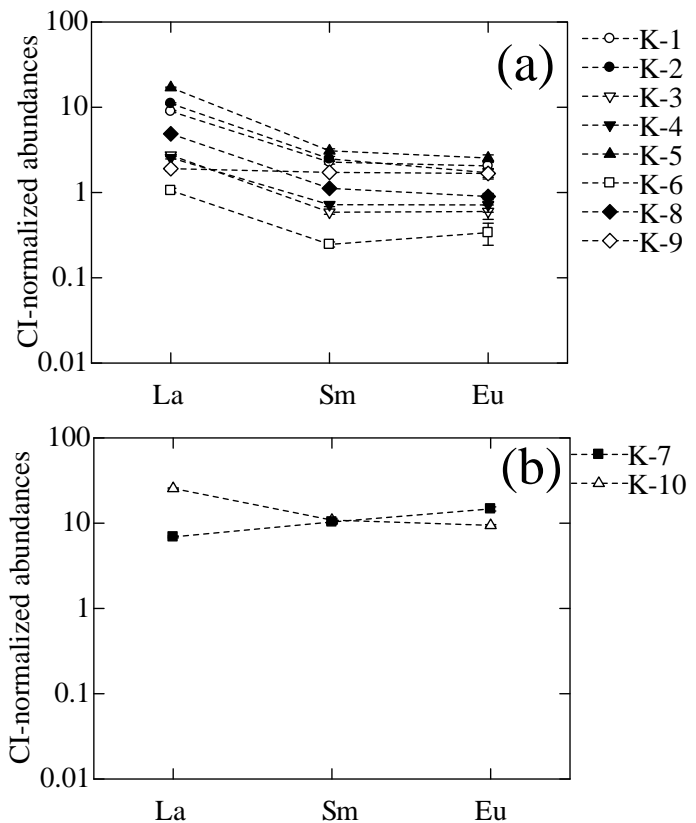


Fig. 2 CI normalized La, Sm and Eu patterns
(a) Olivine and Pyroxene - rich samples
(b) Garnet - rich samples

Sm, Eu に比べ La の存在度が相対的に低くなっており、他の試料とは異なる傾向を示している。発表時にはこれらの特徴について報告する。また、今後はハロゲン等の微量元素の分析結果に基づいた考察も行う予定である。

1. まとめ

南アフリカ及びカナダ産のマントル捕獲岩試料 K-1～K-10 について INAA, RNAA, PAA を行い 33 元素を定量した。そして主要元素の酸化物濃度から Con. I. と Ilm. I. を求めた。その結果から、K-7, K-10 を除く 8 試料は一般的なキンバーライトと同様の深度に由来し、変成が小さいことが示唆された。微量元素の存在度パターンからは、Sm, Eu に比べ La の存在度が高いという一般的なキンバーライトに共通の特徴が K-7, K-9 を除く 8 試料で確認された。

6. 参考文献

- [1] H. Senshu, S. Maruyama and S. Rino, *Journal of Geography*, **119**, pp. 1215- 1227, 2010
- [2] N. Imai, S. Terashima, S. Itoh and A. Ando, *Geochemical Journal*, **29**, pp. 91- 95, 1995
- [3] S. Terashima, M. Taniguchi, M. Mikoshiba and N. Imai, *Geostandards Newsletter- The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **22**, pp. 113- 117, 1998
- [4] T. Okai, A. Suzuki, S. Terashima, M. Inoue, M. Nohara, H. Kawahata and N. Imai, *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **38**, pp. 281- 286, 2004
- [5] S. Sekimoto and M. Ebihara, *Analytical Chemistry*, **85**, pp. 6336- 6341, 2013
- [6] S. Sekimoto et al., *Journal of Radioanal Nuclear Chemistry*, **291**, pp. 457-459, 2012
- [7] Wayne R. Taylor, Linda A. Tompkins and Stephen E. Haggerty, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, pp. 4017- 4037, 1994
- [8] 日本地球化学会, 地球化学講座 2 宇宙・惑星化学, p. 1, 2008

Neutron Activation Analysis of Mantle Xenolith

Yuta Homura, Shun Sekimoto, Tsutomu Ohtsuki

homura_syym@yahoo.co.jp

(P10) 急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の Li イオン可動空間の予測

(京大院工、京大原子炉¹、ロスアラモス国立研²) ○富平昌吾、森 一広¹、
福永俊晴¹、Joan Siewenie²

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、高い起電力とエネルギー密度をもつため、ノートパソコン、携帯電話、自動車など様々な機器の電源として近年広く普及している。しかし、現行のリチウムイオン二次電池は、電解質として可燃性の有機電解液を使用しているため、加熱による発火や漏液などが生じる潜在的な危険性を抱えている。一方、全固体型リチウムイオン二次電池は、不燃性の固体電解質（リチウムイオン伝導体）を用いることにより、発火の危険性を低め、安全に利用することが可能となる。また、全固体型リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いことから、自動車搭載用蓄電池への応用等に大きな期待がされており、固体電解質の研究が現在盛んに行われている。良好な電気伝導度を示すリチウムイオン伝導体の一つに、ペロブスカイト型構造(ABO_3)を有する $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ が挙げられる。 $3x = 0.33$ 付近の組成において室温で $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示し¹⁾、試料の冷却過程において液体窒素急冷処理を施すことによる電気伝導度の向上も報告されている。我々が炉冷処理または急冷処理を施した $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の電気伝導度を測定した結果を図 1 に示す²⁾。 $3x = 0.33 \sim 0.4$ の領域において急冷試料の電気伝導度が向上していることが確認できる。しかし、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ は Li 濃度の増加または急冷処理によって、特定の回折ピークがブロードになることから通常の結晶構造解析が困難である²⁾。そこで今回、急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ 試料 (${}^7\text{Li}$ はリチウム同位体) の中性子回折データを測定し、非晶質系の解析によく用いられるリバースモンテカルロ(RMC)モデリングにより中距離構造を求めた。さらに、Bond Valence Sum(BVS)法を適応することにより、 ${}^7\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の Li イオン可動空間の予測を行ったので、その結果について報告する。

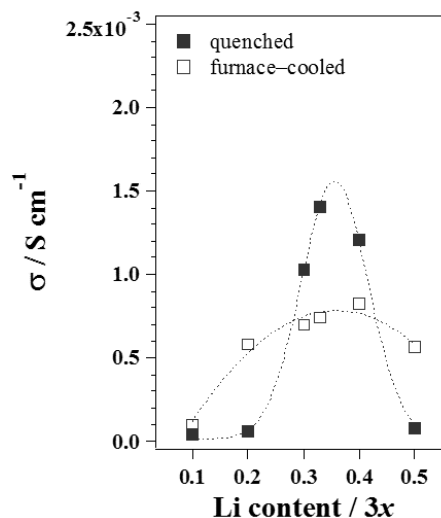


図 1. 電気伝導度 (□ : 炉冷試料、■ : 急冷試料)

2. 実験および解析方法

2.1 試料作製

固相反応法により ${}^7\text{Li}_{0.40}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ 試料を作製した。 ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 La_2O_3 、 TiO_2 粉末を化学量論比で混合し、 800°C で4時間仮焼きを行った。その後、試料をペレット状に成形し、 1300°C で4時間の本焼きを二回行った。尚、二回目の本焼き後、 1300°C から液体窒素温度まで急冷した。

2.2 中性子回折実験およびリバースモンテカルロ(RMC)モデリング

${}^7\text{Li}_{0.40}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の中距離構造を調べるため、ロスアラモス国立研究所の中性子粉末回折装置(NPDF:Neutron Powder Diffractometer)を用いて、中性子回折実験を行った。中性子回折データから構造因子 $S(Q)$ を求め、二体分布関数 $g(r)$ を以下の式から導出した。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{Q_0}^{Q_\infty} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

ここで、 ρ_0 は原子数密度である。得られた $g(r)$ に対し、RMC モデリングを行った。その際に使用したソフトウェアは RMC++³⁾ である。

2.3 Bond Valence Sum(BVS)法

BVS 法は、陽イオンとそれに配位する陰イオンとの結合原子価を計算することにより、陽イオンの実効的な電荷を求めることができる手法である。以下に陽イオン A と陰イオン X の結合原子価 s_{A-X} の関係式を示す。

$$s_{A-X} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{A-X}}{b}\right)$$

ここで、 R_{A-X} は陽イオン A と陰イオン X の結合長、 R_0 と b は経験的パラメータである (表 1)⁴⁾。陽イオン A から半径 R_{cutoff} 以内に存在する陰イオン X との結合原子価 s_{A-X} の総和をとることにより、実効電荷 $V(A)$ を得ることができる。

$$V(A) = \sum_X s_{A-X}$$

表 1. BVS 法の計算で使用した Li-O 相関用 BV パラメータ。

R_0	1.17096 Å
b	0.516 Å
R_{cutoff}	5.5 Å

3. 結果および考察

3.1 リバースモンテカルロ(RMC)モデリング

62.2 Å × 62.2 Å × 62.2 Å の RMC 空間を用意して RMC モデリングを行った。RMC 空間内に配置した Li、La、Ti、O の個数を表 2 に示す。また、RMC モデリングの束縛条件は以下の 3 つである。

- (1) La 原子周りの O 原子の配位数は 12 個
- (2) Ti 原子周りの O 原子の配位数は 6 個
- (3) O 原子周りの Ti 原子の配位数は 2 個

図 2 に、RMC モデリングによる解析結果を示す。実験値と解析値が良好な一致をしていることがわかる。図 3 は解析により得られた ${}^7\text{Li}_{0.40}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の中距離構造を視覚化したものである。また、図 4 は Li と La の分布のみを表したものである。この分布から、Li イオンが A サイト近傍とボトルネック (bottleneck) 上に多く存在することがわかる。

表 2. ${}^7\text{Li}_{0.40}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の RMC モデリングに用いた条件。

Li	1638 個
La	2170 個
Ti	4096 個
O	12288 個

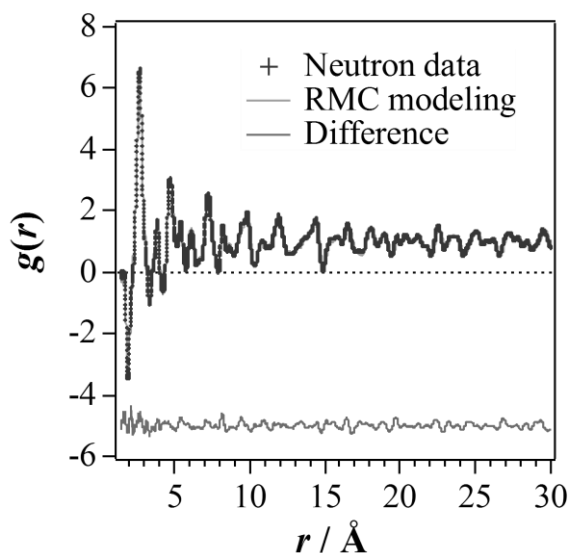


図 2. ${}^7\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の中性子回折データと RMC モデリングによる解析結果。

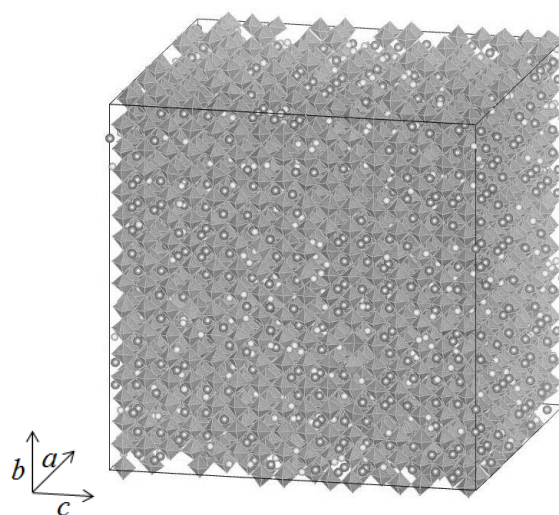


図 3. RMC モデリングによって得られた ${}^7\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の中距離構造 (図中の八面体は TiO_6)。

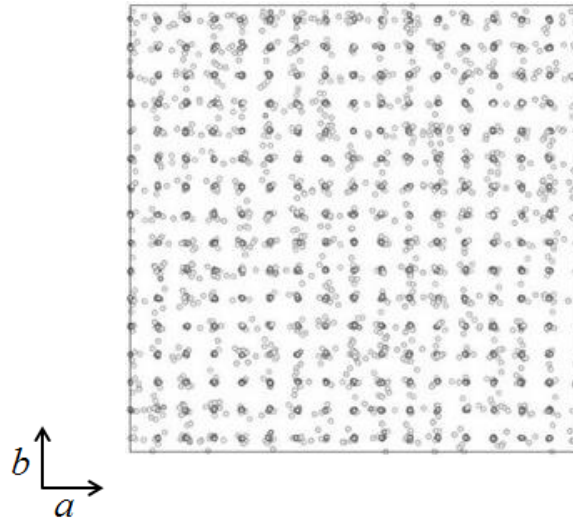


図 4. RMC モデリングにより得られた Li と La の分布
(●は La、○は Li)。

3.2 Li イオン可動空間の視覚化

RMC 空間内を $250 \times 250 \times 250$ 個に等間隔で分割した。分割した各要素と La 原子、Ti 原子、O 原子との距離が、RMC モデリングで用いた ${}^7\text{Li-La}$ 、 ${}^7\text{Li-Ti}$ 、 ${}^7\text{Li-O}$ の最近接距離以上離れていることを条件とした。解析に用いた最近接距離を表 3 に示す。次に、各要素に対する実効電荷 V_i の計算を行った。また、実効電荷 V_i を以下の式に代入することで $|\Delta V|$ が求まる。

$$|\Delta V| = |V_i - V_{id}|$$

V_{id} は Li イオンの理想価数である 1、 $|\Delta V|$ は安定評価の指標を表す。すなわち、 $|\Delta V|$ が小さいほど Li イオンが安定に存在できる場所であることを意味する。

Li イオンが固体内（マクロな領域）を伝導することから、少なくとも RMC 空間内においてリチウムイオン可動空間が十分にパーコレートしている必要がある。まず、RMC 空間の最下面上に存在する要素 ($|\Delta V| \leq \alpha$) をパーコレート判定のスタート地点とする。そこから隣接する要素 ($|\Delta V| \leq \alpha$) を移動可能な領域として繋ぎ、最上面に到達することができる α の値を求めた。 α は 0.01 から始め、0.01 刻みで増加させた。解析の結果、 α が 0.07 のときに最上面までパーコレートした。この結果により、 $|\Delta V| \leq 0.07$ の領域が Li イオン可動空間であると考えることができる。図 5 に Li イオン可動空間と中距離構造を示す。Li イオン可動空間は A サイト近傍とボトルネック付近に多く存在していることがわかる。

表 3. 要素配置時に用いた ${}^7\text{Li}$ と各原子相関に関する相関長の最小値。

${}^7\text{Li-La}$	1.95 Å
${}^7\text{Li-Ti}$	1.55 Å
${}^7\text{Li-O}$	1.55 Å

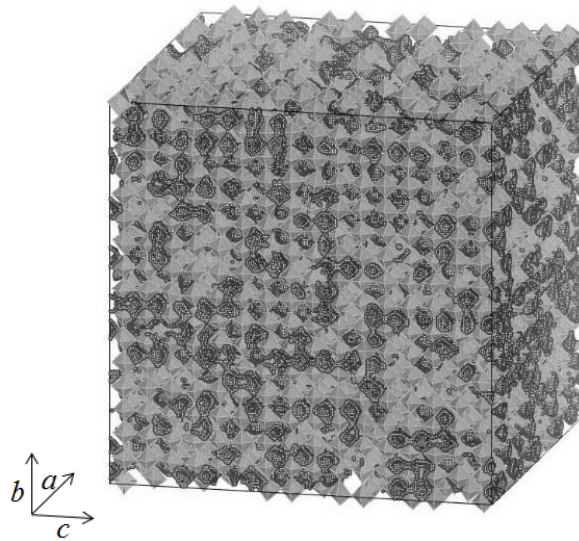


図 5. ${}^7\text{Li}_{0.40}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ の中距離構造と Li イオン可動空間 (図中の八面体は TiO_6 、その周りに分布しているのは Li イオン可動空間)。

4. まとめ

今回、急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ 試料を作製し、中性子回折実験および RMC モデリングにより中距離構造を求めた。得られた Li イオン分布から、Li イオンは A サイト近傍とボトルネック上に多く存在していることがわかった。また、BVS 法を用いてリチウムイオン可動空間を視覚化した結果、Li イオン可動空間が、A サイト近傍やボトルネック上に広がっていることを明らかにした。

参考文献

- 1) Y. Inaguma et al., *Solid State Ionics* 94 (1994) 196–202.
- 2) K. Mori et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 84–86.
- 3) O. Gereben et al., *J. Opt. Adv. Mater.* 9 (2007) 3021–3027.
- 4) S. Adams, *Acta Cryst. B* 57 (2001) 278–287.

Visualization of lithium ion mobile space for liquid quenched ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Shogo Tomihira, Kazuhiro Mori, Toshiharu Fukunaga and Joan Siewenie

Tomihira.shougo.78r@st.kyoto-u.ac.jp

(P11) 燃料デブリ中 FP の海水混合系における挙動研究

(京大工、東北大多元研¹) ○竹野 佑、佐々木隆之、桐島 陽¹、佐藤修彰¹

1. はじめに

東日本大震災による東京電力福島第一原子力発電所事故において融解したウラン酸化物が一次冷却水や注入水と接触することにより、核分裂生成物 (FP) 等を含む高放射能汚染水となった。汚染水循環処理には従来の知見に基づいて吸着塔や沈殿槽が採用され、セシウムなどが連続的に回収されたが、吸着樹脂等に捉えられた核種の種類や量についての詳細な分析データはまだ極めて少ないのが現状であり、将来、予想と異なる分析結果が出れば、その原因究明とともに処理・処分方法の改良に反映させなければならない。特に、注入水として当初海水が用いられたことから、デブリ燃料と海水混じり水との接触時を想定し、FPがどのような溶解挙動をとったかを評価することは重要と考えるが、様々な懸濁物や微粒子を含む実海水における核種の化学状態について検討した例は殆どない[1]。一方、LOCAにより炉心温度が上昇し、炉心溶融により燃料および被覆管等構造材を含む燃料デブリを生成した。LOCA時における燃料および被覆管との相互作用についてはTMI事故における既往の知見が参考になるが、高温海水との反応や、水素爆発等により導入された空気との反応も考えられ、TMIとは異なる事象についても検討しておく必要がある。特に、燃料デブリ中の主成分と考えられる UO_2-ZrO_2 系酸化物とFe-Zr系合金について酸化還元による相変化や、それに伴うFP成分等の挙動である。

本研究では、その第一報として2価Srに着目し、2つのケースを想定した挙動評価研究を行った。1つは海水蒸発濃縮あるいは希釈時のバルク量のSrの溶解度と析出固相の評価 (実験1)、もう1つは極微量の放射性Srの海水中での挙動評価 (実験2) である。さらに、燃料デブリ中のウランやジルコニウムを含む燃料成分について、酸化あるいは還元雰囲気における1700Kまでの加熱による相変化を粉末XRD測定により調べ、デブリの性状について検討した。なお、このデブリは京大炉にて中性子照射しており、発生するFP等の溶出挙動について今後検討する予定である。

2. 実験

溶出したFPの挙動評価研究の実験1では、溶液条件として、高いSr初期濃度 (一般的な表層海水中のSr濃度から高温のデブリとの接触による海水蒸発で一時的に濃縮されたことを想定して非放射性Srを $10^{-4} \sim 10^{-2}$ M)、海水の種類 (福島沿岸で採取した海水および人工海水) とその希釈率 (1~10倍)、pH (7.5~9.0)、温度 (25°C、90°C) をそれぞれ想定パラメータとし、各500mlの試料を大気下 (含炭酸) で一定期間静置し、その後0.45 μ mおよび10kDaフィルタでろ過し、ICP-MSで定量した。また、実験2では、極微量の放射性 ^{85}Sr (約 10^{-10} M) を含む40ml試料を実験1と同様に25°Cまたは90°Cで静置し、その後様々な孔径のフィルタ (0.45 μ m~3kDa) で固液分離、Ge半導体検出器を用いて定量した。

また、デブリの燃料成分の高温における挙動研究では、金属Uを空气中1073Kにおいて処理して得た U_3O_8 を水素中1273Kにて還元して二酸化ウランを調製した。二酸化ジルコニウムは和光純薬製特級品を使用

した。これらをU/Zrモル比が10/90、50/50 および90/10になるように摩砕・混合した後、石英ボートに所定量とり、加熱炉の中央部にくるように石英反応管内にセットした。反応管内を真空排気・アルゴン置換後、所定の雰囲気において所定温度まで加熱処理した。反応後の試料について粉末XRD装置(リガク製 Ultima IV)により相関係を調べた。また、一部の試料については、X線用高温加熱装置を用い、室温から1673K まで200K毎に回折データを測定し、昇温および降温における相変化を調べた。

3. 結果と考察

実験1では1カ月後、特にSr濃度の高い条件 (10^{-3} M以上) において白色の沈殿固相を目視で確認した。一方、2倍および10倍に希釈した海水に同濃度のSrが存在する場合は、溶解度の低下 (=沈殿) は殆ど確認できなかった。また同じ液性下では90°Cでの溶解度の方が低いことから、加熱により沈殿生成が促進した可能性がある。さらに白色沈殿について、元素分析・SEM-EDX観察・X線回折を行った結果、沈殿は主に SrSO_4 で、一部の条件で CaCO_3 も共存した。すなわち本条件ではSrの溶解度制限固相は SrSO_4 であり、その溶解平衡も従来の熱力学計算による推定 (図1左) と概ね一致することが分かった。

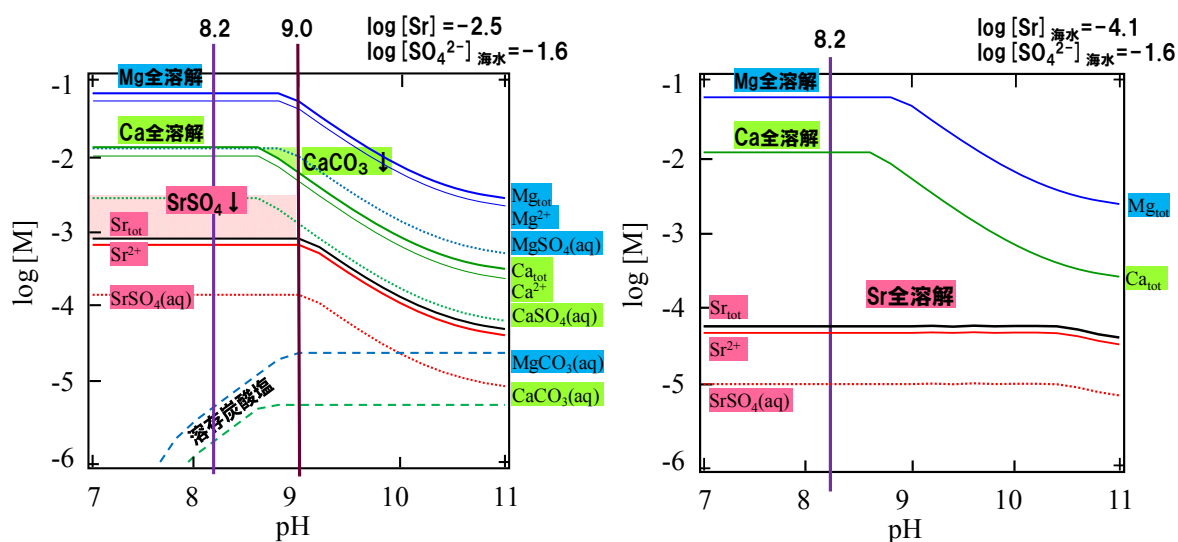


図1 アルカリ土類金属イオンの中性pH付近での析出予測：Sr初期濃度 $10^{-2.5}$ M (左) および $10^{-4.1}$ M (右)。

実験2では、フィルタの孔径が0.45 μm から10kDaの間ではSrは予想通りの全溶解であったが、3kDaフィルタでろ過した場合、約5%の溶解度低下が見られた (図1右)。3kDaフィルタに捕集された海水中の懸濁物をSEM-EDXにより観察したところ、SiやAlを含む粒子が観察されたことから、シリカあるいはアルミノシリケートにSrが吸着したと推察される。以上より、実海水と接触したバルク量としてのSrは熱力学的な予測に従って循環水中に存在していると考えられる一方、そのうちごく一部は海水成分である微小なコロイド等と共存している可能性があり、汚染水処理工程での核種の化学挙動に何らかの影響を及ぼすかもしれないことが分かった。

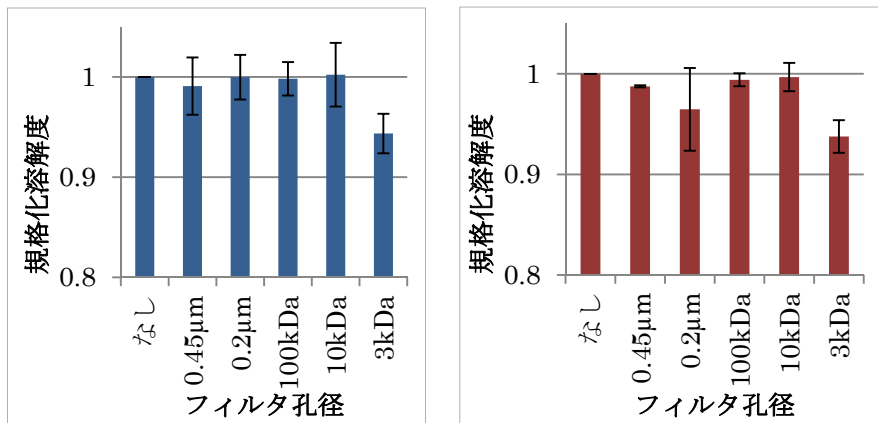


図2. ストロンチウムの規格化溶解度* : 0.45μm前ろ過なし海水 25°C (左) および90°C (右)
*上澄み液中 (フィルタ孔径 “なし”) のSr濃度を1としたときの相対濃度

デブリ試料 : 50/50 試料について真空 (<10Pa) において室温から200K毎に1623Kまで加熱したときの粉末XRD測定を行った結果からは、室温では UO_2 (立方晶) および ZrO_2 (単斜晶) のパターンが見られたが、1273K付近より ZrO_2 相が減少し、Zrが固溶した UO_2 相のみとなり、1623 Kまで安定に存在した。1623Kから降温過程においては1073 K付近より ZrO_2 相が現れ、混合物となった。一方、同試料を空気分圧約1000 Paにおいて同様に加熱、冷却を行った場合、室温では UO_2 および ZrO_2 相が見られたが、1073K付近より U_3O_8 (斜方晶) が現れ、さらに1573K以降では再び UO_2 の構造が現れ、1623K まで安定であった。また、降温過程では、1273 K付近から UO_2 相とは別に U_3O_8 相が現われ、さらに低温では U_3O_8 相および ZrO_2 相となった。従って UO_2 - ZrO_2 擬二元系では還元雰囲気においては UO_2 固溶体相が安定となり、一方、酸化雰囲気においては UO_2 が酸化され、別相を生成すると考えられる。

本研究は、科学研究費 (基盤研究 (S) 24226021) の一環として実施した。

参考文献

[1] 日本原子力学会「福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分」特別専門委員会, 福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分～研究開発課題の抽出と解決に向けた考え方～平成25年3月報告書(2013).

(P12) トリウム-フミン酸錯体の見かけの溶解度とゼータ電位

(京大院工、京大炉¹)

○松浦由佳、佐々木隆之、小林大志、藤井俊行¹、山名 元¹、森山裕丈¹

1. 始めに

放射性廃棄物地層処分の安全評価では、廃棄体に閉じ込められた放射性核種が深地層の地下水と接触し、生態圏に到達する地下水移行シナリオが想定されている。廃棄体に含まれる様々な放射性核種の中でも Np-237、U-233、Th-229 などのアクチニド元素は、数十万年から数百万年におよぶ半減期を持つ長半減期核種であり、処分の安全評価では、これらアクチニド元素の移行挙動の予測が重要である[1]。アクチニド元素には地下の還元的雰囲気では4価イオンとして振る舞うものがあり、強い加水分解反応により容易に4価金属水酸化物として沈殿する。一般に、地下水条件である中性 pH 付近における4価金属水酸化物の溶解度は極めて低いが、地下水中に普遍的に存在する様々な無機、有機配位子と強く錯生成することで、見かけの溶解度が変化する可能性がある[2]。地下水中の溶存有機物の中でも高分子分画を構成する天然腐植物質であるフミン酸は、分子内に金属イオンと配位可能な官能基を多数有しているため、核種との錯生成能が強く、4価アクチニド水酸化物の見かけの溶解度に大きな影響を及ぼす可能性がある。既報ではフミン酸(以下 HA)存在下において、その官能基濃度[HA]が4価アクチニドであるトリウムの見かけの溶解度および溶解度制限固相の組成におよぼす影響について検討した。0≦初期濃度比[HA]/[Th]≦1のとき、中性 pH 域における見かけの溶解度(3kDa および 0.45 μm フィルタろ過)はフミン酸を含まない場合とほぼ同じ値を示したことから、加水分解種および水酸化物固相が溶解度を支配していると考えられた。一方、HA が過剰な場合([HA]/[Th]>1)、3kDa フィルタろ過後の溶解度は変化しなかったが、0.45 μm フィルタろ過後の溶解度は上昇し、フミン酸-Th の錯生成の寄与が示唆された。また、液相中の Na⁺濃度が低い場合(0.1M)はフミン酸と Th との錯生成により溶解度が上昇したが、Na⁺濃度が高い場合(1.0M)にはフミン酸錯体の大粒径化により溶解度が低下することが分かった[3]。

本研究では、フミン酸共存下における見かけの溶解度変化に大きく影響するフミン酸錯体の大粒径化をより詳細に検討するため、Th-フミン酸錯体のゼータ電位に着目した。ゼータ電位とは拡散電気二重層中の粒子すべり面での電位で、粒子の凝集に関係すると考えられており、例えば Na⁺濃度が高い場合フミン酸錯体近傍の Na⁺の増加によりゼータ電位が上昇することが予想される。pH、Na⁺濃度、[HA]/[Th] 初期濃度比を変化させたフミン酸-Th 溶液のゼータ電位を測定し、得られたゼータ電位からフミン酸錯体の大粒径化現象を考察するとともに、フミン酸-Th 錯生成反応に基づくゼータ電位の解釈を試みた。

2. 実験

実験は京都大学原子炉実験所ジュニアケープにあるAr雰囲気グローブボックス内にて行った(O₂<0.1 ppm)。フミン酸は、Aldrich社製フミン酸ナトリウム塩を精製してプロトン化したもの(以下、HA)を用いた[4, 5]。フミン酸の粒径は、精製過程で1kDa ~ 0.45 μm に調整した。トリウム(Th) 過塩素酸母溶液は、硝酸トリウム(Th(NO₃)₄)を溶解し、水酸化ナトリウム水溶液によって沈殿させたTh水酸

化物を過塩素酸に溶解することで得た。フミン酸溶液にTh母溶液を添加し、 NaClO_4 により溶液のイオン強度 ($I=0.1, 1.0$)、 HClO_4 と NaOH により水素イオン濃度 (pHc 6~12) を調整した。また、Thおよびフミン酸の初期濃度はそれぞれ、 $[\text{Th}]_{\text{ini}} = 10^{-4} \text{ M} \sim 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HA}]_{\text{ini}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ eq/l}$ とした。室温($25 \pm 5^\circ\text{C}$)で一定期間静置後、試料溶液のpHcを測定し、上澄み液に含まれる化学種のゼータ電位を測定した(ゼータサイザーナノZS、Malvern)。

3. 結果・考察

A) HA- Na^+ 共存系

HA- Na^+ 共存系でのゼータ電位実測値を図1に示した。イオン強度0.1の場合、ゼータ電位はpHとともに低下し、 -50 mV 以下となった。これはpHの増加と共にHA官能基のプロトン解離が進行し、粒子表面の負電荷が増加したためと考えられる。一方、イオン強度が1.0の場合、ゼータ電位は -20 mV とほぼ一定になった。HA官能基のプロトン解離は進行するが、官能基近傍の Na^+ 濃度の増加によりフミン酸表面の電荷が中和され、ゼータ電位が見かけ上一定となったためと考えられる。

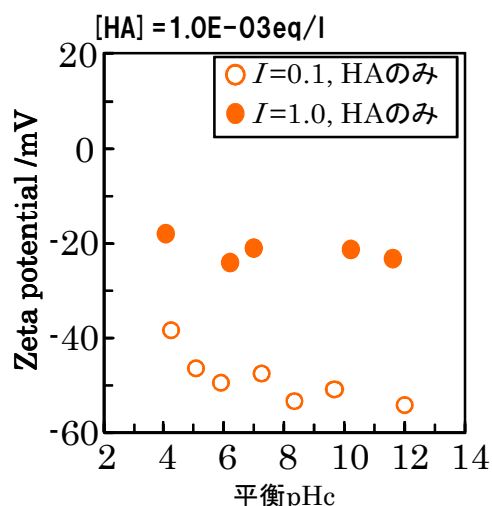


図1 HA溶液のゼータ電位測定結果

B) Th^{4+} -HA- Na^+ 共存系

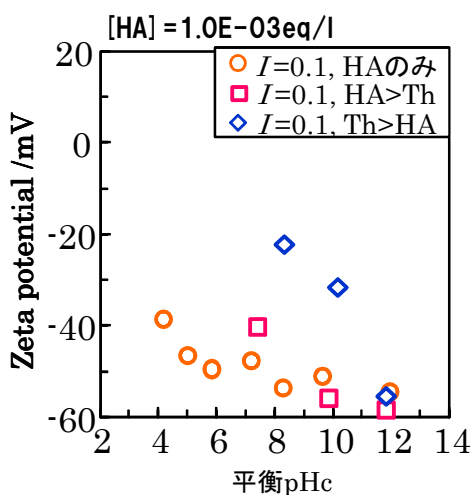


図2 Th-HA溶液のゼータ電位測定結果
($I=0.1$)

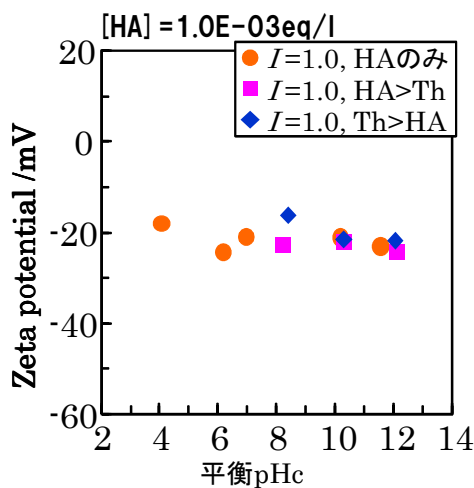


図3 Th-HA溶液のゼータ電位測定結果
($I=1.0$)

$I=0.1$ の場合のゼータ電位測定結果を図2に、 $I=1.0$ の場合の結果を図3に示した。 $I=0.1$ では、初期濃度 $[\text{HA}] > [\text{Th}]$ におけるゼータ電位は、フミン酸のみの場合と同様の变化傾向を示した一方、初期濃度 $[\text{Th}] > [\text{HA}]$ の場合は、 $[\text{HA}] > [\text{Th}]$ の場合と比べてゼータ電位は大きくなっており、 Th^{4+} の錯生成が原因と考えられた。pHの上昇に伴う電位の低下は、pHの上昇と共にThの加水分解が進行し、Thに配位するOH基が増加したためと解釈できる。

一方、 $I=1.0$ では初期濃度 $[HA]>[Th]$ 、 $[Th]>[HA]$ のいずれの場合も、電位は -20mV 程度となり、 $I=0.1$ の場合より高い値となった。一般にゼータ電位が $\pm 30\text{mV}$ の範囲の値であれば粒子の凝集が進行すると考えられており、 $I=1.0$ において Th-HA 錯体の大粒径化が進行したという前回の報告結果[3]に合致した。Th の加水分解反応は pH の上昇とともに進行するが、配位した Th-OH 近傍の Na^+ の増加及びプロトン解離したフミン酸官能基に配位する Na^+ の増加により、見かけ上のゼータ電位は pH に対してほとんど変化しなかったと考えられる。

4. 熱力学的考察

実測ゼータ電位の溶液条件依存性について、フミン酸と金属イオンとの錯生成平衡反応に基づく解釈を試みた。これまでの研究では、様々な溶液条件でのHA錯体の見かけの錯生成定数 β_{app} を、HAを構成する官能基ごとの錯生成定数(β)の加成則で表すフラグメントモデルを提案してきた[6]。そこで、本研究では同モデルを用いてフミン酸上の様々な官能基ごとのカチオンとの錯体濃度を計算する。フミン酸分子における全官能基濃度に対し、カチオン配位や H^+ 解離した官能基の濃度比を「錯体を形成するフミン酸官能基の存在割合」として以下のように定義した。

$$\text{フミン酸官能基の存在割合} = \frac{\text{ある状態の官能基濃度 (M)}}{\text{全官能基濃度 (eq/l)}}$$

HA- Na^+ 共存系における H^+ 解離した官能基 L^- 、 H^+ と結合した官能基 HL 及び Na^+ が配位した官能基 NaL の存在割合を図4に示した。フミン酸錯イオンとしての形式電荷 Z はpHと共に変化するため、フミン酸錯体表面の静電的性質とゼータ電位が関連付けられる可能性がある。そこでフミン酸錯イオン全体の形式電荷 Z を以下のように定義し、HA- Na^+ 共存系での形式電荷 Z を図5に示した。

$$\text{形式電荷 } Z = \sum (\text{ある状態の官能基の形式電荷} \times \text{存在割合})$$

フミン酸錯体が殆ど H^+ 解離していない酸性条件では Z の値は0であり、pHの上昇により H^+ 解離が進行し、 L^- の増加が電荷0の NaL の増加を上回るため、結果的に Z は負に大きくなった。また、 $I=1.0$ の場合、 NaL の割合が L^- に対して大きいため、 Z は高い値に計算された。ゼータ電位実測値を形式電荷 Z に重ねると(図5)、縦軸 Z とゼータ電位実測値(図5の右軸)との関係は定量的ではないが、両者のpHに対する変化傾向は一致した。

Th^{4+} -HA- Na^+ 共存系においても同様にフミン酸官能基の存在割合と形式電荷 Z の計算を行い、図6-7に示した。酸性pHでは $\text{Th}(\text{OH})\text{L}$ などの3元錯体が支配的な化学種と考えられ、フミン酸のみの場合に比べ

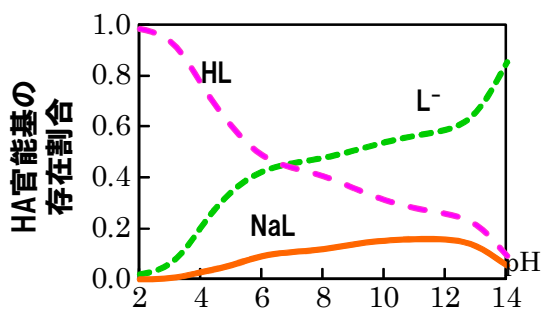


図4 HA 官能基の存在割合($I=0.1$)

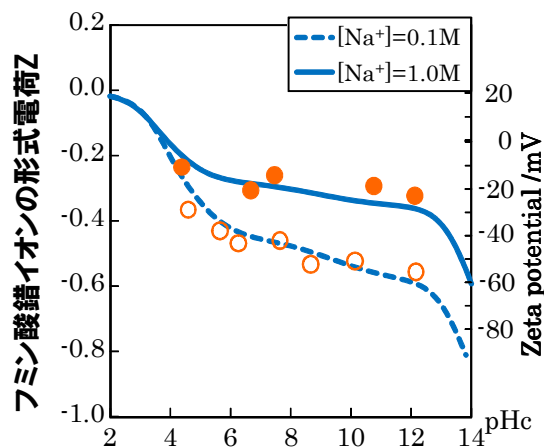


図5 HA- Na^+ 共存系での形式電荷 Z

て形式電荷Zは正に大きい値となった。また、Th共存系においても実測ゼータ電位変動の傾向がモデルの予想する傾向と一致するように示すことができた(図7)。

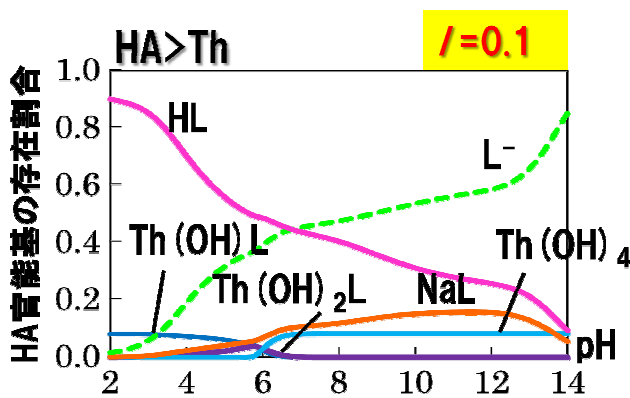


図6 Th⁴⁺-HA-Na⁺共存系での存在割合 (I=0.1)

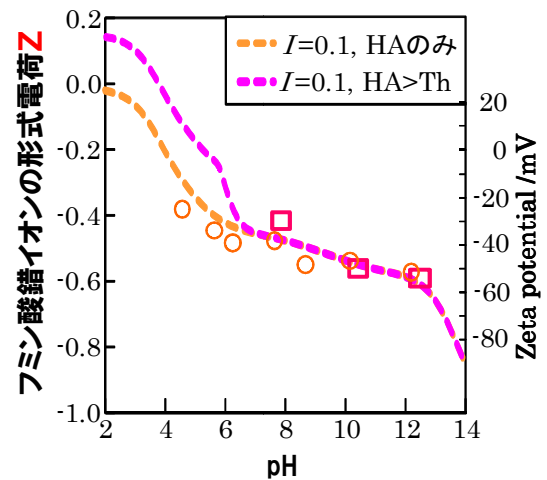


図7 Th⁴⁺-HA-Na⁺共存系での形式電荷 Z

5. まとめ

フミン酸共存下における見かけの溶解度変化に寄与するフミン酸錯体の大粒径化について、様々な溶液条件下でのゼータ電位の値に基づく解釈を試みた。さらに、フミン酸錯体の見かけの錯生成定数を用いてフミン酸錯イオンの形式電荷Zを見積もったところ、実測ゼータ電位とpHおよびイオン強度に対する変化傾向が良く一致することを見出した。

参考文献

- [1] Japan Nuclear Cycle Development Institute (2000), Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan, (a) Supporting report I, Geological environment in Japan, JNC TN1410, 2000-002, (b) Supporting report III, Safety assessment of the geological disposal system JNC TN1410, 2000-004.
- [2] J.I. Kim, P. Zeh, B. Delakowitz : Chemical interactions of actinides ions with groundwater colloids in Gorleben Aquifer System. Radiochim. Acta 58/59, 147-154 (1992).
- [3] 松浦ら, D26, 2012年原子力学会秋の大会
- [4] J. I. Kim,.: Actinide colloid generation in groundwater. Radiochim. Acta, 52/53, 71 (1991).
- [5] E. L. Bertha, G. R. Choppin,.: Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 655 (1978).
- [6] T.Sasaki,T.Kobayashi,I.Takagi,H.Moriyama, "Discrete fragment model for complex formation of europium(III) with humic acid," J.Nucl.Sci .Technol,45,718-724 (2008)

Interpretation of Apparent Thorium Solubility and zeta potential in the presence of Humic Acid

Yuka Matsuura, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama
matsuura.yuka@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P13) BNCT 治療計画システムから等線量曲線画像を生成するソフトウェアの開発

(京大院工、京大原子炉¹) ○竹田尚弘、田中浩基¹、櫻井良憲¹

1.はじめに

ホウ素中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy; BNCT) は、ホウ素 10 (^{10}B) が熱中性子を捕獲して起きる核反応 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ によって生じる二次荷電粒子を利用する粒子線治療である 1)。放出される α 粒子および ^7Li 粒子の運動エネルギーはそれぞれ約 0.8MeV および 1.4MeV であり、組織中での飛程はそれぞれ約 $9\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ である。細胞の大きさは約 $10\mu\text{m}$ であるため、理論的には、 ^{10}B を取り込ませた腫瘍細胞に熱中性子を照射することで、選択的に線量を付与することが可能である。放射線治療や他の粒子線治療では困難な浸潤性の高い腫瘍への治療効果が期待されている。

現在、京都大学研究用原子炉 (KUR) で行われている BNCT では、BNCT 治療計画システム”SERA (Simulation Environment for Radiotherapy Applications)”で治療計画および線量評価が行われている 2)。SERA は Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (INEEL) と Montana State University が共同で開発した治療計画ソフトウェアである。SERA は MRI や CT 画像から患者の 3次元モデルを作成し、これをボクセルに分割してモンテカルロ粒子輸送シミュレーションにより線量計算を行い、それを表示するソフトウェアである。SERA では、3次元モデルの基となる MRI や CT 画像の上に等線量曲線を描くことはできるが、任意の断面について等線量曲線を描くことはできない。そこで、SERA のアウトプットファイルを解析し、任意の断面についても等線量曲線画像を描けるソフトウェア”SOA (SERA Output Analysis)”を開発した。

2.ソフトウェアの開発

アメリカ国立衛生研究所で開発されたオープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェア”ImageJ”のプラグインとしてソフトウェアの開発を行った。ImageJ は画像処理の数値計算のパラメータが分かりやすく、医療や科学研究目的の画像解析に広く使われている。

まず、線量の計算方法を示す。X 線や電子を用いた従来の放射線療法と対照的に、BNCT で生成される照射場には、生物学的効果の異なる様々な成分が含まれている。ビームが生体に入射すると、生体内では 4 つの線量成分が生成される。

ホウ素線量 D_B : $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応で放出される α 粒子と ^7Li 粒子による線量

水素線量 D_H : 熱外中性子および速中性子と生体中の水素との $^1\text{H}(n,n)^1\text{H}$ 反応の反跳陽子による線量

窒素線量 D_N : 熱中性子と生体中の窒素との $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ 反応で放出される陽子と ^{14}C 粒子による線量

ガンマ線量 D_T : ビーム中に混在する一次 γ 線と生体中で発生する二次 γ 線による線量

BNCTにおける線量評価では、4つの線量成分にそれぞれの生物学的効果比(RBE)を乗じて加算し、X線に対する等価線量を求める。等価線量の単位は Gy-Eq (グレイイクイバレント) を用いる。式(1)は等価線量の計算式である。

$$D_E = C_B \times CBE \times D_B + RBE_H \times D_H + RBE_N \times D_N + RBE_\gamma \times D_\gamma \quad (1)$$

ここで、CBEはホウ素薬剤の組織内分布を考慮したホウ素線量に対する生物学的効果比で、 C_B はホウ素濃度(ppm)である。SERAのアウトプットファイルには、各ボクセルのホウ素線量等が順に出力されている。それらを読み込んで(1)式で計算し、そのボクセルの線量とする。

SERAの座標体系を図1に示す。PAはPosterior to Anterior、RLはRight to Left、ISはInferior to Superiorを意味する。一方、SOAでは、等線量曲線を描く画像平面は図2のように指定する。これは、SERAでのビーム入射方向の指定方法に従ったものである。

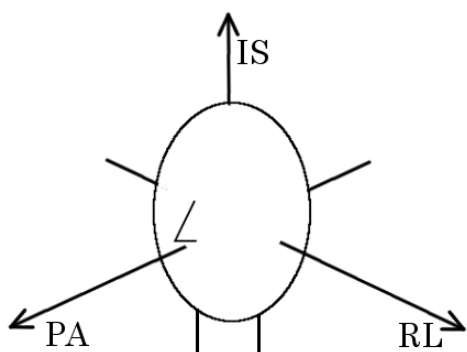


図1 SERAの座標体系

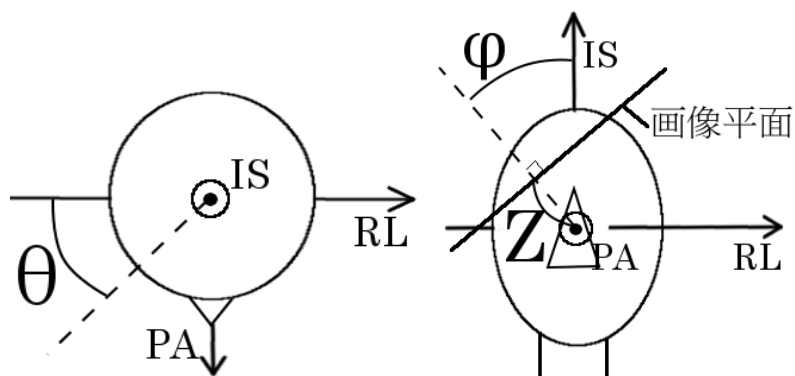


図2 等線量曲線画像の座標体系

この2つの座標を結ぶSERA座標体系から等線量曲線画像座標体系への変換行列 R は式(2)のように与えられる。

$$R = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & -\cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta \sin \phi & -\cos \theta \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (2)$$

等線量曲線を描くには、等値面を生成するアルゴリズムとして知られているマーチングキューブ (Marching cubes) 法の二次元版であるマーチングスクエア (Marching squares) 法³⁾を用いた。マーチングスクエア法では、まず、ある値 (ピクセル値など) が閾値以上か未満かのバイナリデータを求める。そしてバイナリデータの隣接した4点を1つのセルと考え、図3に示すように考えられる16のパターンに従って等値線を引く。図3では、白丸が閾値未満、黒丸が閾値以上を表す。これをすべてのセルについて行進するように行い、等値線を描く。

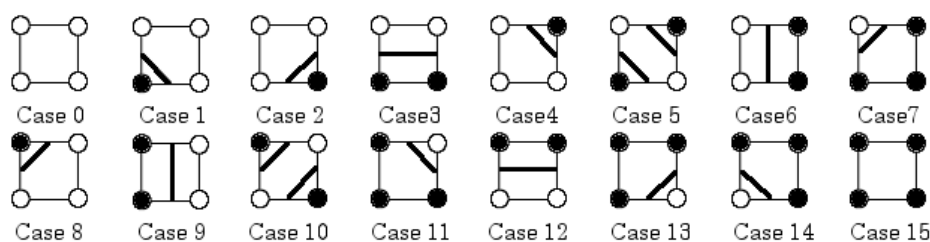


図3 マーチングスクエア法で用いる等値線パターン

SOA では、セルの大きさは SERA で計算するボクセル程度（通常 1cm 角）とし、式(1)で求めたボクセルの線量から補間して求めた線量が、10Gy-Eq、20Gy-Eq などの閾値を超えるかどうかを考えて等値線、すなわち等線量曲線を描く。線量の補間方法には線形補間を用いた。線形補間の概要を以下に示す。

1次元では、既知の2点 (x_i, y_i) および (x_{i+1}, y_{i+1}) について、任意の点 x での近似値 y は式(3)のように表される。

$$y = (1 - \alpha)y_i + \alpha y_{i+1} \quad \alpha = \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (3)$$

式(3)を3次元に拡張すると、式(4)のように表せる。この式を用いて線形補間を行った。

$$d = (1 - \alpha)(1 - \beta)(1 - \gamma)d_{i,i,i} + \alpha(1 - \beta)(1 - \gamma)d_{i+1,i,i} + (1 - \alpha)\beta(1 - \gamma)d_{i,i+1,i} + (1 - \alpha)(1 - \beta)\gamma d_{i,i,i+1} + \alpha\beta(1 - \gamma)d_{i+1,i+1,i} + \alpha(1 - \beta)\gamma d_{i+1,i,i+1} + (1 - \alpha)\beta\gamma d_{i,i+1,i+1} + \alpha\beta\gamma d_{i+1,i+1,i+1} \quad (4)$$

3.等線量曲線画像の生成結果とその検証

図4に、SOAで生成した $\theta=155^\circ$ 、 $\phi=40^\circ$ 、 $Z=4.5$ の等線量曲線画像を示す。これは、ここで使用したデータにおけるビーム入射方向からの視点である。薄いグレーの領域はCT画像の領域外を表す。CT画像は線形補間を用いて補間してある。このような斜めの断面（オブリーク断面）に対しても、等線量曲線画像を描くことができる。また、画像をクリックすることで、その場所の線量を、式(4)を用いて補間して求めることができる。

SERAから出力された等線量曲線画像と、SOAで同じ断面に対して生成した等線量曲線画像の重ね合わせを図5に示す。黄線がSOAで描いた等線量曲線で、他の線はSERAで描いた等線量曲線である。このように、両者は概ね一致した。

4.結論

KURで用いられているBNCT治療計画ソフトSERAでは、3次元モデルの基となるMRIやCT画像の上に等線量曲線を描くことはできるが、任意の断面について等線量曲線を描くことはできない。本研究で開発したSOAを用いることにより、CT画像の断面に限らず、オブリーク断面など任意の断面の等線量曲線画像が生成可能となり、任意の点の線量を求められることが確認された。

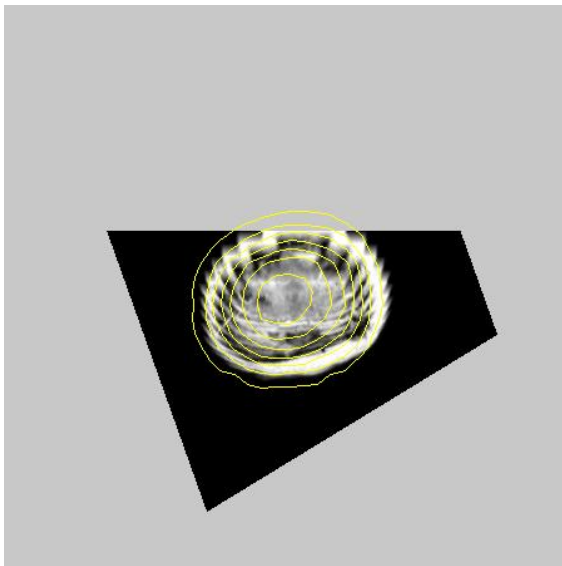


図4 SOAで生成したオブリーク断面に対する等線量曲線画像の例

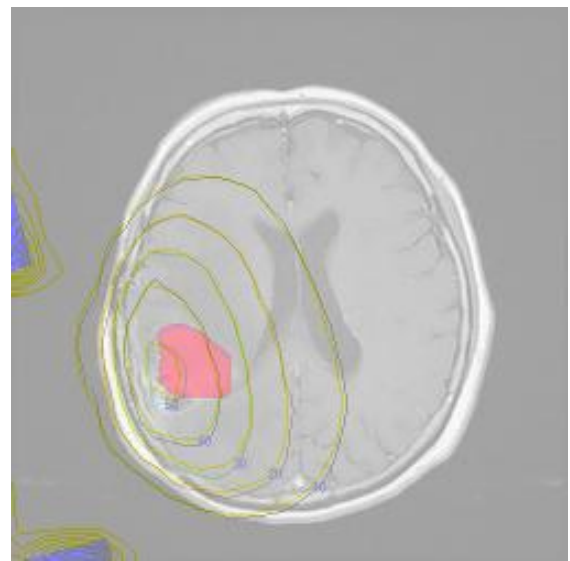


図5 SERAとSOAから出力された等線量曲線画像の重ね合わせ

SERA から出力された等線量曲線画像と、それに対応する SOA から出力された等線量曲線画像を比較すると、両者は概ね一致した。今後は等線量線を線量毎に色分けできるようにし、さらに画像生成の高速化を図る。

参考文献

- 1) W.A.G. Sauerwein, A. Wittig, R. Moss, Y. Nakagawa, Neutron Capture Therapy (Springer, 2012).
- 2) D. Wessol, M. Cohen, G. Harkin, M. Rossmeier, C. Wemple, F. Wheeler, "SERA Workshop Lab Manual", INEEL/EXT-99-00766, (1999).
- 3) Maple, C., "Geometric design and space planning using the marching squares and marching cube algorithms," *Geometric Modeling and Graphics, 2003. Proceedings. 2003 International Conference on* , vol., no., pp.90,95, 16-18 July 2003

Development of an imaging software for isodose curve from BNCT treatment Planning system
 Naohiro Takeda, Hiroki Tanaka and Yoshinori Sakurai
 n.takeda@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P14) 4 価 Zr 水酸化物固相状態および溶解度における温度影響

(京大院工、京大炉¹) ○小林大志、上村拓也、佐々木隆之、徐 虬¹、上原章寛¹、藤井俊行¹、山名元¹、森山裕丈¹

1. はじめに

放射性廃棄物処分の安全評価では、廃棄物に含まれる放射性核種の地下水中における移行挙動を定量的に把握および予測することが不可欠である。高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物に含まれるアクチニド元素は、半減期が数万年から数百万年に及ぶ長半減期核種であり、熱力学的平衡状態を考慮した超長期にわたる移行挙動評価を行う必要がある。深地層中の還元的雰囲気では、ウランやプルトニウムなどのアクチニド元素は、4 価イオンとして振る舞い、地下水中では強い加水分解反応によりアモルファス状の水酸化物として沈殿すると考えられる。このため、4 価アクチニド元素の移行挙動評価では、4 価水酸化物の溶解度予測が重要であり、特に、長期評価の観点から熱力学的安定性を考慮した溶解度予測を行う必要がある。4 価アクチニドの結晶酸化物は、アモルファス水酸化物と比較して、熱力学的により安定な固相として知られており、長期評価では、当初、溶解度制限固相として沈殿したアモルファス水酸化物が結晶酸化物へと変化する可能性がある。4 価アクチニドの結晶酸化物の溶解度積は、アモルファス水酸化物の溶解度積と比較して数桁以上低く¹⁾、固相の変遷が溶解度評価に及ぼす影響は非常に大きい。しかし、水溶液下において、溶解度制限固相がアモルファス水酸化物から結晶酸化物へと変遷する過程において、見かけの溶解度がどのように変化するかを熱力学データに基づき定量的に検討した例は報告されていない。

本研究では、4 価アクチニドのアナログである 4 価ジルコニウム (Zr) を用いて、様々な溶液条件下でアモルファス水酸化物 ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$) を 90°C で加熱することで固相変化を促進させ、固相変化に伴う溶解度積および見かけの溶解度の変化について検討する。生成した固相を X 線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察するとともに、見かけの溶解度を測定し、溶解度積の固相粒径依存性について考察した。

2. 実験

溶解度試料は不飽和法により調製した。まず、塩化ジルコニウム (ZrCl_4) 母溶液に水酸化ナトリウム (NaOH) を加えてアモルファス状の Zr 水酸化物 ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$) を沈殿させた。生成した沈殿は、超純水により数回洗浄した後、超純水に懸濁させ、固相添加用の懸濁母溶液とした。水素イオン濃度 (pHc) およびイオン強度 (I) ($I=0.1, 0.5, 2$ (NaClO_4 または NaCl により調整)) を予め調整した試料溶液に、固相の全量溶解における Zr 濃度が 10^{-2} mol/dm^3 (M) となるように、 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ 固相の懸濁母溶液を加えた。

試料溶液を窒素ガスを満たした 90°C の恒温器内に一定期間静置した後、恒温器から取り出し、25°C に空冷した。試料溶液の pHc を測定、上澄み液を限外ろ過 (3kDa ~100kDa NMWL) し、ろ液中の Zr 濃度を ICP-MS により定量した。固相は、上澄み液を取り除いた後乾燥させ、XRD による測定および透過

型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 90°C加熱後の Zr 水酸化物固相

図 1 に 90°C のアルカリ性 pH 水溶液条件 (pH 11.4~13.5) で 3 週間加熱した Zr 固相の TEM 写真を示す。また、90°C 加熱を行わないアモルファス水酸化物 ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$) の TEM 写真を比較のために示す (図 1(d))。加熱を行わないアモルファス水酸化物の TEM 写真 (図 1(d)) では、nm サイズの非常に小さい固相粒子が凝集体を形成している様子が見られた。一方、90°C 加熱後では、固相粒子が 50nm 程度の大きさを持つより大きな粒子に成長していることが観察された (図 1(a)~(c))。このとき得られた電子線回折像では、規則的なパターンが見られ、90°C 加熱後の固相粒子は結晶構造をとることが確認された。90°C で加熱することにより、初期のアモルファス水酸化物が脱水・結晶化し、さらに大粒径の粒子へと成長したと考えられる。

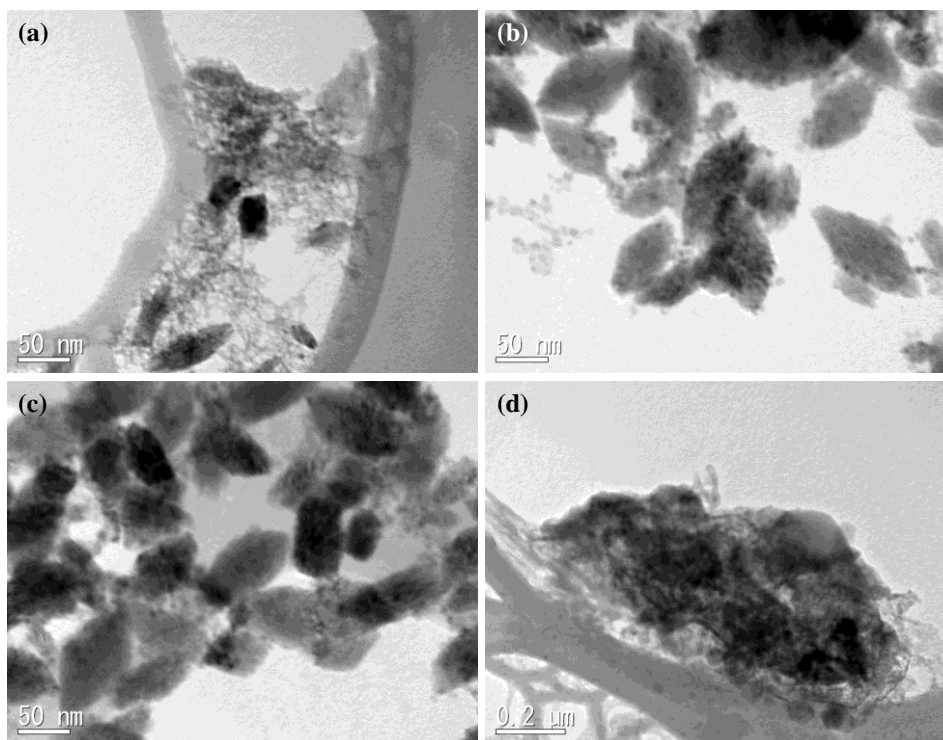


図 1 TEM による 90°C 加熱後の Zr 固相観察 ($I = 0.1$, 3 週間後)
(a) pH 11.4, (b) pH 12.6, (c) pH 13.5, (d) 初期 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ (加熱なし)

図 2 に 90°C 水溶液下で 3 週間加熱した Zr 固相の XRD スペクトルを示す。pH 11.7 および pH 13.0 では、結晶酸化物 ($\text{ZrO}_2(\text{cr})$, monoclinic) に相当するピークが見られ、固相の結晶化が進行したことを示している。酸性 pH 条件下において 90°C の加熱を行った既報においても、アモルファス水酸化物の結晶化の進行が観察された²⁾。一方、pH 7.1 では、3 週の加熱期間後においても結晶酸化物に相当するピークは見られず、固相は初期のアモルファス水酸化物から変化していないと考えられた。

固相結晶化の進行が見られたアルカリ性 pH において、90°C加熱後の固相の XRD スペクトルから下式で表されるシェラーの式を用いて固相の結晶粒径を求めた。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 K はシェラー定数 (0.94)、 λ は Cu-K α 線の波長 (0.154 nm)、 β は角度 2θ におけるピークの半値幅 (nm) を表す。各 pH およびイオン強度において、得られた結晶粒径はおよそ 10~30nm であり、TEM により観察された固相粒径 (50nm 程度) よりやや小さい結果となった。このことから、10~30nm 程度大きさを持つ単結晶が数個程度凝集することで、図 1 のような固相粒子を形成していると考えられた。

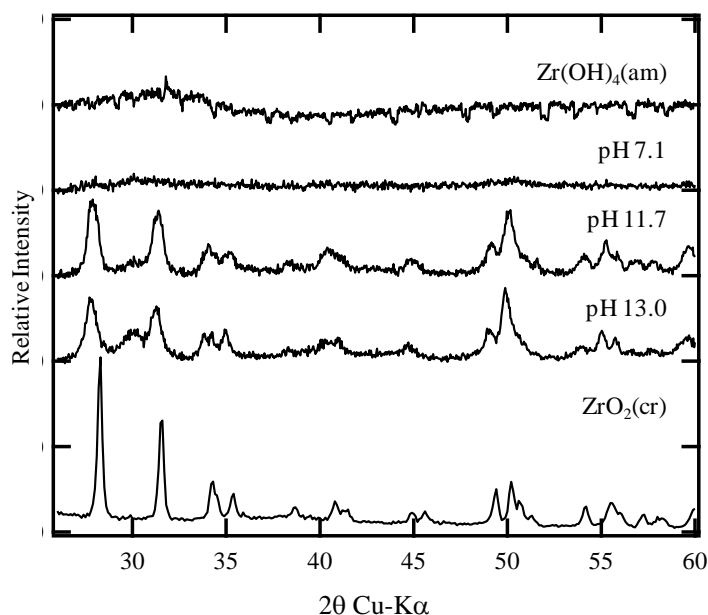


図 2 90°C加熱後の Zr 固相の XRD スペクトル ($I = 0.1$ 3 週間後)

3.2 90°C加熱後の Zr 溶解度と溶解度積

図 3 に 3 週間 90°C で加熱した後、25°C に冷却して測定した Zr 溶解度 (3kDa フィルター限外ろ過) を示す。また、比較のため、25°C におけるアモルファス水酸化物 ($Zr(OH)_4(am)$)³⁾、結晶酸化物 ($ZrO_2(cr)$)⁴⁾ および水酸化物試薬 ($Zr(OH)_4(s)$, Aldrich)⁵⁾ の溶解度をそれぞれ示す。酸性 pH 領域における 90°C 加熱後の溶解度は、25°C のアモルファス水酸化物の溶解度と比較して、4 桁程度低い値を示したが²⁾、アルカリ性 pH 領域では、90°C 加熱後の溶解度は検出限界に近い 10^{-8} M 程度となり、アモルファス水酸化物の溶解度よりわずかに低い値となった。酸性 pH 領域における 90°C 加熱では、固相の結晶粒径がおよそ 80nm であったのに対し²⁾、アルカリ性 pH 領域で得られた固相の結晶粒径は 10~30nm 程度であった。酸性 pH とアルカリ性 pH におけるアモルファス固相の結晶化の進行度の違いが pH による溶解度変化の違いとなった可能性が考えられる。

アルカリ性 pH 領域では、50kDa および 100kDa フィルターろ過後の溶解度は、3kDa フィルターろ過後の溶解度とほぼ同じ値を示したことから、nm サイズのコロイド種の見かけの溶解度への寄与は小さいと考えられた。そこで、溶存種として、単核の Zr 加水分解種を仮定し、単核加水分解種の濃度を見かけの溶解度として下式で表す。

$$[Zr]_{tot} = [Zr^{4+}] \left(1 + \sum_n^6 \beta_{1,n} [OH^-]^n \right) = \frac{K_{sp,90}}{[OH^-]^4} \left(1 + \sum_n^6 \beta_{1,n} [OH^-]^n \right) \quad (1)$$



$$K_{sp,90} = [\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad (2)$$

ここで、 $\beta_{1,n}$ ($n = 1-6$) はそれぞれ加水分解定数を表し、 $\text{ZrO}_2(\text{s},90)$ および $K_{sp,90}$ は、アルカリ性 pH 条件下の 90°C加熱により生成された固相およびその溶解度積とする。

図3で得られたアルカリ性 pH 領域における溶解度を、式(1)を用いて最小 2 乗法により解析することで、90°C加熱により生成した固相の溶解度積の値を $\log K_{sp,90} = -55.1$ ($I = 0$) を求めた。このとき、加水分解定数は、 $\log \beta_{1,n}$ ($n = 1-6$) = 14.29 ($n = 1$), 26.66 ($n = 2$), 35.85 ($n = 3$), 43.12 ($n = 4$), 46.52 ($n = 5$)および 48.0 ($n = 6$)⁶⁾をそれぞれ用いた。また、イオン強度は SIT 法により補正し、 Zr^{4+} および Zr 加水分解種 ($n = 1-6$) のイオン相互作用係数は、それぞれ 0.84⁵⁾, 0.55⁷⁾, 0.52⁸⁾, 0.23⁸⁾, 0, 0, 0 を用いた。

図4に Zr 水酸化物および酸化物の溶解度積を固相粒径の関数として表した結果を示す。

Schindler は、固相の粒子サイズが非常に小さい

場合、固相粒径の減少とともに単位モル辺りの表面積が大きくなることで、生成モルギブスエネルギーが増加するとし、そのときの生成モルギブスエネルギー ($\Delta_f G_m(A)$) の差を以下の式で表した⁹⁾。 $A \rightarrow 0$ は粒子サイズの影響が無視できるほど粒子が大きい場合を示す。

$$\Delta_f G_m^\circ(A) - \Delta_f G_m^\circ(A \rightarrow 0) = RT \ln \frac{K_{s,0}^\circ(A)}{K_{s,0}^\circ(A \rightarrow 0)} = \frac{2}{3} \bar{\gamma} A$$

$$A = \frac{M\alpha}{\rho d} \quad \bar{\gamma} = -\frac{3RT \ln K_{s,0}^\circ(A \rightarrow 0)}{2N_A \sum 4\pi r_i^2} \quad (3)$$

ここで、 M は固相のモル質量、 ρ は密度、 d は固相粒子の粒径、 α は定数とし、 R , T , N_A はそれぞれ気体定数、絶対温度およびアボガドロ数である。図4に示す点線は、 $A \rightarrow 0$ の場合を結晶酸化物 ($\text{ZrO}_2(\text{cr})$) と仮定し、 $\log K_{s,0}^\circ(A \rightarrow 0) = -62.5$ ⁴⁾とした場合における粒径 d を固相の溶解度積の予想曲線を表す。本実験で得られた固相の溶解度積の値は、 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{coll})$ の溶解度積¹⁰⁾と同様、予測曲線より高い値を示す結果となった。Schindler による予測曲線では、固相を表面とバルクが均一な球体と仮定しており、結晶酸化物と微量のアモルファス成分が混在するなど固相が不均一な場合は、溶解度積の固相粒径依存性を再現できない可能性がある。予測曲線の定量性を確認するためには、今後、詳細な固相状態の分析が必要

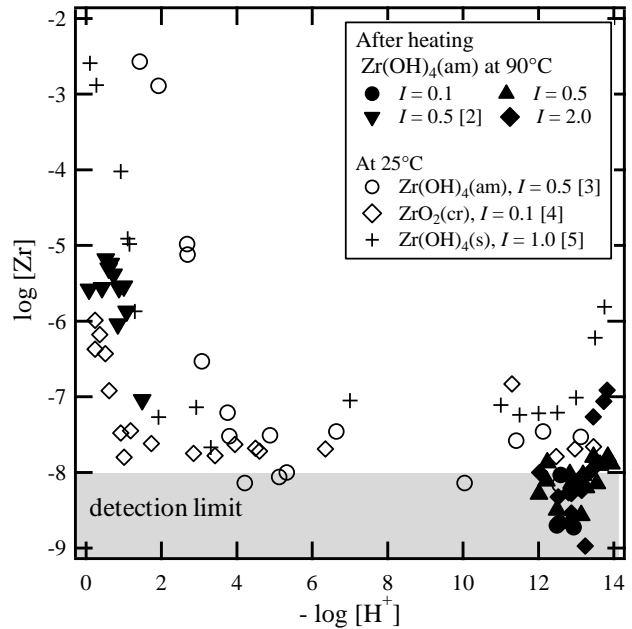


図3 90°C加熱後の Zr 溶解度 (3kDa フィルターろ過、3週間後)

であると考えられる。

4. まとめ

様々な溶液条件において、90°C加熱後の4価Zr水酸化物の溶解度測定および固相状態の観察・分析を行った。90°Cで加熱することで初期のアモルファス水酸化物の脱水反応による結晶化とともに固相の大粒径化が進行することを見出した。また、このときの結晶化の進行には、pH依存性が見られた。見かけの溶解度から溶解度積を求め、固相粒径の増加とともに、概ね溶解度積の値が低下することを示した。

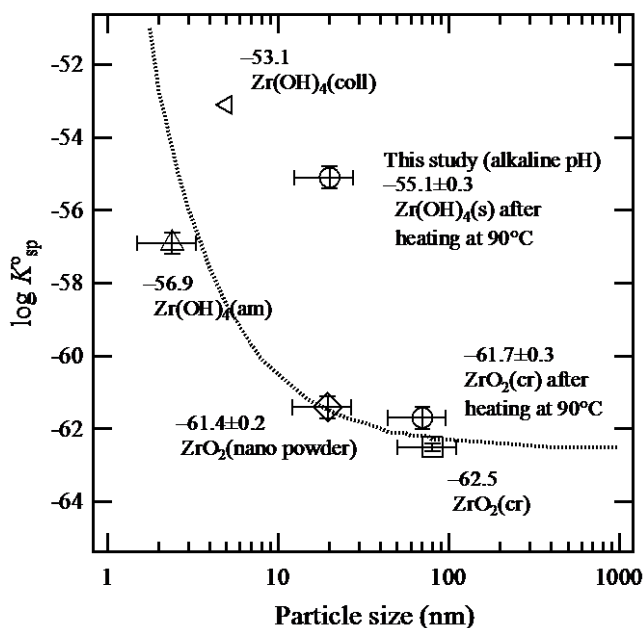


図4 Zr固相の溶解度積の固相粒径依存性

参考文献

- 1) Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, In: *Chemical Thermodynamics Vol. 5*. Elsevier, Amsterdam (2003).
- 2) Kobayashi, T., Bach, D., Altmaier, M., Sasaki, T., Moriyama, H. *Radiochim. Acta*, **101**, 645 (2013).
- 3) Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Moriyama, H. *Radiochim. Acta* **94**, 489 (2006).
- 4) Kobayashi, T., Sasaki, T., Takagi, I., Moriyama, H. *J. Nucl. Sci. Technol.* **44**, 90 (2007).
- 5) Ekberg, C., Kallvenius, G., Albinsson, Y., Brown, P. *J. Solution Chem.* **33**, 47 (2004).
- 6) Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Moriyama, H. *J. Nucl. Sci. Technol.* **45**, 735 (2008).
- 7) Curti, E. Paul Scherrer Institut Rep. TM-44-01-01 (2001).
- 8) Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Moriyama, H. *Radiochim. Acta* **91**, 345 (2003).
- 9) Schindler, P., *Adv. Chem. Ser.* **67**, 196-221 (1967).
- 10) Cho, H., Walther, C., Rothe, J., Neck, V., Denecke, M. A., Dardenne, K., Fanghänel, Th. *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 28 (2005).

The Effect of Temperature on the Solid Phase and Solubility of Zirconium Hydroxides

Taishi Kobayashi, Takuya Uemura, Takayuki Sasaki, Qiu Xu, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama

kobayashi@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P15) 放射化金属から溶出した炭素 14 の化学形態に関する研究

(京大工、京大原子炉¹) ○伊達海斗、高木郁二、秋吉優史、福谷哲¹、藤井俊行¹、
上原章寛¹、奥村良¹、小林大志、佐々木隆之

1. はじめに

軽水炉等で発生する低レベル放射性廃棄物はそれらの特性に応じて4つのグループに分類されており、それぞれの特性に適した処分方法が求められている。グループ2に分類されているハル・エンドピースとよばれる燃料被覆管のせん断片や燃料集合体末端部に関してはその特性について未だ十分な知見が得られておらず、具体的な処分方法や処分深度の検討が進められている段階である。特に、ハル・エンドピース廃棄物中に含まれる放射性核種の一つである炭素14は、半減期が5730年と比較的長く、廃棄物中のインベントリが高いことに加え、廃棄体から主に有機物として放出され[1]、各種バリア材への収着性が低いと考えられるため、低レベル廃棄物地層処分の安全評価における重要核種とされている[2]。しかし、長期間にわたる廃棄体からの炭素14溶出速度や、溶出した炭素14の詳細な化学形態については十分な知見が得られておらず、現状の安全評価では過度に保守的な設定がなされている可能性がある。炭素14の長期にわたる移行挙動を把握するためには、炭素14の廃棄体からの溶出挙動の理解および溶出した炭素14の化学形態の解明が不可欠である。

本研究では、ハル・エンドピース廃棄物の模擬材料として炭素14を含むジルコニウムやステンレスの粉末試料を作製して浸漬実験を行い、試料からの炭素14溶出量の測定および溶出した炭素14の化学種の同定を行った。

2. 実験

2-1. 粉末試料作製

ジルコニウム粉末(レアメタリック社製 ; 99.9%)とZry-4粉末(ニラコ社製 ; 研削により粉末試料を調整)、およびSUS316L粉末(ニラコ社製)を窒素雰囲気中で加熱し、粉末試料中に窒素を吸蔵させた後に京都大学研究用原子炉(KUR)にて中性子照射を行い、核反応($^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$)により炭素14を含む金属粉末試料を作製した[3]。また、ジルコニウム粉末およびZry-4粉末については、酸化膜付き使用済燃料被覆管を模擬するために、窒素を吸蔵させた後大気中加熱を行うことで表面酸化膜付きの粉末試料も作製した。表1に作製した粉末試料の詳細を示す。試料中の炭素14濃度は、試料中に吸蔵させた窒素量と中性子の照射量から放射化計算により算出した。また、粉末試料の粒径はSEM観察により見積もった。

表1 作製した粉末試料の詳細

	ジルコニウム 酸化膜付		Zry-4 酸化膜付		SUS316L
粉末粒径 [μm]	1~5		100~200		10~50
窒素吸蔵量 [wt%]	1.7		0.7		0.6
酸化膜厚 [μm]		0.1		0.3	
^{14}C 濃度 [kBq/g]	5.1	4.7	2.0	1.9	1.5

2-2. 浸漬実験

浸漬実験のフローチャートを図1に示す。2-1で作製した粉末試料各1gを浸漬液（NaOH水溶液（pH12.5）、またはNaOH+NaCl水溶液（pH12.5,NaCl 0.7M））10mlに浸漬させ、密栓した。一定期間静置後、浸漬容器中の気相部分を電離箱（大倉電機：放射性ガスモニターRD1220A）に通気し、気相中炭素14量を測定した。その後、浸漬容器を開封し浸漬液2mlを分取した。残った浸漬液については浸漬液減少分を新たに補充し、再度密栓して実験を継続した。分取した浸漬液のうち、1mlに1M硝酸を加えて酸性とし、無機形態炭素14を浸漬液から気相中へ追い出しアルカリトラップで捕集した。浸漬液中に残った有機形態炭素14については、湿式酸化法により無機形態へと酸化させ、同様に追い出し捕集した。捕集した炭素14は液体シンチレーションカウンターで測定した。

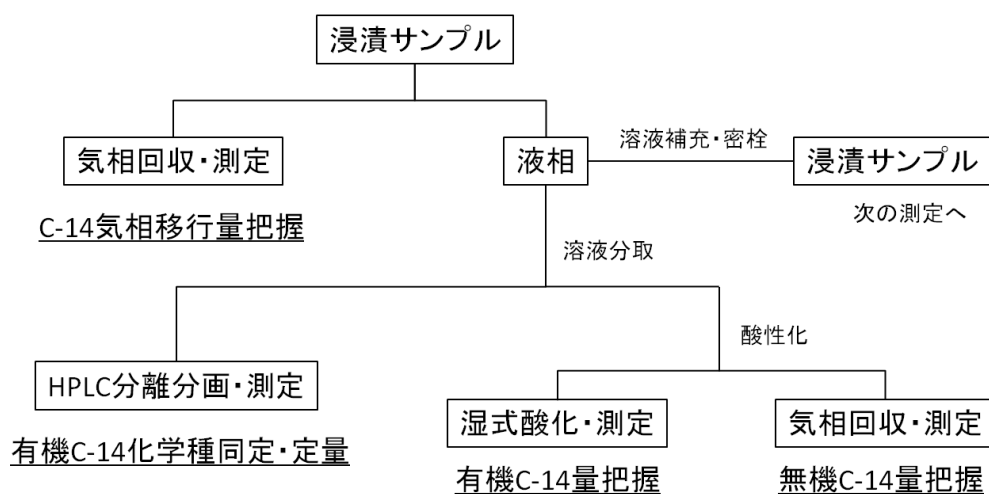


図1 浸漬実験のフローチャート

2-3. 高速液体クロマトグラフィー

2-2で分取した浸漬液の一部を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて分析し、浸漬液中の有機形態炭素14の化学種の同定・定量を試みた。カラムはPhenomenex社製:Rezex ROA-Organic Acidを使用した。まず、分析サンプルの前処理として、浸漬液に1M硝酸を加えて酸性化し、無機形態炭素14を浸漬液中から追い出した。その後、サンプルをHPLCに注入して溶出液を一定間隔で分画捕集し、液体シンチレーションカウンターで炭素14放射能を測定することで、浸漬液中の有機形態炭素14に対するクロマトグラムを得た。また、浸漬液中での炭素14存在状態として想定される化学種の保持時間を吸光光度計(SHIMADZU:SPD-10A)や呈色反応試験を用いて測定し、浸漬液を分析して得られたクロマトグラムと比較することで化学種の同定を試みた。

3. 実験結果

3-1. 炭素14溶出量と有機無機存在比

実験結果を図2～図4に示す。なお、電離箱を用いた炭素14気相移行量の測定結果はすべて検出限界以下(<15Bq)であった。いずれのサンプルでも浸漬初期(1ヵ月)において炭素14が多く溶出し、時間の経過とともに炭素14溶出量が低下する傾向にあることが確認された。また、浸漬液中の塩化ナトリウムの有無による顕著な影響は見られなかった。ジルコニウムおよびZry-4の母材金属試料では、浸漬液中に溶出した炭素14の多くは有機形態として存在していたが、SUS316Lから溶出した炭素14は大部分が無機形態として存在しており、母材金属の性質が溶出した炭素14の化学形態に影響を与えることが分かった。

次に試料表面酸化膜の有無が炭素14溶出挙動に与える影響について述べる。Zry-4では表面酸化膜の影響により有機形態の炭素14溶出量が大きく低下し、無機形態の炭素14溶出量が多くなった。一方、ジルコニウムでも同様の傾向が見られたが、Zry-4ほど酸化膜の有無による顕著な影響は見られなかった。ジルコニウム酸化膜付き試料では、SEMによる観察結果から試料表面に多数のクラックが生成していることが分かっており、浸漬液は試料表面だけでなく、母材金属部分にも接触していたと考えられる。ジルコニウムにおいてもZry-4と同様、酸化膜部分から溶出した炭素14は、母材金属部分から溶出した炭素14と異なり、大部分が無機形態として存在している可能性が示唆された。

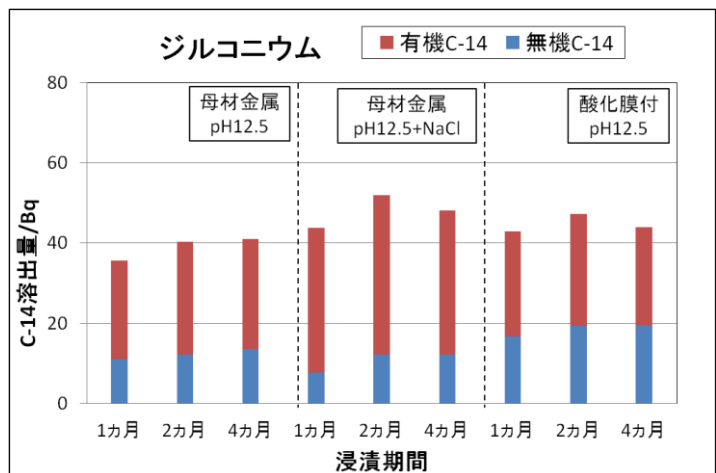


図2 浸漬液中へ溶出した炭素14量(ジルコニウム)

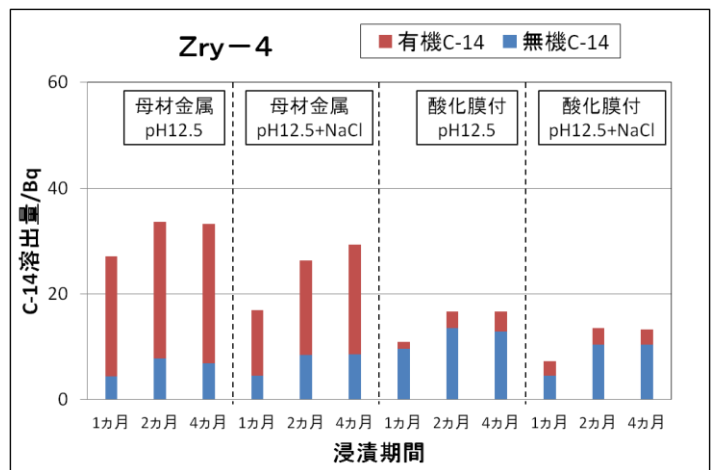


図3 浸漬液中へ溶出した炭素14量(Zry-4)

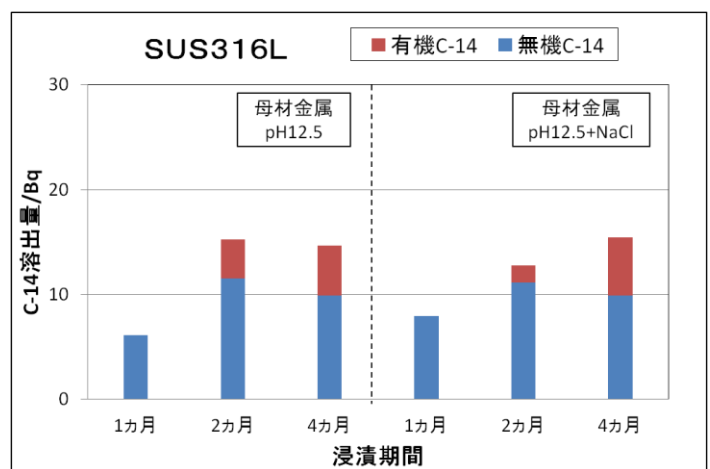


図4 浸漬液中へ溶出した炭素14量(SUS316L)

3-2. 高速液体クロマトグラフィーによる有機形態炭素14の化学種同定

図5と図6に実験結果の一例を示す。化学種の同定のため、ギ酸 (formic acid)、酢酸 (acetic acid)、プロピオン酸 (propionic acid) の標準溶液を吸光光度計で測定し、得られたクロマトグラムを図中に破線で示した。また、硝酸セリウム試薬による呈色反応を利用して調べたメタノールの保持時間も図中に示した。図5に示すように、ジルコニウムから溶出した有機形態炭素14の化学種は、ギ酸が占める割合が最も多く、次いで酢酸、メタノールと続いた。図6より、Zry-4から溶出した有機形態炭素14についてもジルコニウムと同様、主に低級カルボン酸として存在することが分かったが、生成割合は酢酸、ギ酸の順に多く、プロピオン酸と思われるピークも確認され、ジルコニウムから溶出した有機形態炭素14に比べて全体的に炭素数が多い化学種が生成される傾向にあった。また、ジルコニウムからの溶出で見られたメタノールのピークは確認できなかった。図中で示した化学種以外のピークもいくつか観察されたが、化学種の同定には至っていない。

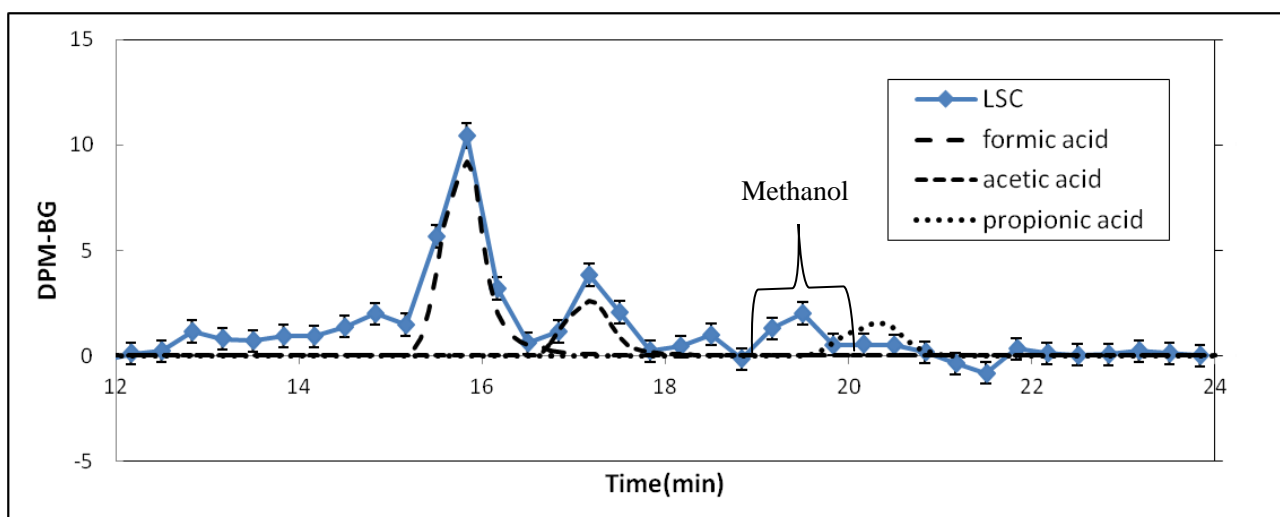


図5 HPLC分析により得られたクロマトグラム(ジルコニウム pH12.5NaOH 2ヵ月)

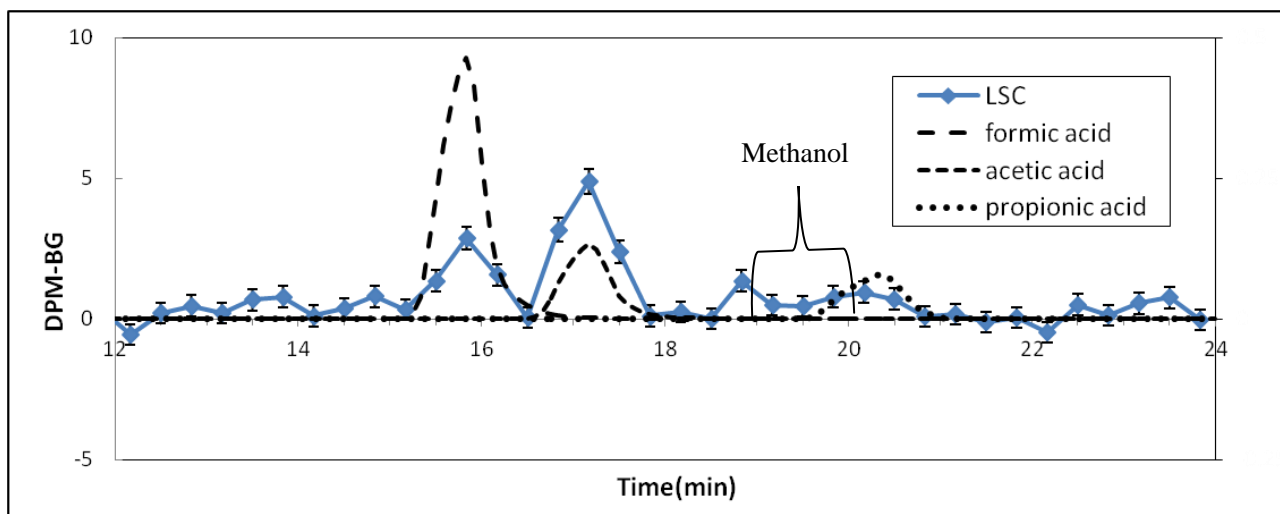


図6 HPLC分析により得られたクロマトグラム(Zry-4 pH12.5NaOH 1ヵ月)

4. まとめと今後の課題

本研究の結果では、放射化金属からの炭素14の溶出挙動を調べるため、炭素14を含むジルコニウム、Zry-4およびSUS316L粉末試料を調整し、浸漬実験を行うとともに溶出した炭素14の化学種の同定を行い、以下のような結果を得た。

- ①放射化金属からの炭素14溶出量は、時間の経過とともに減少傾向にあった。
- ②ジルコニウムおよびZry-4の母材金属部分から溶出した炭素14は、浸漬液中で主に有機形態として存在し、その化学種はギ酸と酢酸が大部分を占めていた。
- ③ジルコニウム、Zry-4の酸化膜部分およびSUS316Lから溶出した炭素14は、主に無機形態として浸漬液中に存在していた。

廃棄体からの炭素14の長期溶出挙動を明らかにするためには、炭素14溶出量と母材金属の腐食挙動との関連性を調べるとともに、有機形態炭素14（低級カルボン酸）が生成するメカニズムについて考察を進めることが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) T.Yamaguchi *et al.*, A Study on Chemical Forms and Migration Behavior of Radionuclides in Hull Wastes. Proceedings of ICEM 99, (1999).
- 2) 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005) : TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ－, JNC TY1400 2005-018, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 3) K.Date *et al.*, 京都大学原子炉実験所第47回学術講演会報文集(2013)98.

Study on chemical state of carbon-14 leached out from activated metals

Kaito Date, Ikuji Takagi, Masafumi Akiyoshi, Satoshi Fukutani, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Ryo Okumura, Taishi Kobayashi and Takayuki Sasaki

date.kaito.57a@st.kyoto-u.ac.jp

(P16) 溶融 LiCl-KCl 共晶塩中における白金族元素の電気化学及び分光学研究

(京大原子炉) ○刘晟初、上原章寛、藤井俊行、山名元

Spent fuel contains various types of elements: uranium and plutonium, which are reusable as nuclear fuel materials; industrially useful and precious materials such as platinum group metals; and long-lived radioactive materials such as TRU elements. The spent fuel separation process will make it possible to reduce the amount of high-level radioactive waste and facilitate reasonable disposal. It has been known that palladium, ruthenium and rhodium cause deterioration in the stability during vitreous solidification. On the other hand, pyrometallurgical reprocessing using high temperature molten salts is a candidate for the future spent nuclear fuel reprocessing[1]. In this study, fundamental electrochemical and spectroscopic investigation of platinum metal group ions in molten chloride was carried out for the separation from spent nuclear fuel.

The electrochemical behavior of Pd²⁺ in LiCl-KCl eutectic was studied at the temperature from 723 to 873K, by cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry. Single reduction and oxidation couple was observed in the cyclic voltammogram, and the reduction peaks remarkably shifted negatively with increasing of potential scanning rate. Reduction of Pd²⁺ preceded on a 2-electron irreversible reaction at pyrographite electrode. The diffusion coefficient of Pd²⁺ and activation energy were determined by cyclic voltammetry to be 2.11×10⁵ cm²·s⁻¹ at 773K and 39.23 kJ·mol⁻¹, which agreed well with the reported[2]. The peak reduction current increased linearly with increasing the bulk concentration of Pd²⁺, which indicates the current was controlled by the diffusion of the Pd²⁺ in the bulk. When the temperature is high, the reduction peak current increased, owing to the increase of Pd²⁺ diffusion coefficient, and the reduction potential shifted positively, which means the electrodeposition could proceed at higher current and more positive potential. Therefore, higher temperature is electrochemically favorable for the reduction process. Deposition process at the working electrode was analyzed based on Scharifker-Hills model. Processes of instantaneous and progressive were adopted to determine the nucleation of Pd as Eqs.(1) and (2) [3];

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right) \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right) \right]^2 \quad (2)$$

Here, i , i_m , t and t_m are the current density, the maximum current density, the time and the time corresponding to the maximum current obtained by chronoamperometry, respectively. The nucleation revealed to be an

instantaneous, three-dimensional process controlled by hemispherical diffusion controlled growth mechanism because the experimental curve was close to the theoretical instantaneous one. UV-Vis absorption spectrophotometry of Pd²⁺ at different temperatures showed a broad d-d transition band(499 nm) with a molar absorptivity of 347.7mol⁻¹·l·cm⁻¹ at 773K. These results could lead to a better understanding electronucleation mechanism and coordination circumstance of Pd ion in LiCl-KCl eutectic.

参考文献

- [1]Y. Sakamura, M. Kurata, and T. Inoue, *J. Electrochem. Soc.*, 153, No31 (2006).
- [2] ア・エム・スホーチンほか, 電気化学データブック, 日・ソ通信社, Osaka,1982
- [3] B.R. Scharifker, and G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28, No7 (1983).

Electrochemical and spectroscopic study of platinum group metals in molten LiCl-KCl eutectic
Shengchu Liu, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana
lsc77@163.com

(P17) 納豆由来水溶性ビタミン K₂ の研究

(京大原子炉、千科大¹、原子力機構²) ○茶竹俊行、柳澤泰任¹、松尾龍人²、
藤原悟²、森本幸生

1. 研究の背景

日本古来の栄養食品である納豆は納豆菌による大豆の発酵により生産される。納豆菌(*Bacillus subtilis natto*)は枯草菌(*Bacillus subtilis*)の類縁種であるが、¹⁾ 納豆菌特有の発酵過程を持つために納豆菌とその生産物の研究分野では別種として扱われている。その一つに骨形成促進物質として栄養学的に重要な水溶性ビタミン K₂ の生産が挙げられる。ビタミン K は「脂溶性」ビタミンの一種であり、²⁾ ビタミン K 依存性蛋白質を活性化することにより、血液凝固や骨代謝を促進することが知られている。³⁾ ビタミン K₂ は別名メナキノンと呼ばれ、修飾側鎖の長さによってメナキノン-4 からメナキノン-14 まで分類される。納豆菌はこの中の一つであるメナキノン-7 を大量に生産している。しかも、納豆菌が生産するメナキノン-7(以下 MK-7)は「水溶性」であり、⁴⁾ 水溶性タイプは脂溶性タイプものよりも血中での持続効果が長いことから、予防薬あるいは治療薬としての期待も高い。MK-7 の水溶性の機構を明らかにすることは、MK-7 の本質を解明するだけでなく、脂溶性物質の水溶化への道を開くものであり、食品工学や薬学の分野への貢献が期待できる。本研究の目的は「MK-7 がなぜ水溶性であるか」を構造科学的な見地から明らかにすることである。

これまでの研究から、MK-7 の分子量は約 100,000 であることがわかっている。ビタミン K₂ 単体の分子量は約 650 であるため、MK-7 はビタミン K₂ を含む高分子複合体であることが予想される。従って、ビタミン K₂ 以外の MK-7 を構成する分子を決定することが MK-7 構造研究の第一歩である。これについては、Ikeda と Doi が生化学的な実験により分子量約 2,000 の糖ペプチド(KBF: Vitamin K₂ binding factor)が構成成分の一つであることを同定しており、MK-7 の構造モデルとして KBF によるミセル構造を提唱している。⁵⁾ これに対して我々は、最近の研究から MK-7 が KBF 以外的高分子を含む可能性を見出した。今回はこの新たな MK-7 構成分子の候補と、動的な光溶液散乱を用いた MK-7 の構造解析について報告する。

2. 実験と結果

2.1. MK-7 の高純度精製

MK-7 の研究の障害の一つとして、納豆菌から産生された MK-7 を大量に高純度精製することが比較的難しいことが挙げられる。そこで我々は、まず高純度精製のプロトコルを検討した。MK-7 は納豆菌培養中に芽胞化により納豆菌内から培養液中に放出される。そこで、(1)液体培地中(600 mL)で納豆菌を 2 週間培養して、(2)培養後の液体培地を遠心して固形物を除去し、(3)膜濃縮で MK-7 を含む生体高分子を濃縮して MK-7 粗精製物とした。これを高速蛋白質液体クロマトグラフィー(FPLC)により精製して高純度精製物を得ることを試みた。

FPLC 精製の第一段階としてイオン交換クロマトグラフィーによる精製を行った。図 1 は粗精製物をイオン交換カラムに吸着させて、NaCl の濃度勾配によりカラムから溶液出させた結果である。A は打ち込み時の非吸着物、B はカラムの洗浄、C から E は NaCl によるカラムからの溶出の領域を示している。チャートは波長 280nm の紫外吸光(UV_{280nm})でモニタリングしている。それぞれの領域で得られた溶液のビタミン K₂ 活性を HPLC によって測定した結果をあわせて載せた。これによると領域 E のピークが MK-7 に対応していることが分かる。また、今回の方法では A でもビタミン K₂ の活性が検出されており、イオン交換カラムがカラム吸着のキャパシティオーバーを起こしていることも分かる。E の画分を回収して、さらに複数回のイオン交換クロマトグラフィーを行い、E 画分の単離を試みた。

図 2 は繰り返し行ったイオン交換クロマトグラフィーの結果である。二回目では D の画分と E の画分がほぼ等量含まれていたが、三回目ではほぼ E の画分のみになり、四回目では左右対称の理想的なシングルピークになった。これにより、イオン交換を四回繰り返すことにより、等電点による分離精製を完全に行うことができた結論できる。この後、ゲル濾過クロマトグラフィーにより分子量での分離と脱塩操作を同時に行い、最終精製物を得た。最終精製物の蛋白質濃度を Bradford 法により測定した結果、収量は 50 ug (0.1 mg/mL 溶液が 500uL)であった。この最終精製物については HPLC によるビタミン K₂ 活性を測定しており、精製が正常に終了したことを確認している。

2.2. MK-7 の電気泳動による構成分子のチェック

最終精製物を用いて SDS 電気泳動による分子量の測定を行った。SDS 電気泳動ではジスルフィド結合(-S-S-結合)と全ての非共有結合が切断されるため、MK-7 に含まれる分子が分子量ごとに分離される。これを Rapid Stein CBB 染色と銀染色の二重染色に

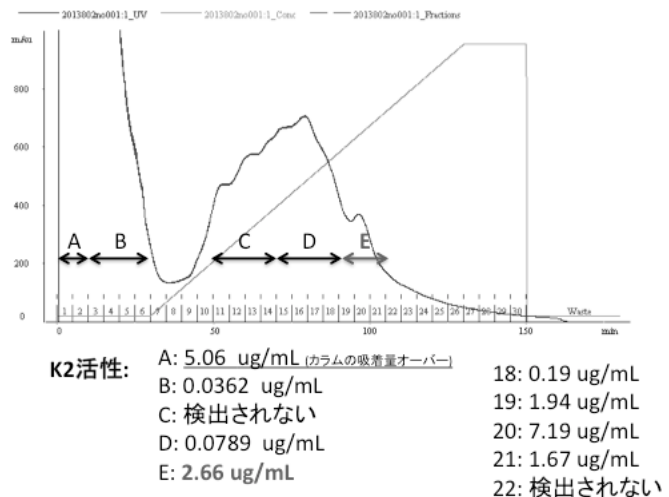


図 1. 納豆菌培養液の粗精製物のイオン交換クロマトグラフィー (1 回目)

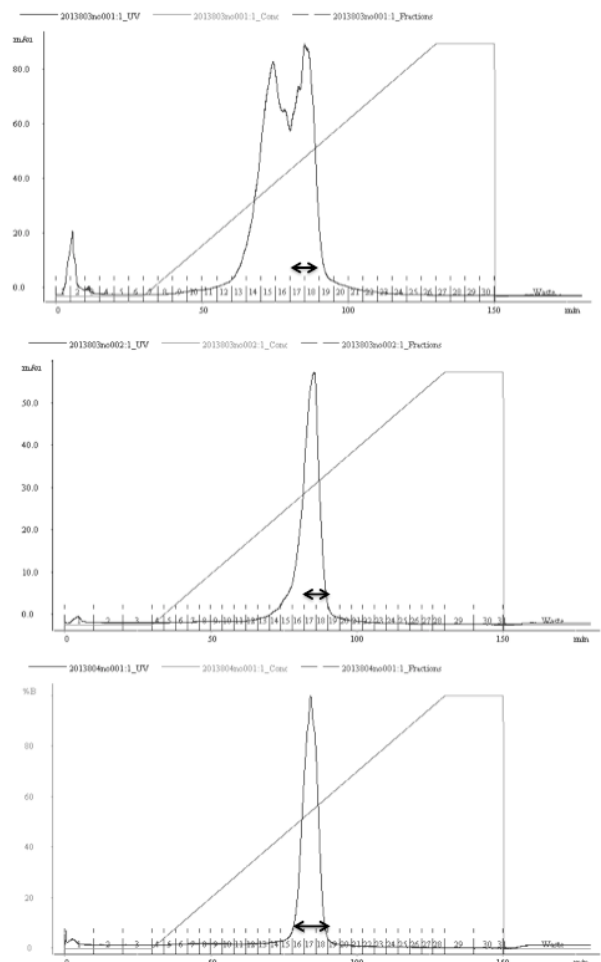


図 2. イオン交換クロマトグラフィー (2~4 回目)

より分析した。その結果を図3に示す。

Rapid Stein CBB 染色では分子量 2000 付近にバンドが確認されており、これは Ikeda と Doi が報告した KBF であると考えられる。これに対して銀染色では、KBF とは違う分子量位置で三つのバンドが確認された(図中の銀染色のバンド①～③)。このことから、今回の MK-7 の最終精製物には KBF 以外に三つの違う分子が含まれていることがわかる。これらの分子量は、それぞれおよそ

11000、8000 および 2000 以下と予想される。また、レーン(A)～(D)は MK-7 の熱分解処理および還元剤(2-メルカプトエタノール)によるジスルフィド結合の切断処理の有無の違いがあるが、どれもほぼ同じ結果が得られていることから、MK-7 は SDS 存在下で自発的に分解することが示唆される。今回見つかった KBF 以外の三分子が本当に MK-7 の構成分子であるかについてはさらなる検討が必要である。これについては本報告の最後に述べる。

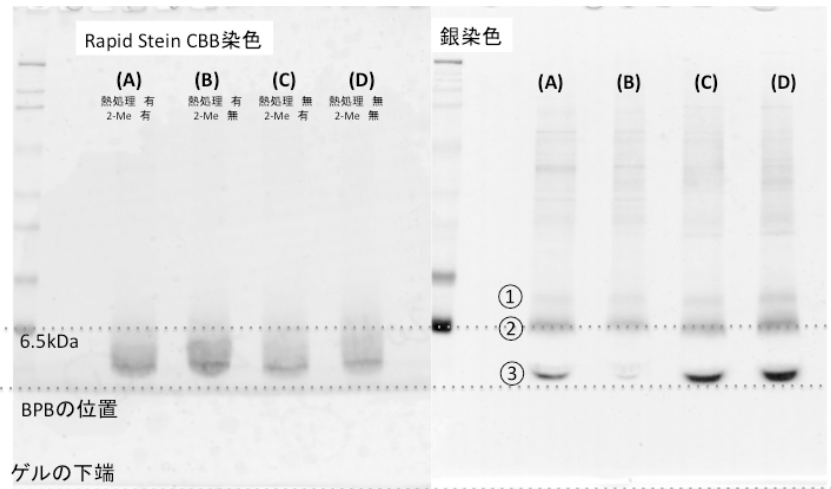


図3. SDS 電気泳動および Rapid Stein CBB 染色(左)と銀染色の(右).

2.3. MK-7 の動的散乱測定

これまで、MK-7 の立体構造についての解析は行われていない。このため、分子量についても、ゲル濾過クロマトグラフィーにおける溶出時間からの推定値である。我々は溶液散乱法により MK-7 の溶液中の大きさとそのばらつきについて検討した。溶液散乱実験のプロープとして、レーザー光を使用した。

動的散乱法では散乱光の時間的な揺らぎが観測される。この揺らぎはブラウン運動の情報を含んでいるため、時間による粒子の重なり度合い(自己相関関数)は、大きな粒子

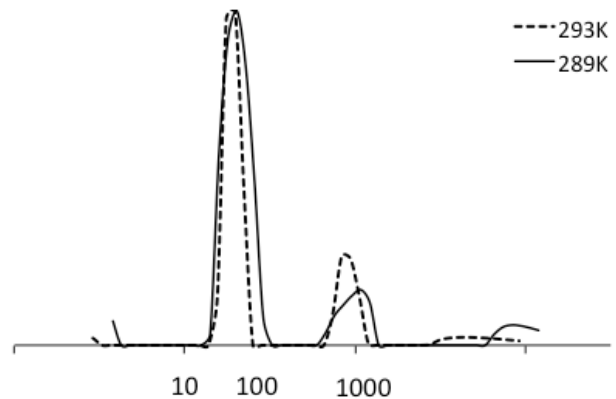


図4. 光溶液散乱からもとめた MK-7 の粒径分布

ほど時間による減衰が緩やかになる。自己相関関数をヒストグラム解析することにより、図4に示した、粒径に対する頻度(粒径分布)を得た。横軸は粒径の大きさ(オングストローム)で、縦軸はその頻度である。このグラフから、MK-7 は溶液中で約 40 オングストロームの大きさを持っていることがわかる。さらに、粒径 1000 オングストローム近辺にもピークがあり、これは MK-7 が精製から光散乱実験までの期間(2～3 週間)で凝集を起こしていることを示唆している。また、MK-7 自身と凝集体の大きさは温度により影響を受けている様に見える。

3. まとめと今後の展望

本研究では(1)精製、(2)電気泳動、(3)溶液散乱のそれぞれで下記の事柄をあきらかにした。

(1) イオン交換クロマトグラフィーによりビタミン K₂ 活性のある MK-7 を精製した。

(2) SDS 電気泳動と二重染色(Rapid Stein CBB 染色、銀染色)により、既知の KBF 以外に、3 種類の MK-7 構成分子の候補を見つけた。

(3) 光散乱法により、MK-7 の溶液中での粒径が約 40 オングストロームであること決定した。

今回の成果により、今後の MK-7 構造研究の方針が決定できたと考えられる。

(A) MK-7 の精製法について

従来行われてきたイオン交換クロマトグラフィーによる精製報はほぼ完璧である。しかしながら、SDS 電気泳動で高分子側にまだ若干の共雑物が観察される(図 3 の銀染色)。これを分離するためには、他のクロマトグラフィーカラム(例:高分子量分解能のあるゲル濾過クロマトグラフィーなど)による精製が必要である。

(B) SDS 電気泳動について

今回見つかった銀染色の①～③のバンドは KBF 以外の MK-7 構成分子の可能性を示唆している。今後は、これらの分子が本当に MK-7 の構成分子であるかを(C)の光散乱法で検討する必要がある。

(C) 動的光散乱測定について

動的光散乱法により MK-7 の粒径が観測できたことは、MK-7 の構造研究において大きな手掛りとなる。これを利用することにより、(B)の課題である MK-7 の構成分子の検討を行うことが可能である。方法としては、(1)KBF、銀染色の①～③のバンドを単離し、(2)様々な組み合わせで光散乱を測定し、(3)MK-7 に対応する粒径が得られた組み合わせを MK-7 の構成分子であると決定する。という手順で行う。これにより、MK-7 の構造研究は大きく進展すると期待できる。本研究では、MK-7 の立体構造を溶液散乱法により決定することを目指している。現時点では、精製できる量の問題から光散乱法に限定されているが、その他の線源(X 線、中性子)を複合的に用いれば、より多くの成果が期待できる。現在、MK-7 を大量に得るための納豆菌の培養法や、MK-7 の大量精製法について改良を進めている。

参考文献

- 1) 須見洋行, 大杉忠則, 矢田貝智恵子, 内藤佐和, 丸山真杉, 斎藤丈介, 薬理と臨床, 19 (2009) 7-12.
- 2) P.A. Prince, M.K. Williamson, M.K. Lothringer, and J.W. Lothringer, J. Biol. Chem. 256 (1981) 12760-12769.
- 3) Collins MD, Jones D. Distribution isoprenoid quinone structural types in bacteria and their taxonomic implications. Microbiol Rev, (1981) 45-316.
- 4) 須見洋行, 柳澤泰任, 岸本憲明, オカラ発酵による水溶性ビタミン K の生産, 日本農化誌, 73 (1999) 599-604.
- 5) H. Ikeda and Y. Doi, Eur. J. Biochem. 192 (1990) 219-224.

Structural study of water-soluble vitamin K₂ from *Bacillus subtilis natto*.

Toshiyuki Chatake, Yasuhide Yanagisawa, Tatsuhito Matsuo, Satoru Fujiwara and Yukio Morimoto

chatake@rri.kyoto-u.ac.jp

(P18) 長崎市内試料の放射化分析

～長崎原爆中性子放射化物による空間線量率評価のため～

(広島大院工、京大原子炉¹、長崎大院環境²)

○白石浩太郎、田口優太、福谷哲¹、今中哲二¹、
高辻俊宏²、梶本剛、遠藤暁

1. はじめに

現在、広島・長崎での被爆者の被曝線量評価を行うシステムとして、DS86・DS02 が存在する^{1、2)}。放射化土壌による被曝量推定には土壌元素濃度が重要だが、DS に使われているものは広島・長崎ともに2か所のみの測定であった。それ以前の1969年に橋詰らによって長崎土壌で8か所のMn、Na濃度の分析が行われたが、このときのMn、Na濃度はばらつきが大きかった³⁾。また、Scは、原爆中性子により⁴⁶Scへ放射化され、半減期83.79日と長いため、1～数カ月の空間線量に大きく寄与するが、橋詰らのデータにはSc濃度についてのデータが少なく、元素濃度は満足のいく精度で決定されなかった。

本研究では、放射化土壌に由来した被曝線量推定を行うためのもととなる長崎市内土壌及びびがれきの元素分析を行うことを目的とする。特に、既存の測定においてばらつきの大きかったMn、Naおよび測定データが少ないScの濃度とそのばらつきの決定を行う。また、得られた元素濃度を用いて空間線量時間依存性を求める。

2. 実験方法

爆心地、長崎大学を含む長崎市内の土壌11試料を採取した。土壌採取場所の航空写真を図1に示す。これらの試料は120℃で15時間乾燥させた後2mmメッシュの篩にかけパッキングし、標準試料とともに京都大学原子炉実験所(KUR)で放射化を行った。ここで、標準試料として利用したJA-1およびJB-1は、産業技術総合研究所が作成した神奈川県真鶴町および長崎県佐世保から採取した岩石で世界43カ国、460機関の共同研究で化学組成や同位体組成を測定された試料である⁴⁾。各土壌試料の元素濃度測定において、短寿命核種測定用として試料約50mgを20秒照射、中長寿命核種測定用として試料約100mgを約20分照射した。短寿命核種同定にはKURのGe検出器を用い、中長寿命核種同定には広島大学のGe検出器を用いた。

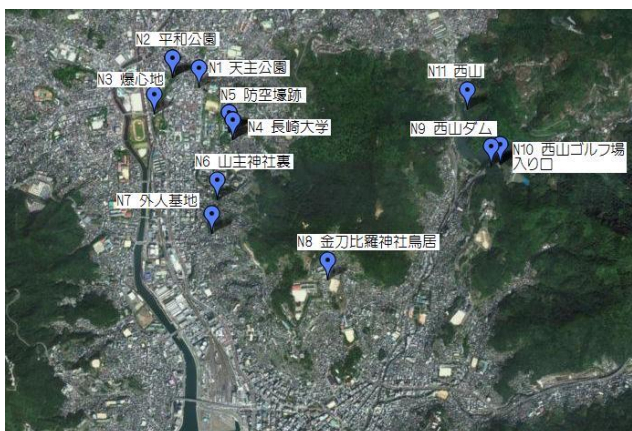


図1 土壌採取場所の航空写真

3. 結果および考察

放射化分析の結果、空間線量に大きく寄与すると思われる Al、Mn、Na、Sc を含む 26 元素について、濃度を明らかにした。土壌の平均元素濃度と DS86 との比較を表 1 に示す。得られた濃度は Mg、Ta、Zr で DS86 値の 1.5~2 倍、Cs、Eu、Rb 濃度で 40~70% と DS86 と比べて違いがでたものの、その他の濃度はおよそ 25% 以内の範囲で一致していた。11 土壌試料で得られた元素濃度は、ばらつきが大きかったものの、平均を求めると比較的 DS86 値と一致する傾向であった。また、既存の測定においてばらつきの大きかった Mn、Na および測定データが少ない Sc の濃度とそのばらつきの評価を行った。その結果、Mn、Na、Sc の長崎市内土壌の平均濃度はそれぞれ 1570±632ppm、6120±4020ppm、19.5±3.01ppm で、ばらつきは 40%、65%、15% であった。この値を既存の測定値と比較すると、橋詰らのデータと比べて低い値となったが、DS86 の濃度とは近い値となった。この理由としては、橋詰らの γ 線スペクトルの測定では NaI(Ta)シンチレーション検出器を使用しているため、 γ 線同定の精度が不十分であった可能性が考えられる。

表 1 土壌の平均元素濃度と DS86 との比較

元素	元素濃度 (ppm)		DS86の元素濃度 (ppm)		濃度比
	平均	分散	爆心地	長崎大学	(実験値/DS86爆心地)
Na	6120 ±	66%	7890	7500	0.78
Mg	13700 ±	23%	8200	7350	1.67
Al	95500 ±	23%	99600	97000	0.96
K	6320 ±	57%	7640	7540	0.83
Sc	19.5 ±	15%	20	20	0.98
Ti	6040 ±	34%	5860	6320	1.03
V	190 ±	30%	167	171	1.14
Cr	178 ±	47%	151	152	1.18
Mn	1570 ±	40%	1310	1260	1.20
Fe	59000 ±	18%	57300	58800	1.03
Co	26.1 ±	29%	22.7	22.2	1.15
Ni	55.4 ±	47%	53	54	1.05
Rb	29.4 ±	54%	70	68	0.42
Sr	178 ±	34%	134	124	1.33
Zr	234 ±	32%	126	127	1.86
In	0.05 ±	32%			
Cs	2.7 ±	30%	4	4	0.67
Ce	34.6 ±	23%	43	43	0.80
Sm	4.9 ±	37%	3.9	4	1.26
Eu	0.75 ±	28%	1.5	1.6	0.50
Gd	5.12 ±	26%			
Dy	3.73 ±	40%			
Yb	2.1 ±	29%			
Hf	5.3 ±	14%	6	6.1	0.88
Ta	0.91 ±	26%	0.6	0.5	1.52
Th	6.3 ±	18%	7	7.2	0.90

放射化分析で得られた元素濃度をもとに、放射化物質による空間線量を導出し、原爆炸裂後の空間線量時間依存性の評価を行った⁵⁾。考慮する誘導放射能は Mn、Na、Sc、Co、Cs、Fe、K、Cr、Al、V、Rb、Sr、Zr、Ce、Sm、Eu、Hf の 17 核種とした。まず、乾燥土壌はその密度を 2.6 g/cm³ と仮定し、見かけ密度は典型的な地球土壌に基づいて 1.3g/cm³ と仮定した。典型的な土壌とは、約半分が乾燥した土壌材料で

あり、半分が空気または水を含む細孔

である。長崎市内における放射化土壌による空間線量の時間依存性を図 2 に示す。原爆中性子由来の放射化土壌による空間線量は、爆発直後数分にかけて ²⁸Al からの線量が占め、その後数日にかけて ⁵⁶Mn、²⁴Na からの線量が占めることが分かる。さらに 10 日後～数カ月にかけては ⁴⁶Sc からの線量が主要成分となることが分かった。

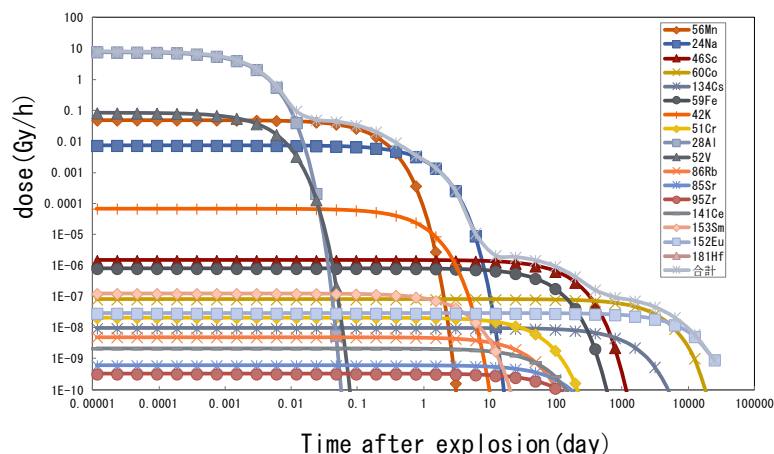


図 2 長崎市内における放射化土壌による空間線量の時間依存性

参考文献

- 1) Gilbert Binner, Robert F.Christy, Mark Cristy, Farhad Dolatshahi, Keith F.Eckerman, Charles W.Edington, Steephen D.Egbert, 藤田正一郎, Michael L.Gritzner, 浜田達二, John H.Harley, 橋詰雅, Edwin Haskell, 星正治, 市川米太, Prasad Kaipa, 神田啓二, Dean C.kaul, George D.Kerr, 近藤宗平, 小佐古敏荘, Thomas Kubn, 隅元芳一, William E.Loewe, John Malik, Jess Marcum, 丸山隆司, Edger Mendelsohn, 長友恒人, 岡島俊三, Mark D.Otis, Joseph V.pace, James A.Robarts, William C.Roesch, Jeffrey C.Ryman, 阪上正信, William H.Scott,Jr., 田島英三, Jabo S.Tang, Paul Whalen, William A.Woolson “広島および長崎における原子爆弾放射線量の日米共同再評価 第一巻” 平成元年 11 月 25 日発行
- 2) 星正治 “新しい原爆線量評価体系 DS02” 2004 年 8 月 1 日発行
- 3) T.Imanaka “Radiation Environ Biophys” 47(2008)331-336
- 4) N.Imai et al(1995)Geostandards Newsletter,19,135-213
- 5) 田口 優太 “平成 24 年度修士論文「広島原爆中性子誘導放射土壌による空間線量の推定」”

Activation Analysis for Nagasaki sample ~in order to evaluate the air dose rate from activated materials by atomic bomb neutrons~

Kotaro Shiraishi, Yuta Taguti, Satoshi Fukutani, Tetsuji Imanaka, Toshihiro Takatsuji, Tsuyoshi Kajimoto, Kiyoshi Shizuma, Satoru Endo

m131522@hiroshima-u.ac.jp

(P19) 気泡微細化沸騰におよぼす伝熱面濡れ性の影響

(京大院, 京大炉¹⁾)

○長谷一毅, 伊藤大介¹, 齊藤泰司¹

1. 緒言

次世代型原子炉として現在, 研究が進められている加速器駆動未臨界炉(ADS : Accelerator Driven System)は, 加速器と未臨界炉を組み合わせたハイブリッド核エネルギーシステムであり, 加速した陽子とターゲットの核破砕反応により発生する中性子を用いて臨界反応を維持させる. よって外部からの中性子源供給を絶てば炉内の核分裂連鎖反応は持続せず, 臨界事故は原理的に起こりえない¹⁾. ADSのターゲットとしては, 液体金属と固体金属が考えられるが, いずれも, ターゲットでは高エネルギー粒子と高密度の熱が発生するため, ターゲット冷却を目的として強放射線場における除熱技術の確立が求められる.

固体ターゲットの冷却方法としては, 水の沸騰熱伝達による除熱が考えられるが, これまでに微小伝熱面, 高サブクールなどの条件における沸騰では, 気泡微細化沸騰(MEB : Microbubble Emission Boiling)が観測されることが報告されている²⁾. MEBは微細な気泡を射出しながら限界熱流束を超える熱流束を示す沸騰状態である. MEBに関する過去の研究から, MEBはサブクール度, 流速が大きいほど微細化現象が激しいことが分かっている³⁾. さらに, Fig.1に示すように強制対流条件下における沸騰実験でMEBはその沸騰様相等によって激しいMEB (Stormy MEB)と穏やかなMEB (Calm MEB)に分類できるとされ, その沸騰音と気泡崩壊時のプール内の圧力変動および熱伝達の間に関係があることが報告されている⁴⁾. 固体ターゲットに入射するビーム形状が小さく絞られた場合, 比較的小さい伝熱面に熱負荷が集中し, MEBが発生する可能性がある. また, ADSのような強放射線場において固体ターゲットは陽子線照射により濡れ性が変化することが考えられる. 従来, 伝熱面の濡れ性を変化させると, 沸騰熱伝達特性に影響をおよぼすことが報告されているが⁵⁾, MEBが発生するような実験条件における濡れ性の影響は明らかにされていない.

濡れ性を変化させる方法として, 界面活性剤の添加⁶⁾, ナノ粒子の塗布⁷⁾, あるいは, 酸化チタンなどの半導体材料に紫外線を照射する光触媒反応や, γ 線などの放射線を酸化金属に照射する放射線誘起表面活性(RISA : Radiation Induced Surface Activation)があげられる. そこで本研究では, 陽子線照射による沸騰熱伝達への影響を調べるための基礎研究として, 紫外線と γ 線を用いて伝熱面の濡れ性を制御し, MEBに及ぼす影響について調べた.

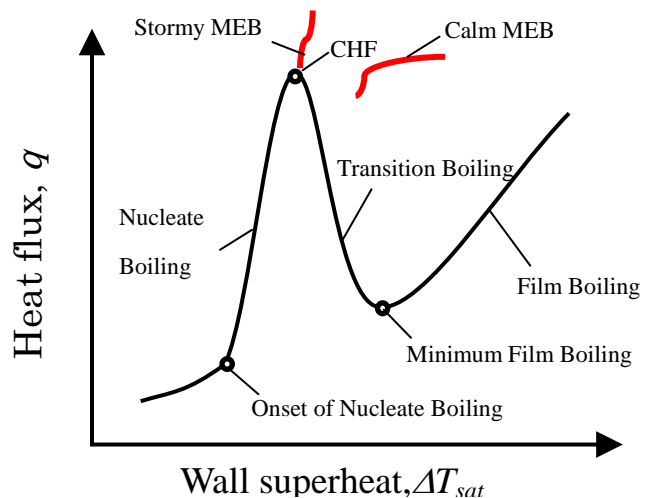


Fig.1 Boiling curve.

2. 実験方法

2.1 伝熱実験

実験装置の概略図を Fig.2 に示す. 試験部は, 直径 10 mm の円柱の先端を伝熱面とし下部は円錐状の銅ブロックとなっている. 伝熱面周りに板厚 1.75 mm のステンレス板を溶接し, 面一にした試験部と, さらにその上に TiO₂ をスパッタリングにより成膜を施したものをそれぞれ用意した. 銅ブロックには 18 本のカートリッジヒータ(200W)が挿入されており, 温調器(フルテック社製)により段階的に加熱した.

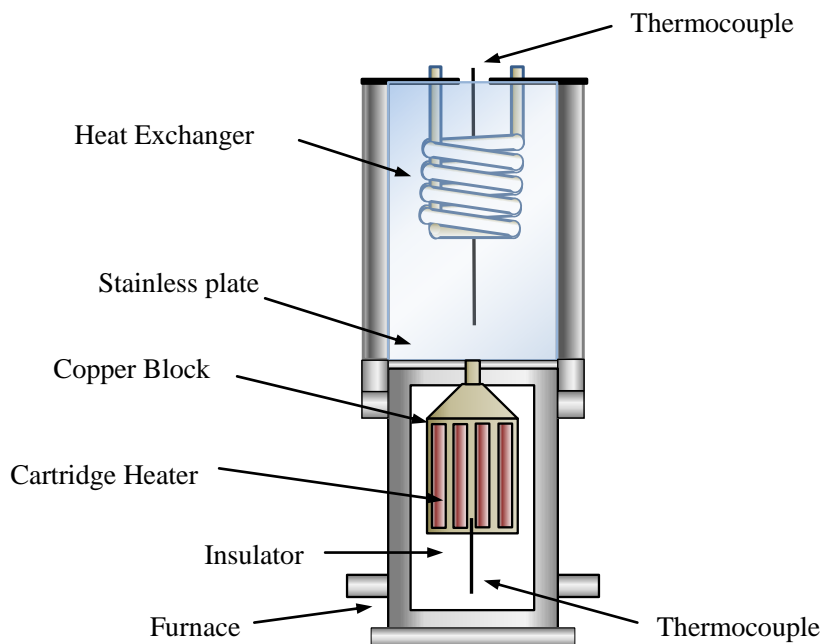


Fig.2 Schematic of experimental setup.

2.2 紫外線及び γ 線照射による濡れ性の変化

本研究では, 上で述べたように紫外線及び γ 線照射による表面濡れ性の変化を調べるために 2 種類の伝熱試験部を用いた. 1 つは紫外線照射用であり, 他方の試験部は γ 線照射用である. Fig.3 に紫外線及び γ 線照射用のそれぞれの伝熱面の概略図を示す. 伝熱面下の円柱部には Fig.3 に示すようにシース型熱電対が高さ方向に 3 ヶ所設置されている. 紫外線照射用試験部は銅伝熱面上に膜厚約 0.5 μm の酸化チタン薄膜をスパッタリングにより蒸着させた. 紫外線強度は照度計を用いて測定し, 所定の強度になるよう伝熱面との距離を一定に保った. 一方, γ 線照射用伝熱面には銅伝熱面を用い, 試験部伝熱面を空気雰囲気下で 200°C, 1 時間の熱処理酸化後, 京都大学原子炉実験所の ⁶⁰Co ガンマ線照射装置において水中で γ 線照射を行った. その際の積算線量は約 220kGy である. 紫外線および γ 線照射条件を Table 1 に示す.

Table 1 Irradiation conditions.

Irradiation source	UV	γ -ray
Surface material	TiO ₂	Copper
Irradiation condition	3 mW/cm ² , 30min	220kGy

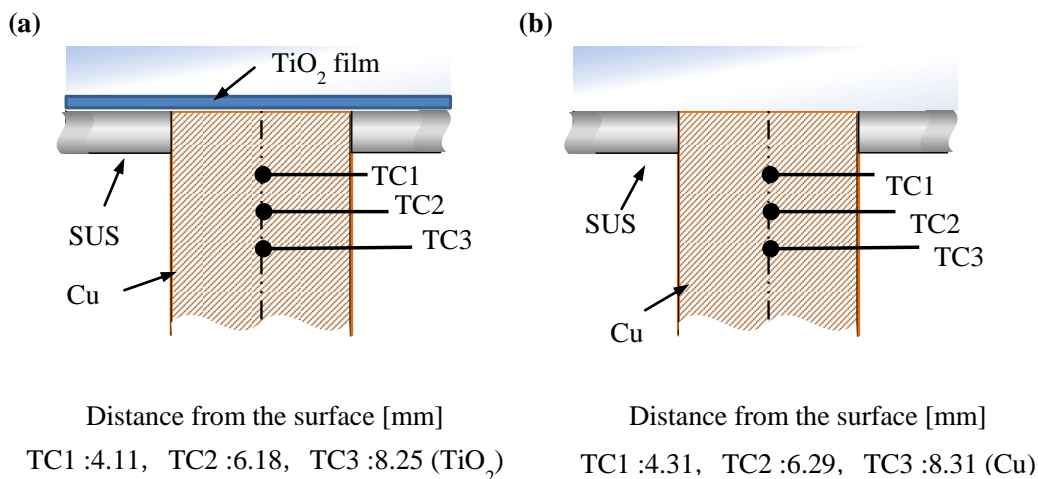


Fig.3 Heat transfer surface (a)TiO₂ film and (b)Cu.

また、Fig.4 に紫外線照射前後の液滴の様子を示し、 γ 線照射前後の液滴の様子を Fig.5 に示す。照射前の液滴接触角がそれぞれ異なっているのは、TiO₂ 伝熱面と Cu 伝熱面の表面性状が異なるためと考えられる。Fig.4 および Fig.5 から、両伝熱面とも照射により濡れ性が向上していることが分かる。

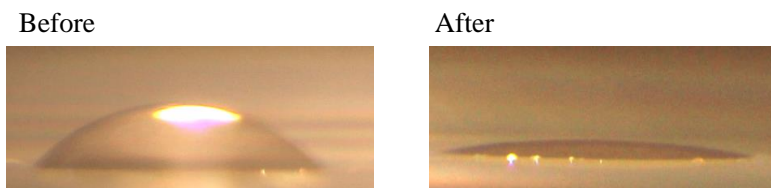


Fig.4 Water droplet before and after Ultraviolet irradiation.

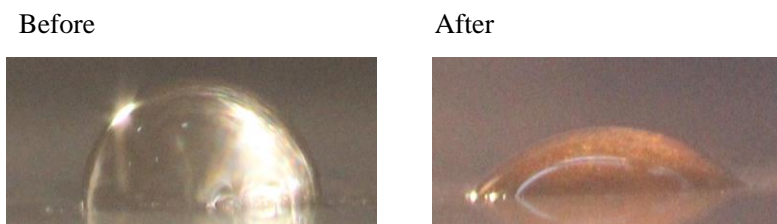


Fig.5 Water droplet before and after γ -ray irradiation.

(a) 紫外線照射前後での伝熱実験

伝熱面は実験の前に純水中で 30 分間超音波洗浄後、エタノールで脱脂を行い、伝熱面の条件を実験毎に同様に保った。脱気した蒸留水 2 L を水槽上部から注ぎ、ゆっくりと銅ブロックを加熱し、沸騰実験を行った。加熱中の表面温度と熱流束は準定常一次元熱伝導を仮定し、フーリエの式から算出した。バルク水の温度は熱交換器によって制御し、本実験ではサブクール度は 40 K 一定に保った。実験は紫外線照射前後で実施し、実験終了後伝熱面上に付着したスケールを除去するため 0.1 M 酢酸で伝熱表面を洗浄し、再び伝熱表面の性状を整えた。

(b) γ 線照射前後での伝熱実験

400番エメリー紙により銅伝熱面の表面粗さを一定にした後、エタノールで脱脂を行い、伝熱面の条件を実験毎に同様に保った。実験は γ 線照射前後で濡れ性を変化させ、サブクール度は20~60Kまで20Kごとに変え、先と同様の手順で沸騰実験を行った。実験終了後、再び伝熱面を洗浄し、濡れ性が初期値に戻っていることを確認した。

3. 実験結果

Fig.6に酸化チタン伝熱面における紫外線照射前後の沸騰曲線を示す。Table 2に照射前後の液滴接触角を示す。図中の計算線は核沸騰熱伝達および限界熱流束の経験式である。なお、本実験では、核沸騰の後の極大値を限界熱流束(CHF)と定義した。両沸騰曲線とも熱流束がCHFを超えた後、急激に壁温が上昇するが、その後、壁温の低下とともに熱流束が増大し、CHFを超える高熱流束を示した。この時、伝熱面近傍で全方向に微細気泡を射出する沸騰挙動を示したことから、これはMEBによるものと考えられる。また、図からは判断しにくいだが、この領域においては、照射後の沸騰曲線は核沸騰領域とは逆にわずかに低過熱度側に遷移していることがわかった。

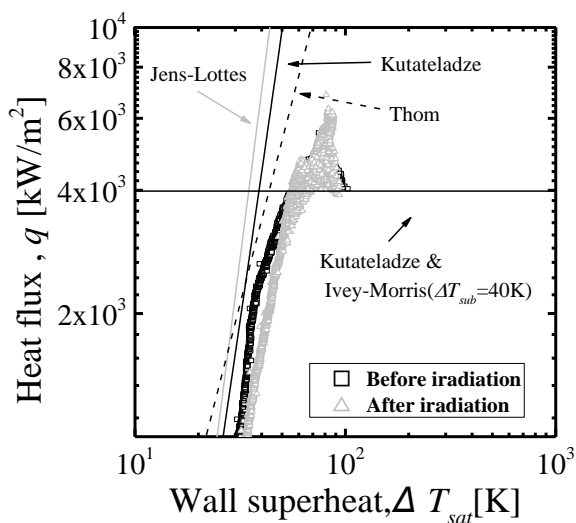


Table 2 Contact angle before and after irradiation.

	Before Irradiation	After Irradiation
UV (TiO ₂)	44.2°	17.3°

Fig.6 Boiling curve before and after UV irradiation.

Fig.7-9に銅伝熱面における各サブクール度での γ 線照射前後の沸騰曲線を示す。Table 3は γ 線照射前後の液滴の接触角である。 $\Delta T_{sub}=40,60K$ の場合、照射の有無に関わらず、熱流束が急増するMEBが観察された。この条件においては、大きな沸騰音を伴いながら激しく微細気泡が射出されており、久保らの観察した激しいMEB(S-MEB)と類似の沸騰様相を示していると考えられる⁴⁾。同様に $\Delta T_{sub}=80K$ では穏やかなMEB(C-MEB)を観測した。また、すべてのサブクール度において、CHFからMEBへと遷移する領域で γ 線照射前後の沸騰曲線を比較すると、非照射の場合の沸騰曲線においては、壁面温度がより高過熱度側に遷移し、その後MEBへと遷移していくことが分かった。MEB領域においては紫外線照射の場合と同様に照射後の沸騰曲線は低過熱度側へ遷移している。さらに $\Delta T_{sub}=40K$ において、非照射

の場合の沸騰曲線は S-MEB と C-MEB を往復する変動が見られ、この条件ではヒータ入力を増加させると安定した S-MEB の様相を示した。一方、 γ 線照射後の沸騰曲線はこのような往復変動を示すことなく S-MEB へと遷移した。これは伝熱面の濡れ性の向上により伝熱面にサブクール液が供給されやすくなったためと考えられるが、詳細は現在のところよく分かっていない。Fig.10 はサブクール度に対して CHF および MEB 領域における最大熱流束をプロットしたものである。 γ 線照射後は CHF はほぼ同じか、わずかに高い値となった。また、図中に示した最大熱流束は実験条件範囲での最大値であり、いずれも物理的バーンアウトに至っておらず、さらに上昇する可能性がある。

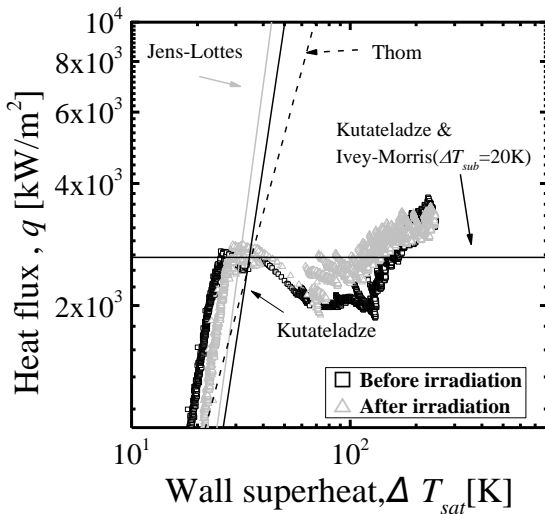


Fig.7 Boiling curve before and after γ -ray irradiation ($\Delta T_{sub} = 20K$).

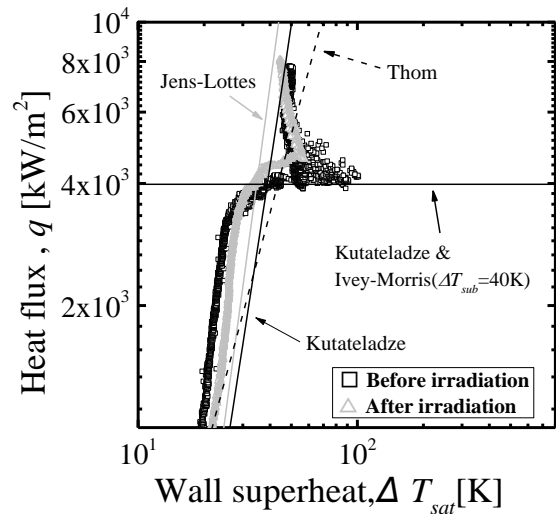


Fig.8 Boiling curve before and after γ -ray irradiation ($\Delta T_{sub} = 40K$).

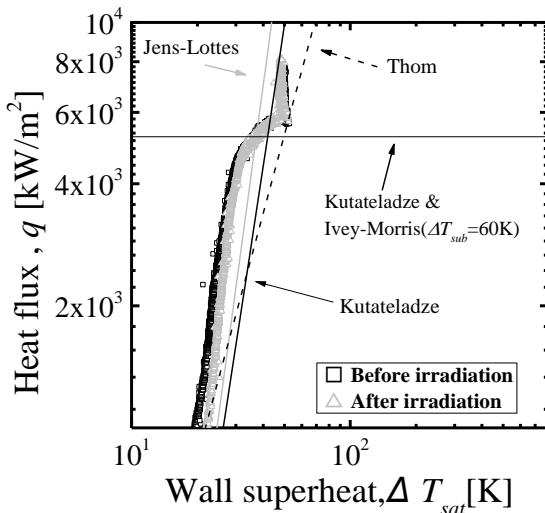


Fig.9 Boiling curve before and after γ -ray irradiation ($\Delta T_{sub} = 60K$).

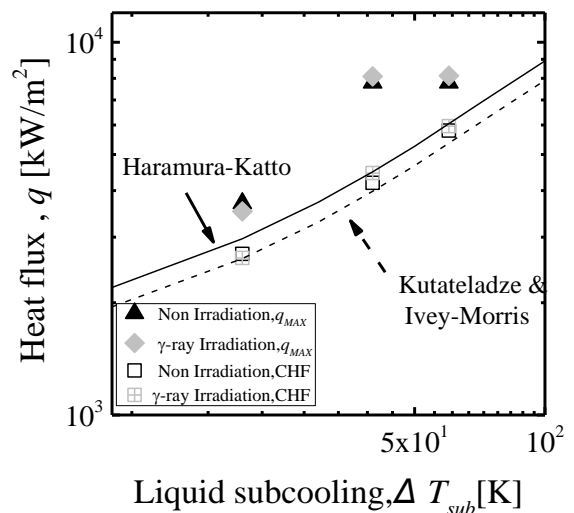


Fig.10 Variation of CHF with liquid subcooling.

Table 3 Contact angle before and after γ -ray irradiation.

Subcooling	Before Irradiation	After Irradiation
20K	62.6°	31.0°
40K	61.5°	35.7°
60K	72.3°	12.6°

4. 結言

ADS の固体ターゲット冷却に関連して紫外線および γ 線照射により微小伝熱面の濡れ性を変化させ、濡れ性がサブクール沸騰熱伝達に与える影響を調べた。得られた結果を以下に示す。

- 1) 核沸騰領域では、濡れ性の向上とともに沸騰曲線は高過熱度側に遷移した。これは表面気泡核の不活性化によるものと考えられる。
- 2) 気泡微細化沸騰領域では、濡れ性の向上とともに沸騰曲線は低過熱度側に遷移することが分かり、核沸騰領域とは逆の傾向を示すことが分かった。
- 3) CHF から MEB へと遷移する領域において γ 線照射前後の沸騰曲線を比較すると、非照射の場合、沸騰曲線の壁面温度がより高過熱度側に遷移し、その後 MEB へと遷移していくことが分かった。
- 4) $\Delta T_{sub} = 40K$ において、非照射の沸騰曲線は S-MEB と C-MEB を往復する変動が見られたのに対し、 γ 線照射後沸騰曲線はこのような往復変動を示すことなく S-MEB へと遷移した。これは伝熱面濡れ性の向上により伝熱面にサブクール液が供給されやすくなったためと考えられる。

参考文献

- 1) 石, 他, ” 京都大学原子炉実験所における加速器駆動未臨界炉のための FFAG 加速器の開発”, Proc. of Particle Accelerator Society Meeting 2009 (2009) 824-826.
- 2) 稲田, 他, ” サブクールプール沸騰特性曲線の研究”, 日本機会学会論文集(B編), 47 巻 417 号 (1981) 852-861.
- 3) K.Suzuki et al., “Boiling Heat Transfer of Subcooled Water in a Horizontal Rectangular Channel”, Heat Transfer Asian Research, 30 (2001) 426-438.
- 4) 久保, 他, ” 気泡微細化沸騰の発生と安定性”, 日本機械学会論文集(B編), 58 巻 546 号 (1992) 201-206.
- 5) 三島, 他, ” 放射線誘起表面活性による伝熱促進”, 日本機械学会 2007 年度年次大会講演資料集, (2007) 163-164
- 6) D.S.Wen et al., ” Effect of surface wettability on nucleate pool boiling heat transfer for surfactant solutions”, Int.J.Heat Mass Transfer, 45 (2002) 1739-1747.
- 7) H.T.Phan et al., “Surface wettability control by nanocoating: The effect on pool boiling heat transfer and nucleation mechanism”, Int.J.Heat Mass Transfer, 52 (2009) 5459-5471.

Effect of heat transfer surface wettability on Microbubble Emission Boiling.

Kazuki Hase, Daisuke Ito and Yasushi Saito

k-hase@rri.kyoto-u.ac.jp

(P20) 管内沸騰流における多次元流動構造の計測

(京大院エネ科、京大原子炉¹) ○足立侑右、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. 緒言

沸騰現象はその優れた伝熱特性のため、様々なエネルギーシステムや伝熱機器に利用されている。特に、沸騰二相流に関する研究は従来から数多く行われてきている。伝熱機器に見られるような管内沸騰流では、観測位置によって流動様式が大きく異なり、ある一定の観測位置においても、時間的空間的に変化する複雑な現象である。そのため、単独の手法で全流動様式に適用できる計測技術が求められている。また、時間的に変化する流れ場の空間構造を高精度に把握するためには、十分な時空間分解能が必要となる。しかしながら、従来の計測システムにおいては、サンプリング速度や送受信信号特性などの制限が存在するため、計測対象が特定の流動条件に制約されることが多い。そこで、本研究では計測手法としてワイヤーメッシュセンサ(以下、WMS と略す)を用いた計測[1]に着目した。WMS は、高い時間分解能で流路断面のボイド率分布の計測を行うことができる。さらに、高温場への適用性も示されており[2]、管内沸騰流のような流動計測への適用が可能である。しかしながら、WMS は連続液相中におかれたワイヤー交点における電気伝導率の変化からボイド率を測定するため、気泡流のような低ボイド率条件での測定に用いられており、高ボイド率条件での測定精度については十分な知見が得られていないのが現状である。

一方で、沸騰研究においては界面張力が大きな役割を果たしているため、水質の管理が重要であり、特に基礎研究においては、不純物が少ないイオン交換水や純水などを使用することが多い。しかし、イオン交換水は、通常の水道水に比べて電気伝導率が2桁程度小さくなるため電気伝導率の計測が困難となる可能性がある。そのため、計測原理として電気伝導率ではなく誘電率を利用したワイヤーメッシュ計測[3][4]が有効であると考えられる。

そこで本研究では、管内沸騰二相流の多次元流動構造の計測を目的として、電気伝導率計測に基づく独自のワイヤーメッシュ計測システムを構築し、WMS で得られる電気伝導率とボイド率の関係を調べ、流動様式による影響に関する知見を得るとともに、誘電率の差異を利用したキャパシタンス法による、沸騰二相流計測のための計測システムの可能性に関して検討を行うことを目的とする。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。実験装置は試験部、気液セパレータ、空気注入系、水供給系から構成される。使用した流体は水道水と空気である。試験部は、内径 20mm、長さ 600mm の金属製円管であり、ワイヤーメッシュ法と中性子ラジオグラフィによる同時計測を行った。円管材質は中性子が透過しやすいアルミを用いている。本実験では、中性子ラジオグラフィによって計測したボイド率を真値とし、

電気伝導率 WMS 法によるボイド率計測値との比較を行った。なお、実験条件は、液相のみかけ速度を $j_l = 0.016, 0.032[m/s]$ 、気相のみかけ速度を $j_g = 0.053 \sim 2.122[m/s]$ に変化させ計測を行った。

2.2 電気伝導率 WMS 法による計測

Fig.2 に電気伝導率 WMS 法によるボイド率分布計測システムの概略図を示す。WMS は送信、受信の 2 層に分かれており、それぞれの送受信電極ワイヤーが流れに対して直交する構造となっている。一つの送信電極を励起し、各交点における媒質の電気伝導率に応じて流れる電流の大きさが変化する。その電流をすべての受信電極ワイヤーで同時受信し、電圧に変換し計測する。したがって、送信信号の出力を高速で切り替えることにより、流路断面における電気伝導率の空間分布を得ることができる。すなわち、交差するワイヤー間の局所電気伝導率を計測し、相情報データとして計測を行うことになる。従来のシステムでは、単一の信号出力をスイッチにより切り替えていたが、本システムでは、複数のアナログ信号出力を用いて、さらに高速な切り替えを可能とした。なお、計測システムには、National Instruments 社製の信号送受信デバイスを使用した。このシステムの最大計測点数は 512 (16×32) 点、最大サンプリング周波数は 40,000[slice/s] である。

本実験で使用した WMS は、直径 $\phi_{wire} = 0.1\text{ mm}$ のステンレス細線を用いており、平行ワイヤー間隔 $\Delta = 3\text{ mm}$ 、送受信面間距離 $\delta = 1.5\text{ mm}$ である。WMS の設置位置は $z/D = 20$ で、サンプリング周波数は 10 kHz とし、30 秒間計測を行った。ここでは、 z は入口からセンサーの位置までの距離、 D は試験部の内直径である。

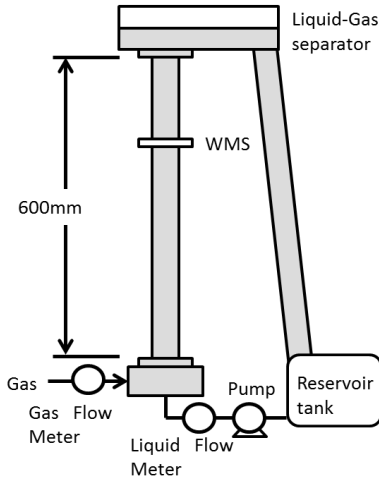


Fig.1 Schematic of experimental apparatus.

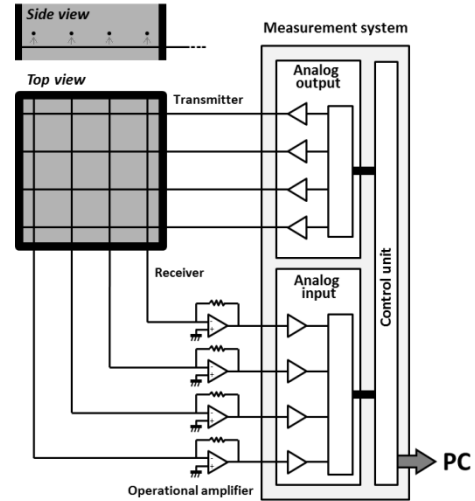


Fig.2 Schematic of wire-mesh system using conductance method.

2.3 中性子ラジオグラフィによる計測

Fig.3 に中性子ラジオグラフィを用いたボイド率計測の概略を示す。実験は京都大学原子炉実験所の B4 中性子導管実験室において行った。試験部に中性子 ($1 \times 10^7 [n/cm^2 \cdot s] @ [1MW]$) を照射し、水による中性子束の減衰を利用し、局所におけるボイド率を求める。試験部を透過した中性子はコンバータによって可視光に変換し、CCD カメラで撮影を行った。Fig.4 に中性子ラジオグラフィの画像の一例を示す。

この液相，気相，二相の画像輝度から次式を用いてボイド率を求めた。

$$\alpha_c = \frac{\ln\left(\frac{G_L - G_D}{G_M - G_D}\right)}{\ln\left(\frac{G_L - G_D}{G_G - G_D}\right)} \quad (1)$$

ここで、 G は計測画像中の各画素における輝度を表し、添え字の D は暗電流、 M は二相、 L は液相、 G は気相の輝度を示す。

また、中性子ラジオグラフィによって得られたボイド率(α_c)は各々の位置における局所ボイド率の中性子の投影方向の線平均値を表しているが、ボイド率分布の軸対称性を仮定すれば、次式のアーベル変換によってボイド率の半径方向分布の推算が可能である。

$$\alpha(r) = \frac{2}{\pi} \int_r^R \frac{d\left(\alpha_c(y)\sqrt{R^2 - y^2}\right)}{dy} \cdot \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (2)$$

ここで、 α_c は投影方向の線平均ボイド率、 R は半径、 y は管中心からの水平距離、 r は管中心からの半径方向距離である。以上の処理により、得られた撮影画像から気液二相流の半径方向ボイド率分布を算出した。

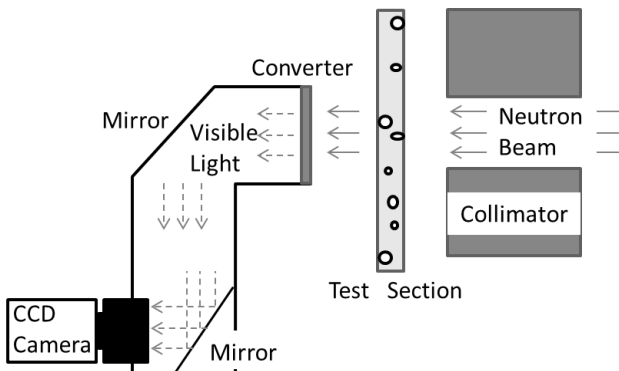


Fig.3 Schematic of neutron radiography system.

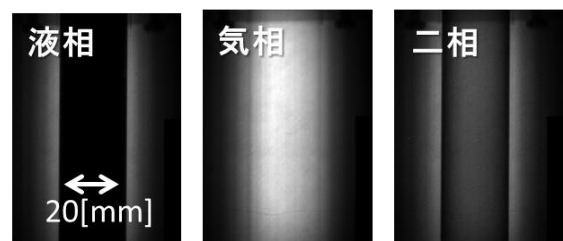


Fig.4 Typical images of neutron radiography.

3. 電気伝導ワイヤメッシュ法による実験結果

3.1 WMS と中性子ラジオグラフィとの平均ボイド率の比較

液相のみかけ速度および気相のみかけ速度を変化させた場合の平均ボイド率の計測結果を Fig.5 に示す。なお、図中における流動様式は Ishii-Mishima の流動様式線図によって分類した。Fig.5 から明らかのように、ボイド率 0.2~0.5 付近において WMS を用いた場合、ボイド率を過小評価していることが分かる。ここで、計測領域が空気のみで満たされている場合、ボイド率は 1 であり、水のみで満たされて

いる場合は 0 である。しかし、壁近傍の計測点においては Fig.6 に示されるように、壁面に液膜が存在する場合、実際のボイド率はほぼ 1 であっても、液膜を通じて電流が流れ、ボイド率を過小評価する。スラグ流の場合、計測領域が正方形であっても計測領域内に定常的なスラグ気泡の液膜が存在すると、このような誤差が生じる可能性がある。また、図からチャーン流のような高ボイド率領域ではボイド率を過大評価している傾向にある。電気伝導率に基づく WMS による計測は、空気中に分散している液滴の検出が困難なため、液滴発生を伴うチャーン流などの高ボイド率領域ではボイド率を過大評価する傾向があることがわかる。

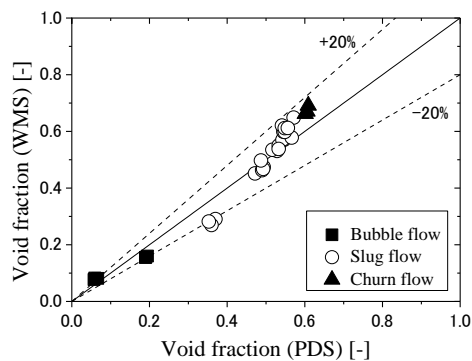


Fig.5 Comparison of void fraction between WMS and NRG.

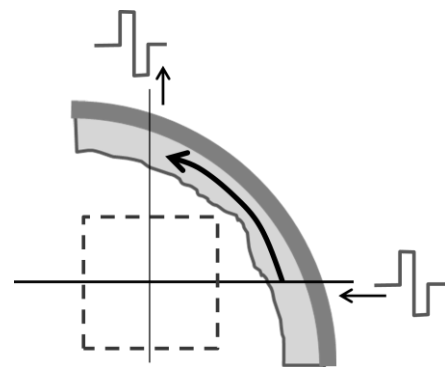


Fig.6 Influence of liquid film on a wall.

3.2 WMS と中性子ラジオグラフィとの半径方向ボイド率分布の比較

中性子ラジオグラフィと WMS による半径方向のボイド率計測結果の比較を Fig.7 および Fig.8 に示す。

Fig.7 に示すスラグ流領域の半径方向ボイド率分布からわかるように、壁面近傍において WMS ではボイド率を過小評価しているが、これは壁面上の液膜の影響であると考えられる。また、Fig.8 に示すように、チャーン流領域を主とする高ボイド率領域では、流路中央付近において存在する分散液滴の影響でボイド率を過大評価していることが窺える。従って、電気伝導率 WMS 法においては、液膜や液滴の影響を正しく考慮する必要があることがわかる。

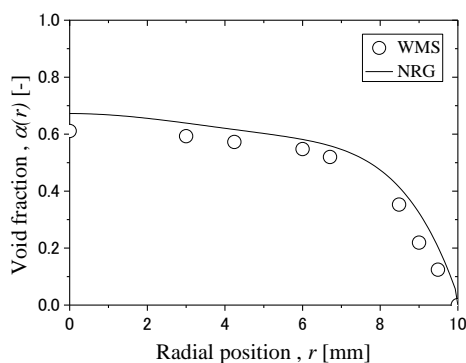


Fig.7 Radial void fraction profile for slug flow region.

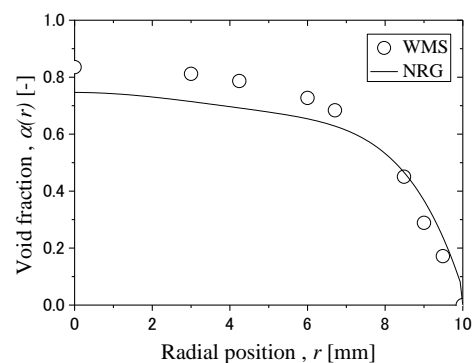


Fig.8 Radial void fraction profile for churn flow region.

4. キャパシタンス WMS 法による計測システムの開発

4.1 キャパシタンス WMS 法による計測

Fig.9 にキャパシタンス WMS 法によるボイド率分布計測システムの概略図を示す。センサー本体は電気伝導率 WMS 法と同じ構造である。各電極に高周波電圧を印加すると、各交点の媒質の誘電率に応じた電流が流れる。各電極で受信後、I-V 変換し電圧をログアンプで直流信号へ変換し、電圧を計測する。そして、各電極の送信信号は電気伝導率に基づく計測に使用したシステムと同じ信号送受信デバイスでスイッチを制御し、出力を切り替える。

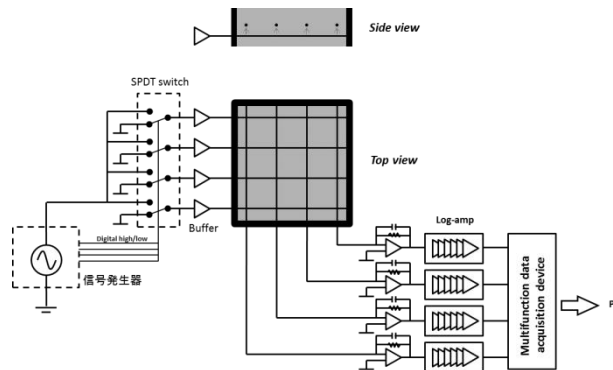


Fig.9 Schematic of wire-mesh system using capacitance method.

4.2 キャパシタンス WMS 法による計測システム

Fig.10 にキャパシタンス WMS 法による計測システムのアナログスイッチの制御信号(Switch control voltage)、送信信号(Excitation voltage)、受信信号(Log-detector output voltage)の結果を示す。図の制御信号切り替えによって送信信号および受信信号が正常に制御できていることがわかる。また、Fig.11 に送信信号の詳細図を示す。受信信号は媒質に流れた電流を、回路によって整流した信号となる。なお、WMS はワイヤー径 $\phi_{wire} = 0.1 \text{ mm}$ 、平行ワイヤー間隔 $\Delta = 4 \text{ mm}$ 、送受信面間距離 $\delta = 2 \text{ mm}$ のものを使用した。図から、受信信号は立ち上がりおよび立ち下がりにおいて波形が歪んでいることが分かる。そのため、受信するタイミングは送信するタイミングから遅らせる必要がある。また、本システムのキャパシタンス法は計測装置の特性上、電気伝導率法ほど高速な計測ができない。つまり、計測に用いる媒質、計測に必要な時間分解能によってキャパシタンス WMS 法および電気伝導率 WMS 法を使い分ける必要がある。

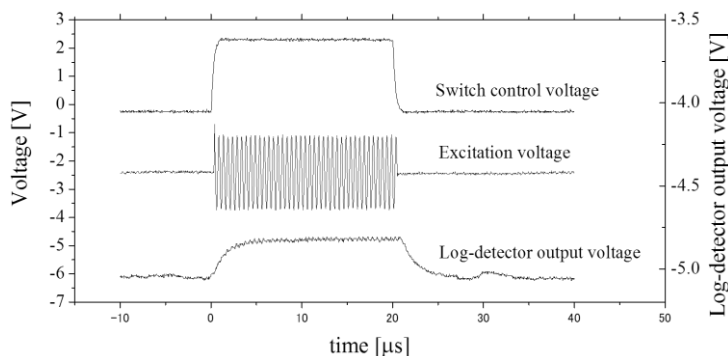


Fig.10 Measurement and control signals using capacitance method.

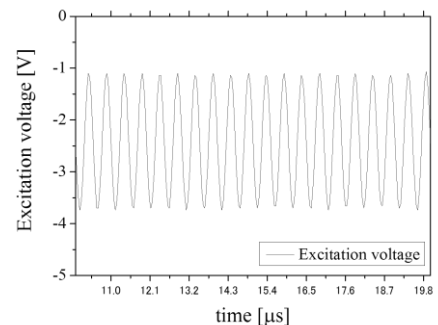


Fig.11 Detail of excitation voltage.

5. 結言

WMS を用いて管内沸騰流における多次元流動構造の計測を行うために、独自の計測システム構築し、画像処理計測との比較、および中性子ラジオグラフィ法との同時計測を行い、以下の結論を得た。

- (1) 複数のアナログ信号出力を用いて計測システムの改良を行い、最大サンプル周波数 40,000[slice/s], 最大計測点数 $16 \times 32 = 512$ 点での計測が可能となり、従来と比べ、高速な切り替えが可能となった。
- (2) 中性子ラジオグラフィとの比較から、ポイド率 0.2~0.5 付近の流動では従来の結果同様、ポイド率を過小評価した。また、WMS では分散液滴の計測ができないため、チャーン流領域以降では過大評価する傾向にある。なお、分散液滴については、キャパシタンス法により計測できる可能性がある。
- (3) キャパシタンス法を用いたワイヤーメッシュ計測システムを構築し、イオン交換水を媒質に用いて、送信および受信信号の確認を行い、システムの妥当を示した。

6. 今後の課題

電気伝導率計測では原理上、イオン交換水を媒質に用いた計測は困難であり、連続液相中でのポイド率計測に限られる。そのため、キャパシタンス法との併用によるポイド率及び液滴の同時計測の可能性に関して検討し、今後、計測制度について詳しく調べる予定である。

参考文献

- [1] H.-M. Prasser, A. Böttger, and J. Zschau, “A new electrode-mesh tomograph for gas-liquid flows”, *Flow Meas. Instrum.*, Vol.9(1998), 111-119
- [2] H. Pietruske, H.-M. Prasser, “Wire-mesh sensor for high-resolving two-phase flow studies at high pressures and temperatures”, *Flow Meas. Instrum.*, Vol.18(2007), 87-94
- [3] M.J. Da Silva, E. Schleicher and U. Hampel, “Capacitance wire-mesh sensor for fast measurement of phase fraction distributions”, *Meas. Sci. Technol.*, Vol.18(2007), 2245-2251
- [4] M.J. Da Silva, S. Thiele, L. Abdulkareem, B.J. Azzopardi, U. Hampel, “High-resolution gas-oil two-phase flow visualization with a capacitance wire-mesh sensor”, *Flow Meas. Instrum.*, Vol.21(2010), 191~197

Measurement of multi-dimensional flow structure for flow boiling in a tube

Yu Adachi , Daisuke Ito and Yasushi Saito

Adachi.yu.82c@st.kyoto-u.ac.jp

(P21) 鉛ビスマス二相乱流の詳細構造に関する研究

(京大院、三菱電機(株)¹, 京大炉², INSS³)

○有吉 玄, 浅井 勇吾¹, 伊藤 大介², 齊藤 泰司², 三島 嘉一郎³

1. 緒言

近年, 鉛ビスマス液体金属ターゲットを用いた加速器駆動システム (ADS : Accelerator-Driven System) に関する様々な研究が行われているが^{1,2,3}, ADS の開発においても通常の原子炉と同様に炉心熔融事故や蒸気発生器破断事故などに代表される過酷事象に対する安全対策および評価が極めて重要である. これらのシビアアクシデント時に形成される二相流は空気-水系に代表される一般的な気液二相流に対して, 気液密度比が一桁程度高い高密度比気液二相流となる. この場合, 従来導出されている通常の気液二相流に対するモデルを適用できる可能性は低く, 液体金属気液二相流に適用可能なモデルを導出する必要がある. しかしながら, 液体金属気液二相流の流動挙動に関する研究結果は現状では少なく, 今後さらに詳細なデータベースの構築が必要となる. 著者らはこれまでに中性子ラジオグラフィや4センサープローブを用いて液体金属二相流のボイド率や界面積濃度などのデータベースを構築し, 界面抗力などのモデル化を行ってきたが⁴, 二相流特性は相間における相互作用に強く依存するため, 液相の速度分布や乱流特性も詳しく調べる必要がある. そこで, 本研究では高密度比気液二相流に適用可能なモデルの導出を目的とし, 鉛ビスマス-窒素二相流の乱流特性を実験的に詳細に検討するとともに, 定常一次元二流体モデルとの比較検討を行った.

2. 電磁流速計による液体金属二相流の計測

2.1 電磁流速計の計測原理および詳細構造

導電性流体が磁場を横切って運動する時, 流体中にはファラデーの法則により誘導起電力が生じる. このファラデーの法則を計測原理として永久磁石を用いた小型電磁流速計を作製した. Fig.1 は電磁流速計の内部構造および外観を詳細に示したものである. 図に示すようにサマリウムコバルト磁石 (SmCo) の両端に電極を取り付け, その外側をステンレス管で被覆した.^{5,6}

Table 1 に SmCo 磁石の物理的特性を示した. SmCo 磁石は高い磁束密度と保磁力を有し, かつキュリー一点が高いことが特徴である. 鉛ビスマスを用いた実験では 200°C以上の温度領域で計測を行うが, SmCo 磁石はこの温度領域において十分その物理的特性を維持すると考えられる.

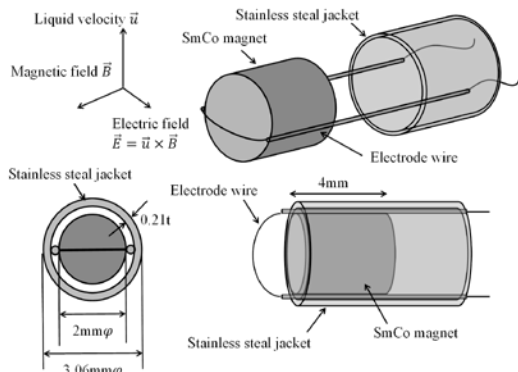


Fig.1 Detail of electro-magnetic probe.

Table 1 Physical properties of SmCo magnet.

Residual magnetism	0.3 T
Coercive force	756-796 kA/m
Product (BH) maxium	207-220 kJ/m ³
Curie point	800 °C

2.2 電磁流速計校正実験

作製した電磁流速計を計測に用いるためには, あらかじめ起電力特性を明らかにしておく必要がある. 電磁流速計の校正は Fig.2 に示す校正用回転型試験装置を用いて行った. この回転型試験装置は回転円

筒容器，加熱ヒーターおよび駆動機構から成る．加熱した円筒容器に鉛ビスマスを満たし，回転軸から13cmの位置に電磁流速計を挿入した．容器を回転させたとき，容器内の鉛ビスマスが剛体回転すると仮定し，鉛ビスマスの接線方向速度 u_{calib} を変化させて誘導起電力 V_{calib} を計測した．また，作製した電磁流速計は個々に特性が異なるため，円筒容器を回転させる前にオフセット電圧 V_{offset} を計測しておく必要がある．Fig.3は校正実験の一例を示しており，この校正結果から式(1)に示す比例定数 k が算出できる．ここで，比例定数 k は電極間距離や磁石の位置，また，その磁束密度や導電性流体の透磁率に依存する値になるが，この比例定数 k と二相流計測時における誘導起電力 $V - V_{offset}$ から液相速度 u を評価することができる．

$$\frac{u_{calib}}{(V_{calib} - V_{offset})} = k \tag{1}$$

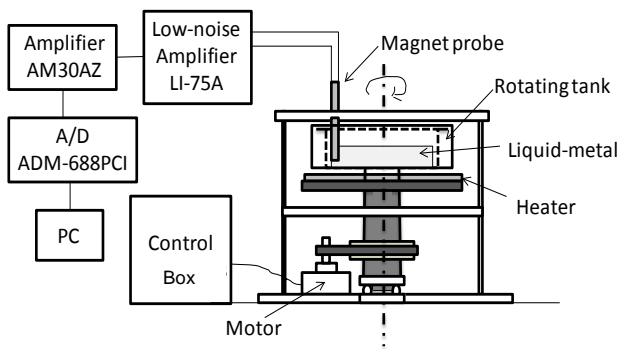


Fig.2 Schematic of calibration setup.

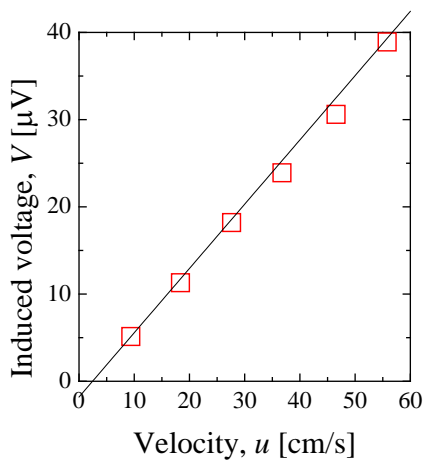
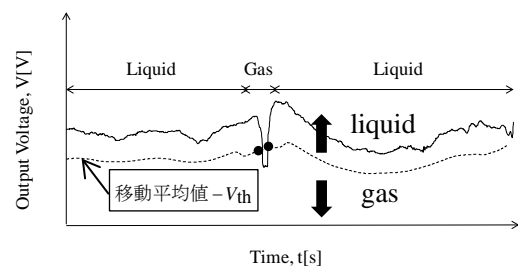
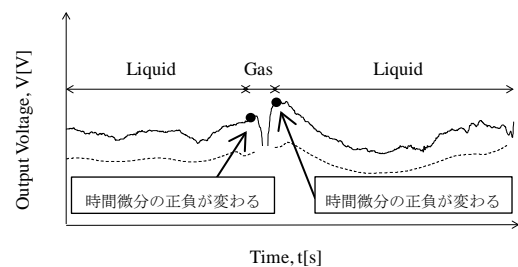


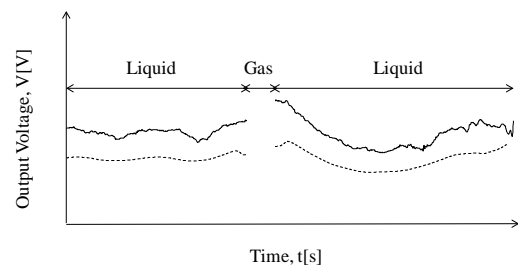
Fig.3 Calibration results of magnet probe.



(a) Original signal



(b) Extracted signal



(c) Final extracted signal

Fig.4 Signal processing procedure.

2.3 二相流計測における電磁流速計の信号処理

電磁流速計によって計測される二相流の計測信号には気相と液相の情報が混在している。したがって、液相速度の算出には電圧信号に含まれる気相および液相の信号を分離し、液相のみの電圧信号を抽出する必要がある。⁶⁾ Fig.4 は電磁流速計から得られる信号波形の一例であり、信号処理手順である。

信号処理手順

①一般的には一定の閾値を設定して、信号波形を分離することが多いが、本計測では、液相速度が大きく変動するため、一定の閾値を用いて正確な信号処理を行うことが難しかった。そこで、得られた信号の移動平均値を算出し、適当な電圧値 v_{th} を引いた値を閾値とし Fig.4 (a) のように気相と液相の信号を分離した。

②しかしながら、①の処理では、気泡通過前後に発生する急激な電圧変化を取り除くことはできない。したがって、Fig.4(b) のように電圧信号の時間微分の符号が変化する点を気液の境界であるとし、最終的な気液の信号の分離を行った。

以上の信号処理により、Fig.4(c) に示すように液相信号のみを抽出し、液相の時間平均流速を算出した。

3. 実験装置および実験方法

Fig.5 に鉛ビスマス二相流ループ全体の概略図および試験部の詳細図を示す。実験装置は気液混合部、試験部、気液セパレータ、ダウンカマ、電磁ポンプ、ドレンタンクおよびキャリブレーションタンクにより構成されている。試験部は、内径 50mm、長さ 2m のステンレス円管を使用しており、高さ方向 3 箇所 ($z/D=3.2, 17.6, 32.4$) に小型電磁流速計を設置した。作動流体には、鉛ビスマス (Pb:44.5wt%, Bi:55.5wt%) と高純度窒素ガスを用いた。気相流量はマスフローコントローラを用いて測定し、液体金属の流量は電磁流量計を用いて計測した。出口圧力は大気圧とし、実験は液相流速を $j_f=10, 20\text{cm/s}$ 、気相流速を $j_g=5.0, 10.0, 15.0\text{cm/s}$ に変化させて行った。また、高さ方向 3 箇所に設置した電磁流速計を用いて鉛直方向速度変動の半径方向分布を計測した。また、Fig.3 に示したように、本実験で用いた電磁流速計で得られる誘導起電力は数十 μV 程度の微小電圧であるため、低雑音プリアンプおよび直流アンプで増幅した。サンプリング周波数は 10kHz とし、計測時間は 60 秒間、液温は 200°C とした。

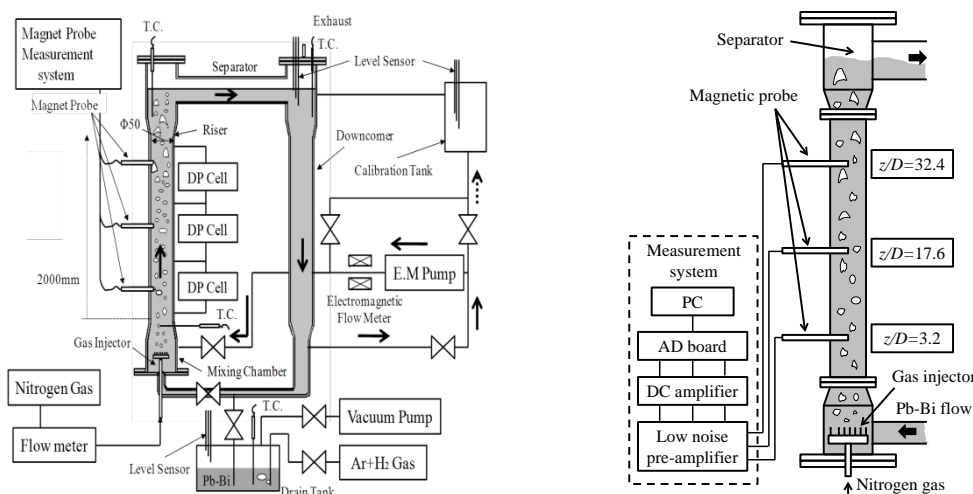


Fig.5 Schematic of experimental apparatus (left) and detail of test section (right).

4. 二相流解析モデル

4.1 定常一次元二流体モデル

定常一次元二流体モデルを仮定した計算方法について説明する。⁷⁾ 支配方程式は質量保存式と運動方程式であり、式(2)(3)は液相および気相に対する質量保存則である。

$$\rho_l u_l (1 - \alpha) A = \dot{m}_l \quad (2)$$

$$\rho_g u_g \alpha A = \dot{m}_g \quad (3)$$

ここで、 ρ , u , \dot{m} はそれぞれ密度、流速、および質量速度を表し、添え字の f , g は液相と気相を示す。 α および A は断面平均されたボイド率と管断面積を表している。また、式(4)は二相流の運動量保存則である。

$$\alpha \rho_g u_g \frac{du_g}{dz} + (1 - \alpha) \rho_f u_f \frac{du_f}{dz} = -\frac{dP}{dz} - \{\alpha \rho_g + (1 - \alpha) \rho_f\} g - \Phi_{lo}^2 \left(\frac{dP}{dz} \right)_{frio} \quad (4)$$

ここで、 z は高さ方向の距離、 g は重力加速度、 P は圧力を表している。右辺の最終項は管壁面に連続した液相のみの流れが存在すると仮定した場合の壁面摩擦を表しており、 Φ_{lo} は二相増倍係数を表す。さらに、式(5)は単一気泡を考えた場合の運動量保存則を示している。

$$\rho_g u_g \frac{du_g}{dz} = -\frac{dP}{dz} - \rho_g g - \frac{F_D}{V_b} - \frac{F_{VM}}{V_b} \quad (5)$$

ここで、 V_b は気泡の体積、 F_D は相間摩擦力、 F_{VM} は仮想質量力を表している。このモデルでは相間摩擦力 F_D は空気-水系に対して導出された式を用いており、気泡径分布および気泡の合体や分裂は考慮していない。したがって、以上の式は、ある高さにおける気泡径を与えれば、高さ方向に積分して流れ方向のボイド率分布および圧力分布を算出する事が出来る。

5. 実験結果および数値計算結果と考察

5.1 液相速度分布

Fig.6およびFig.7に電磁流速計を用いて計測した半径方向液相速度分布および4センサープローブを用いて過去に計測した半径方向ボイド率分布の一例を示す。まず、Fig.6に示す液相速度分布に関して、図中に示すように高さ方向への流れの発達に伴って液相速度が増大することが分かる。一方、Fig.7に示すボイド率分布は管中心にピークを持つ形状を示しており、高さ方向への流れの発達に伴いボイド率が増加することが分かる。このボイド率の増加により液相速度の増大が生じると考えられる。

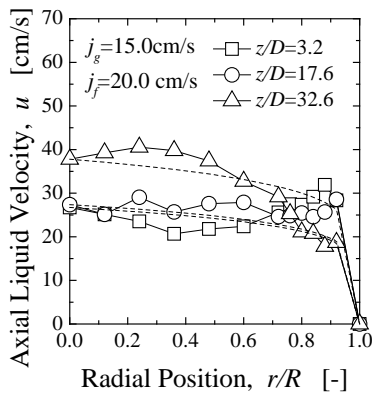


Fig.6 Effect of z/D on liquid velocity
for $j_g=15\text{cm/s}$, $j_f=20\text{cm/s}$

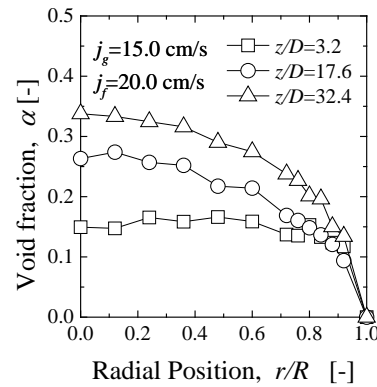


Fig.7 Effect of z/D on Void fraction
for $j_g=15\text{cm/s}$, $j_f=20\text{cm/s}$

5.2 定常一次元二流体モデルを用いた二相流解析

Fig.8 中の実線は、4章において紹介した定常一次元二流体モデルを用いた数値計算結果であり、ボイド率の流れ方向分布を示している。また、図中のプロットはFig.7に示した4センサープローブを用い

て計測したボイド率の断面平均値である。この図から $z/D=3.2, 17.6, 32.4$ における断面平均ボイド率に対して数値計算が過大評価していることが分かる。したがって、このモデルは鉛ビスマス-窒素二相流流動特性を表現できておらず、モデルの修正が必要であることが分かる。

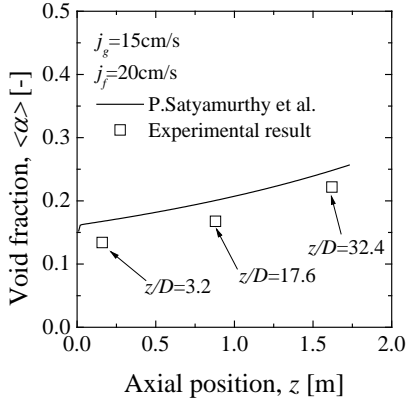


Fig.8 Void fraction development along flow direction

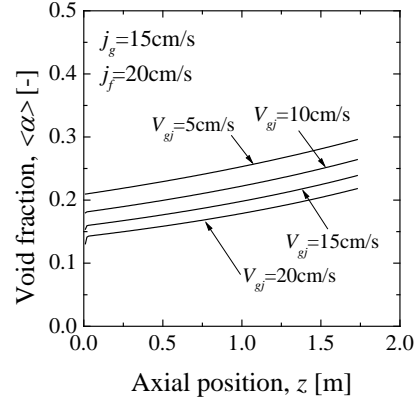


Fig.9 Effect of V_{gj} on void fraction development

静止液中を気泡投影面積 A_b の単一気泡が終端速度 $u_{g\infty}$ で上昇する場合において、浮力と抗力のつり合いから界面抗力係数 C_D は式(6)によって表現される。さらに、式(7)に示す単一気泡の終端速度とドリフト速度 V_{gj} の関係から界面抗力係数とドリフト速度の関係は式(8)で表される。

$$C_D = \frac{2(\rho_f - \rho_g)g V_b}{\rho_f u_{g\infty} |u_{g\infty}| A_b} \quad (6)$$

$$u_{g\infty} = \frac{V_{gj}}{(1-\alpha)^k} \quad (7)$$

$$C_D = \frac{2(\rho_f - \rho_g)g V_b}{\rho_f V_{gj} |V_{gj}| A_b} (1-\alpha)^{2k} \quad (8)$$

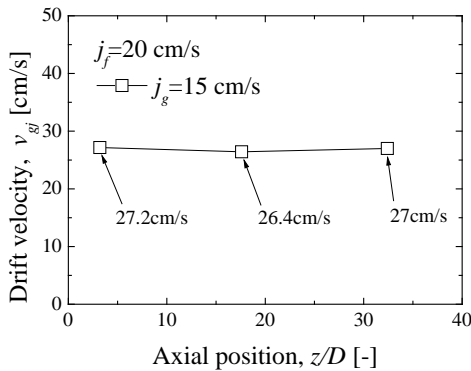


Fig.10 Development of drift velocity along flow direction

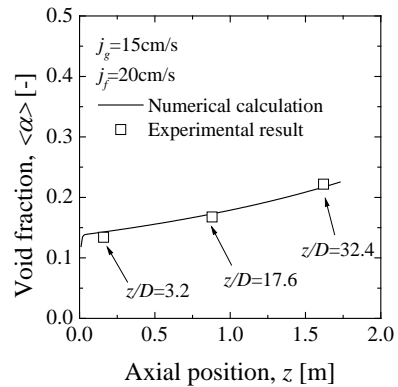


Fig.11 Void fraction development along flow direction for $V_{gj}=27\text{cm/s}$

そこで、式(5)右辺第3項の界面抗力に含まれるドリフト速度を変化させ、計算結果に及ぼす影響を調べた。Fig.9はドリフト速度を変化させた場合における計算結果の変化を示している。Fig.9より、ドリフト速度の増加に伴い、ボイド率が減少していることが分かる。したがって、数値計算の予測精度を向上させるためにはドリフト速度を正確に与える必要がある。

Fig.10は実験により得られたドリフト速度の流れ方向分布である。図中に示す3箇所のドリフト速度の平均値を数値計算に用いた場合、Fig.11に示すように計算結果によるボイド率の過大評価は減少し流れ方向への発達を比較的再現できていることが分かる。しかしながら、このモデルは円形気泡を仮定しており気泡の合体や分裂を考慮していないためこれらの情報も考慮する必要があると考えられる。

6 結論

小型電磁流速計を用いた鉛ビスマス-窒素二相流の液相速度を計測し、定常一次元二流体モデルを用いた数値計算を行った結果、以下の結論を得た。

- ① 液相速度分布は、流れの発達に伴い増大する。これは流れの発達に伴いボイド率が増大するためと考えられる。
- ② 定常一次元二流体モデルを用いた二相流解析において、数値計算結果はボイド率を過大評価しており実験結果と一致しないため鉛ビスマス-窒素二相流の流れ方向への発達を再現できていない。しかし、界面抗力の算出において、ドリフト速度の計測結果を考慮すれば数値計算の予測精度を改善できることを示した。

参考文献

- 1) J. Zuo et al., “Research on enhancement of natural circulation capability in lead-bismuth alloy cooled reactor by using gas-lift pump”, Nuclear Engineering and Design, 263 (2013) 1-9.
- 2) A. Abanades, and A.Pena, “Steady-state natural circulation analysis with computational fluid dynamic codes of a liquid metal-cooled accelerator driven system”, Nuclear Engineering and Design, 239 (2009) 418-424.
- 3) G.Coccoluto et al., “Heavy liquid metal natural circulation in a one-dimensional loop”, Nuclear Engineering and Design, 241 (2011) 1301-1309.
- 4) Y. Saito et al., “Two-phase flow characteristics in a liquid-metal two-phase flow”, Proc. 8th International Conference on Multiphase Flow, (2013)
- 5) R. Ricou and C. Vives, “Local velocity and mass transfer measurements in molten metals using an incorporated magnet probe”, Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (10) (1982), 1579-1588.
- 6) M. Iguchi, H. Tokunaga, and H. Tatemichi, “Bubble and liquid flow characteristics in a wood’s metal bath stirred by bottom helium gas injection”, Metallurgical and Materials Transactions B, 28B (1997).
- 7) P. Satyamurthy et al., “Two-fluid model studies for high density two-phase liquid metal vertical flows”, Int. J. of Multiphase Flow, 24 (1998) 721-737.

Turbulent flow structure in a lead-bismuth two-phase flow

Gen Ariyoshi, Yugo Asai, Daisuke Ito, Yasushi Saito, Kaichiro Mishima
ariyoshi.gen.46n@st.kyoto-u.ac.jp

(P22) 中性子共鳴スピネコー分光器の位相補正のための 共鳴スピフリップパーについてのシミュレーション

(京大工、京大炉¹) ○小田達郎、日野正裕¹、川端祐司¹

1. 研究の背景と目的

中性子スピネコー法は、試料で起こる中性子のエネルギー変化を、中性子のスピン固有状態間の位相差を利用して測定する非弾性散乱法の一つである。Mezei によって提案されたスピネコー法では、スピン偏極した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、偏極アナライザーにより片方の偏極スピネコー中性子のみ計数し、偏極度の変化を観測する。試料で中性子のエネルギーが変化しなければ、スピンの歳差角（位相）の変化は試料前後で等しくなり、最終的に観測される偏極度は最初の偏極度に復元される。非弾性散乱により中性子のエネルギーが変化した場合、試料の前後で蓄積される位相変化が異なるため、偏極度は減少する。この偏極度の減少割合から中性子のエネルギー変化を測定できる¹⁾。

スピンの位相差を蓄積する歳差場として、2つの共鳴スピフリップパー (RSF; Resonance Spin Flipper) とその間の無磁場空間を用いるタイプの方法を中性子共鳴スピネコー法 (NRSE; Neutron Resonance Spin Echo) という^{2,3)}。我々は、KEK と京都大学の連携の下、茨城県東海村の J-PARC MLF BL06 に NRSE と MIEZE という2種類の共鳴スピネコー装置を建設している⁴⁾。共鳴スピネコー装置においては、歳差場は偏極を保つための磁場がかかっているため、フライトパス上の磁場の不均一性への耐性は従来の Mezei 型より優れていると考えられる。しかし、NRSE では Mezei 型のようにビーム発散に伴う位相変化を磁場で効果的に補正する Fresnel コイルなどのデバイスを適用することが難しいため、分解能を向上させるためには、ビームの経路を精度よく定める必要がある。NRSE に対する位相補正の手段としては、位相差を蓄積する RSF 間に回転楕円形の中性子スーパーミラーを配置して、1回反射させることでビームの経路差をなくすという方法が提案され、その有効性について検討されている^{5,6)}。この場合 RSF では広い発散角を持ったビームを受け入れる必要があるため、RSF の静磁場の不均一性による位相変化がスピネコーシグナルのコントラストを下げってしまう可能性がある。

共鳴スピフリップパーは、スピンの向きを変化させる装置であり、静磁場とそれに垂直な振動磁場で構成される。静磁場の強さ B 、振動磁場の角振動数 ω_s とした場合共鳴条件は、

$$\hbar\omega_s = 2\mu_n B \quad (1)$$

と表される。ここで、 μ_n は中性子の磁気モーメントの大きさ、 \hbar はディラック定数である。図 1 に示されるような駆動振動数 ω_s 、RSF の構成が $\pi/2 - \text{RSF1}(\pi) - \text{RSF2}(\pi) - \pi - \text{RSF3}(\pi) - \text{RSF4}(\pi) - \pi/2$ である NRSE の Fourier タイム（時間で表されるエネルギー分解能の指標）は、

$$\tau = \frac{\hbar(2\omega_s)L}{m_n v^3} = \frac{m_n^2(2\omega_s)L}{2\pi\hbar^2} \lambda^3 \quad (2)$$

で与えられ、実効振動数 $2\omega_s$ 、RSF 間距離 L 、波長の 3 乗に比例する。分解能向上のために実効振動数を上げると、共鳴条件を満たすために静磁場も強くする必要がある。双極電磁石は、比較的低い消費電力で、特

別な冷却機構なしに強い磁場を作ることができる。また、中性子ビームを遮るものがないので、長波長中性子を利用するには強度の減衰が少ないという利点がある。ただし、磁極から吹き出す磁場の広がりが大きいため、大きな発散角を持ったビームを受け入れる際には余計な位相がつく要因となる可能性がある。そこで、異なる中性子の飛行経路に対する位相差を計算し、現状の電磁石の磁場分布が受け入れ可能な発散角を推定することを目的として、RSFの双極電磁石の3次元磁場分布を測定し、スピン歳差のシミュレーションを行った。

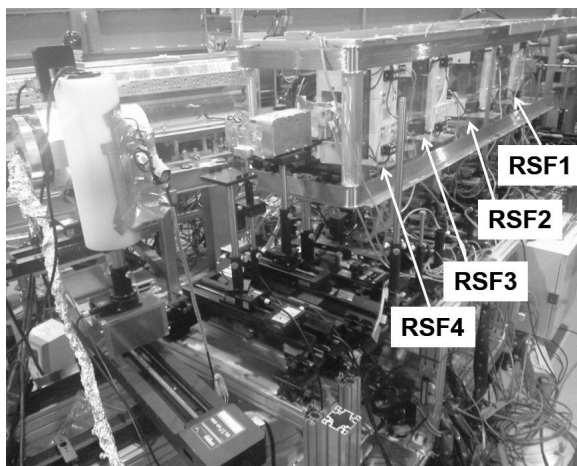


図1 JRR-3 MINE に設置された共鳴スピネコー (NRSE) 装置

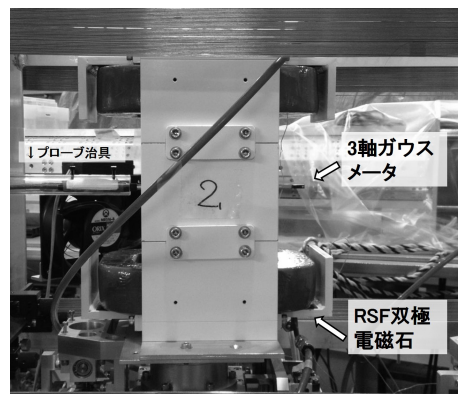


図2 RSF 用双極電磁石の3次元磁場測定の様子

2. 磁場測定

磁場測定は、東京大学物性研究所が所有する LakeShore 社製 3 軸ガウスメータ (460 型) を用いて行った。プローブには 3 枚のホール素子がそれぞれ垂直な方向に貼ってあるもので、これを自動モータに固定して x, y, z 方向にスキャンすることで 3 次元の磁場分布を測定した (3 枚のホール素子は厳密には同じ位置にないが、今回示したデータではその位置のずれは無視した)。測定は、JAEA 研究用原子炉 3 号炉 (JRR-3) の実験ポート MINE に置いてある RSF 用双極電磁石のうち一つに対して行った。RSF の双極電磁石と磁場測定の様子を図 2 に示す。 x, y, z スキャンによって得られたメッシュ点 (x, y, z) それぞれに対して磁場データ $\mathbf{B}(x, y, z) = (B_x(x, y, z), B_y(x, y, z), B_z(x, y, z))$ が得られる。今回は磁場分布の全体を広く見るため、スキャンの間隔はそれぞれ 5 mm として行った。磁場の測定結果をある断面で見たいくつかの例を図 3 に示す。

3. スピン位相計算シミュレーション

中性子の任意のスピン状態 $|\psi\rangle$ は、アップおよびダウンスピン中性子の固有状態を $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 、 α, β を複素数として、

$$|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (3)$$

と表される。全体にかかる位相因子は無視されるので、これは 2 つの実数パラメータ θ, ϕ ($0 \leq \theta < \pi, -\pi \leq \phi < \pi$) を用いて、次のように書ける。

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |\downarrow\rangle \quad (4)$$

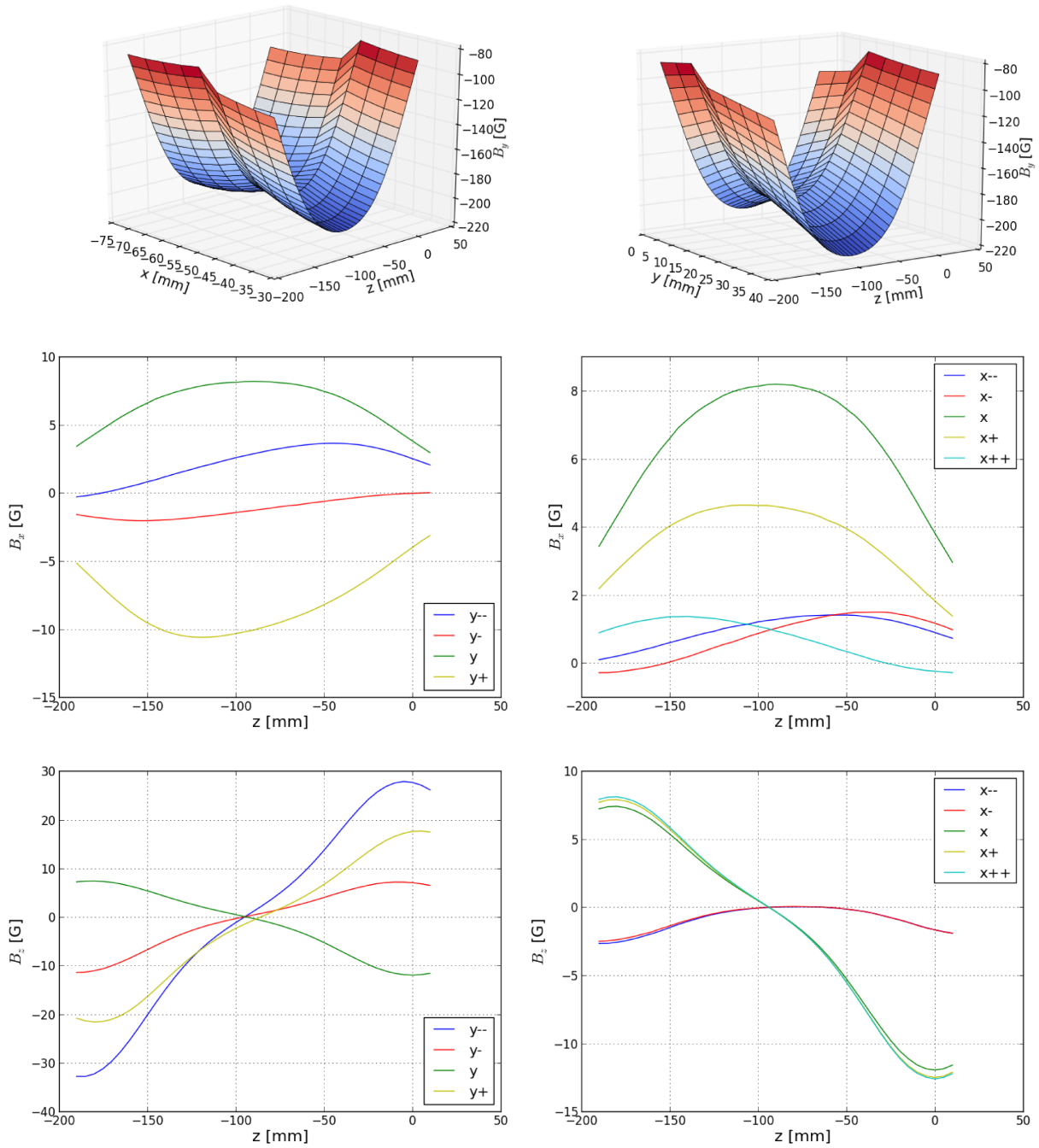


図3 磁場測定の結果. 上段: 量子化軸方向の静磁場 B_y (高さ y は電磁石の中心で固定したときのデータ). 中段: ビーム進行方向に垂直な向きの磁場 B_x . 下段: ビーム進行方向の磁場 B_z

各方向のスピン期待値は、パウリ演算子 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ によって次のように計算される。

$$s_x = \langle \psi | \hat{\sigma}_x | \psi \rangle = 2\text{Re}[\bar{\alpha}\beta], \quad s_y = \langle \psi | \hat{\sigma}_y | \psi \rangle = 2\text{Im}[\alpha\bar{\beta}], \quad s_z = \langle \psi | \hat{\sigma}_z | \psi \rangle = |\alpha|^2 - |\beta|^2 \quad (5)$$

そこでスピンの「向き」を表すベクトルとして $\mathbf{S} = (s_x, s_y, s_z)$ と定義すると、

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6)$$

であり、 $|\mathbf{S}| = 1$ である。磁場中での \mathbf{S} の時間発展は、Bloch 方程式

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \gamma_n \mathbf{S} \times \mathbf{B} \quad (7)$$

に従う。ここで γ_n は中性子の磁気回転比 ($1.832472 \times 10^8 \text{ [T}^{-1}\text{s}^{-1}]$) である。式 (7) から、スピンの向きに垂直な磁場がかかった場合、スピンの向きは磁場の方向を軸として回転することがわかる。 $\pi/2$ フリッパーによって当初の偏極方向と垂直な方向に回転させられたスピン (\uparrow, \downarrow スピンが等確率で重ねあわされた状態) に生じる位相変化は、中性子の速さ v 、飛行経路に対する磁場積分 $\int |\mathbf{B}| d\mathbf{l}$ を用いて、次のように表される。

$$\delta\phi = \frac{\gamma_n}{v} \int_{\text{path}} |\mathbf{B}| d\mathbf{l}. \quad (8)$$

位相シミュレーションでは、時間ステップ毎の中性子の位置に近接するメッシュ点から線形内挿補間した磁場を用いて、スピンベクトル \mathbf{S} の時間発展と累積位相変化 $\delta\phi$ を計算した。

3次元の空間メッシュにおける補間の方法は以下の通りである。ある時刻に粒子が磁場が定義された領域内の位置 (x, y, z) にいた場合、

$$x_0 \leq x \leq x_1, \quad y_0 \leq y \leq y_1, \quad z_0 \leq z \leq z_1 \quad (9)$$

なる、メッシュ中の区間 $[x_0, x_1], [y_0, y_1], [z_0, z_1]$ が定まる (図 4)。端点からの距離の比を

$$r_0^x = \frac{x - x_0}{x_1 - x_0}, \quad r_1^x = 1 - r_0^x \quad (10)$$

とする。y, z 方向にも同様に $r_0^y, r_1^y, r_0^z, r_1^z$ を定めると、粒子位置に近接する 8 個のメッシュ点のデータを使って線形補間した磁場の値は、

$$B_v(x, y, z) = \sum_{(i,j,k)} r_{1-i}^x r_{1-j}^y r_{1-k}^z B_v(x_i, y_j, z_k) \quad (11)$$

で与えられる。ただし $v = x, y, z$ 、和は $i \in \{0, 1\}, j \in \{0, 1\}, k \in \{0, 1\}$ にわたる和をとる。

4. 検討と今後の方針

人為的に生成した一様な磁場分布についてスピンベクトルの動きと累積位相変化を計算することはできたが、測定磁場データ $\mathbf{B}(x, y, z)$ を用い、内挿補間して、計算した結果は所々不連続な点が見られるものであった。これは、今回計算に用いた磁場データのスキヤンの間隔広いこととプローブのスキヤン方向と双極電磁石の設置軸の平行性が十分でなかったことが原因と考えられる。今後は実際にビームが通る領域の磁場を細かくスキヤンし、プローブの位置の補正等も行ってより正確な磁場分布測定を行い、NRSE の位相補正体系のシミュレーションにつなげていきたいと考えている。

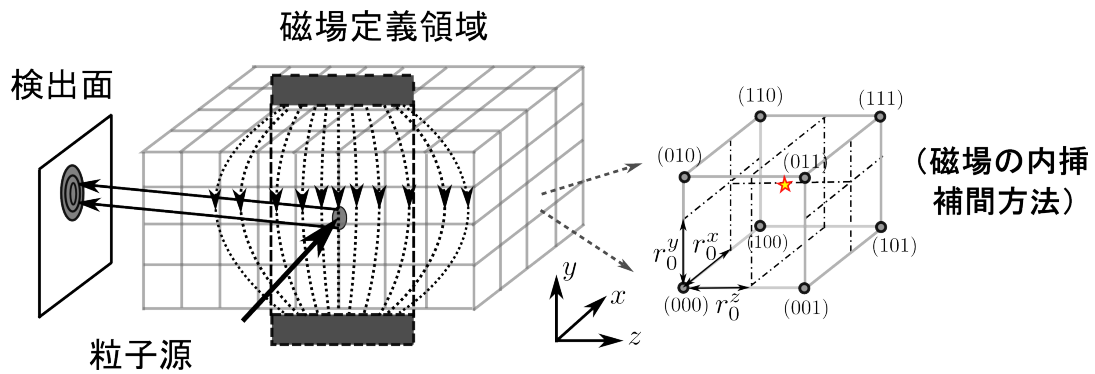


図4 シミュレーション体系の概略図と磁場内挿補間の方法

参考文献

- 1) F. Mezei, et al., “Neutron spin echo spectroscopy (Lecture Notes in Physics Vol.601)”, Springer (2003)
- 2) R. Gähler, et al., “A high resolution neutron spectrometer for quasielastic scattering on the basis of spin-echo and magnetic resonance”, Zeitschrift für Physik B **65** (1987) 269
- 3) R. Gähler, et al., “Neutron resonance spin echo – a new tool for high resolution spectroscopy”, Physica B **180** (1992) 899
- 4) M. Hino, et al., “Current status of BL06 beam line for VIN ROSE at J-PARC/MLF”, Physics Procedia **42** (2013) 136-141
- 5) M. Kitaguchi, et al., “High resolution NRSE spectrometer with 2D-focusing supermirrors”, Physica B **406** (2011) 2470
- 6) T. Oda, et al., “Numerical simulation of a beam divergence correction for NRSE spectrometer using polygonal 2D-focusing supermirrors”, Physics Procedia **42** (2013) 121-124

Numerical simulation on spin phase in resonance spin flipper of neutron resonance spin echo instrument
 Tatsuro Oda, Masahiro Hino and Yuji Kawabata
 t_oda@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P23) Na-P-S 系固体電解質におけるイオン伝導空間解析

(京大院工、京大原子炉¹) ○中島広志、小野寺陽平¹、森一広¹、福永俊晴¹

1. はじめに

近年の科学技術の発展によって、携帯電話、電気自動車や定置用電源など、電力需要形態の多様化が進んでいる。この多様化に伴い、現在の二次電池には、低コスト、安全性や大容量化など、様々な性能が求められている。そのため、従来型のリチウムイオン二次電池だけでは、これらの性能を十分に満たすことが難しくなっている。こうした問題を解決するため、リチウムに代わるイオン伝導体をもつ二次電池の開発が進められている。その一つが、ナトリウムイオン二次電池であり、代表的なものとして、NAS 電池がある。NAS 電池は、電解質材料に β -アルミナが使われており、電気伝導性を高めるために、高温で使われていて、安全性に課題がある。そこで、現在では、室温での作動を可能とする、電気伝導性の良好な、固体の電解質材料の研究が進められている。中でも、Na-P-S 系固体電解質材料において、 Na_3PS_4 ガラス試料を熱処理して精製される準安定結晶相が室温において、 $2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ という、良好な電気伝導度を示すことが報告されている¹⁾。

本研究では、次世代の二次電池開発の指針を示すために、Na-P-S 系固体電解質材料のガラス相ならびに結晶相におけるイオン伝導機構の解明することを目的とする。本報告では、 $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ において、 $x = 50 \sim 70$ のガラスに着目し、Na 濃度の上昇に伴うガラスの構造変化とイオン伝導性との関係について議論する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

高純度 Ar ガス雰囲気下でのメカニカルアロイング(MA:Mechanical Alloying)法によって、 $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x = 50, 60, 67, 70$)を作製した。初めに、P 粉末(三津和化学薬品(株)製、純度 99.9999%)および S 粉末((株)高純度化学研究所製、99.99%)をモル比 2 : 5 で混合したものを 20 個のジルコニアボール($\phi 10 \text{ mm}$)と共にジルコニア容器(80 cc)に入れて、300rpm で 150 時間 MA 処理を行った。その後、得られた P_2S_5 に Na_2S ((株)高純度化学研究所製、99.99%)を混合し、240rpm で 50 時間 MA 処理を行うことで $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス試料を作製した。

2.2 電気伝導度測定

電気伝導度測定を行うため、試料をペレット状に成形した後に、両面に銀ペーストを塗り、電極とした。試料を Ar ガスで満たした密封セルに封入し、四端子法で交流インピーダンス測定を行った。測定には、電気化学測定装置 AUTOLAB (ECO CHEMIE 社)を使用し、20mHz から 1MHz の範囲で交流電圧(50mV)を印加し、温度変化させながら測定した。

2.3 高エネルギーX線回折実験

ガラスの構造を調べるために、大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインに設置されている非晶質物質用二軸回折計を用いて、高エネルギーX線回折実験を行った。得られた回折データから構造因子 $S(Q)$ を求め、式(1)を用いて、 $S(Q)$ をフーリエ変換することで二体分布関数 $g(r)$ を求めた。さらに、式(2)を用いて、動径分布関数 $RDF(r)$ を求めた。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (1)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (2)$$

ここで、 ρ_0 は原子数密度である。

さらに、ガラスの3次元構造情報を得るために、逆モンテカルロ(RMC:Reverse Monte Carlo)モデリングを行った。本研究では、既存のソフトウェア RMC++ を使用した²⁾。

3. 結果および考察

3.1 電気伝導度および活性化エネルギーの組成依存性

$(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの室温(27°C)における電気伝導度 σ_{RT} および活性化エネルギー E_a の Na_2S モル濃度依存性を図1に示す。 Na_2S 濃度が増加するにつれて、 σ_{RT} が指数関数的に上昇し、 E_a は減少していくことが確認できた。 σ_{RT} が指数関数的に上昇した要因は、キャリア濃度の増加の他に、ガラス構造の変化が考えられる。このことは、活性化エネルギーの減少からも示唆される。この構造の変化を調べるために、まず始めにガラスの各組成での局所構造を理解したうえで、イオン伝導空間の解析を行った。

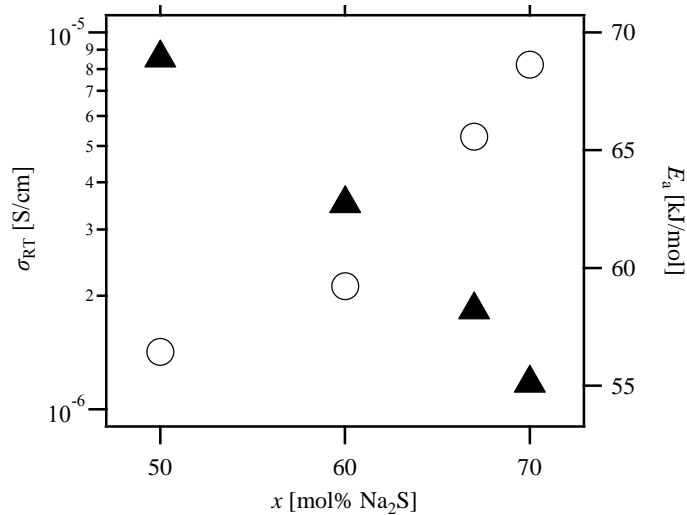


図1. $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの室温での電気伝導度および活性化エネルギー。
(○および▲はそれぞれ σ_{RT} 、 E_a を示している。)

3.2 $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの局所構造

$(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの動径分布関数 $RDF(r)$ を図2に示す。P-S 相関に帰属する第一ピークから P 原子周りの S 原子の平均の配位数 $N_{\text{P-S}}$ を計算した結果、各組成において、P 原子周りの S 原子の配位数

N_{P-S} が 4、つまり PS_4 四面体を形成していることがわかった。

次に、高エネルギーX線回折実験から得られた構造因子 $S(Q)$ をもとに RMC モデリングを行った。RMC モデリングの際には、S 原子を非架橋 S(NBS:Non-Bridging Sulfur)と PS_4 四面体同士を繋ぐ架橋 S(BS:Bridging Sulfur)に分けて、本系を Na、P、NBS、BS から成る 4 元系として考えた³⁾。表 1 に RMC モデリングに用いた、各原子の個数と RMC 空間のサイズを示す。また、 $RDF(r)$ の解析結果に基づき、以下の 4 つの束縛条件を与えた。

- (1) BS 原子周りの P 原子の配位数 : $N_{BS-P} = 2$
- (2) NBS 原子周りの P 原子の配位数 : $N_{NBS-P} = 1$
- (3) PS_4 四面体を形成することから、 $N_{P-BS} + N_{P-NBS} = 4$
- (4) 各原子間の最近接距離

RMC モデリングの結果、図 3 に示すように構造因子 $S(Q)$ の実験値と計算値が良好に一致した。図 4 に RMC モデリングの結果をもとに描いた $(Na_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元構造を示す。得られた 3 次元構造中の Na イオン周りの S 原子の配位数を計算した結果、Na イオン濃度の上昇に伴い、Na イオン周りの S 原子の配位数は 4 が支配的となっていくことが分かった(図 5)。

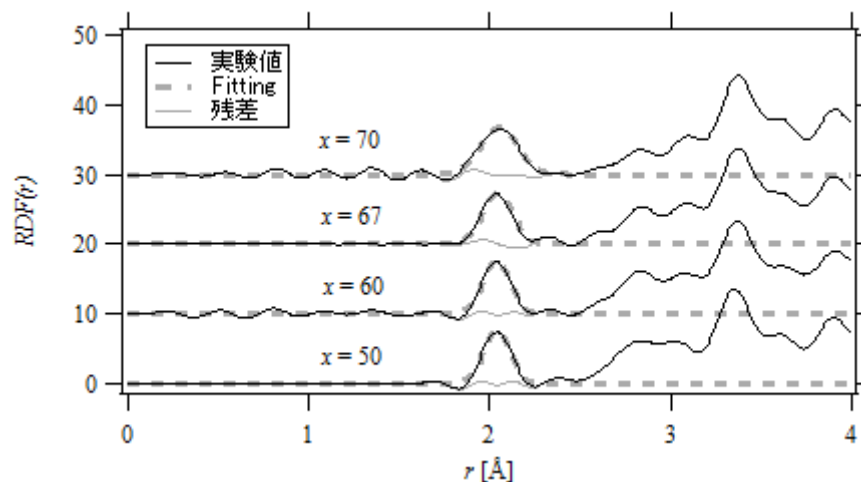


図 2. $(Na_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラスの動径分布関数 $RDF(r)$ 。

表 1. $(Na_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラスの RMC モデリングに用いた条件。

試料の組成	原子の個数					計	RMC 空間のサイズ[Å ³]
	Na	P	NBS	BS			
x							
50	1000	1000	2000	1000	5000	49.94×49.94×49.94	
60	1302	868	2170	651	4991	48.94×48.94×48.94	
67	1536	768	2304	384	4992	48.88×48.88×48.88	
70	1666	714	2380	238	4998	48.72×48.72×48.72	

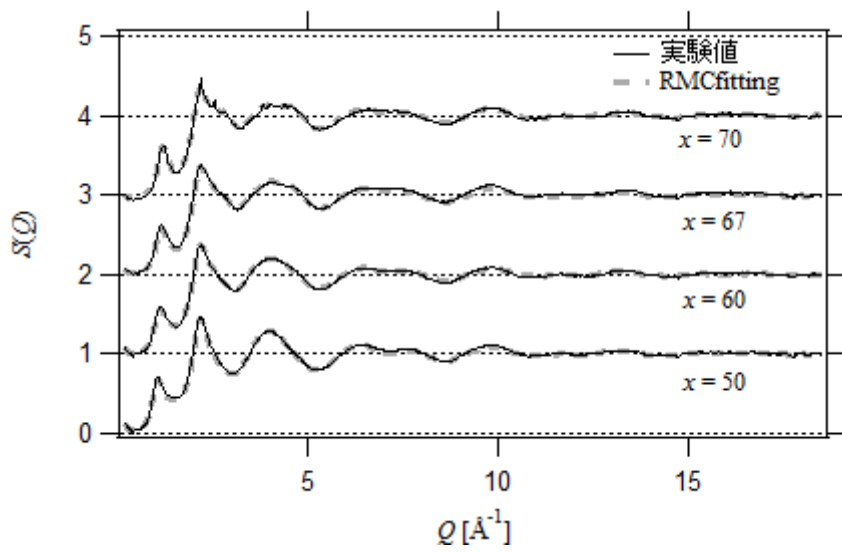


図3. X線回折実験によって得られた構造因子 $S(Q)$ と RMC モデリングにより得られた $S(Q)$ 。

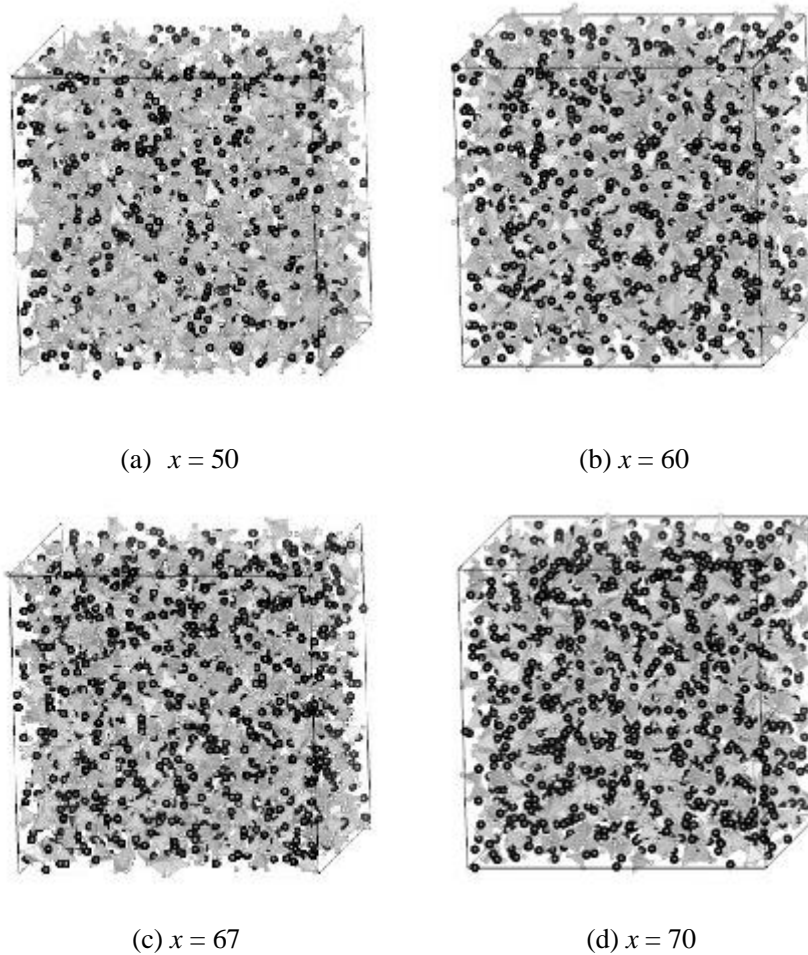


図4. RMC モデリングによって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元構造。

(および はそれぞれ PS_4 四面体、Na イオンを表す。)

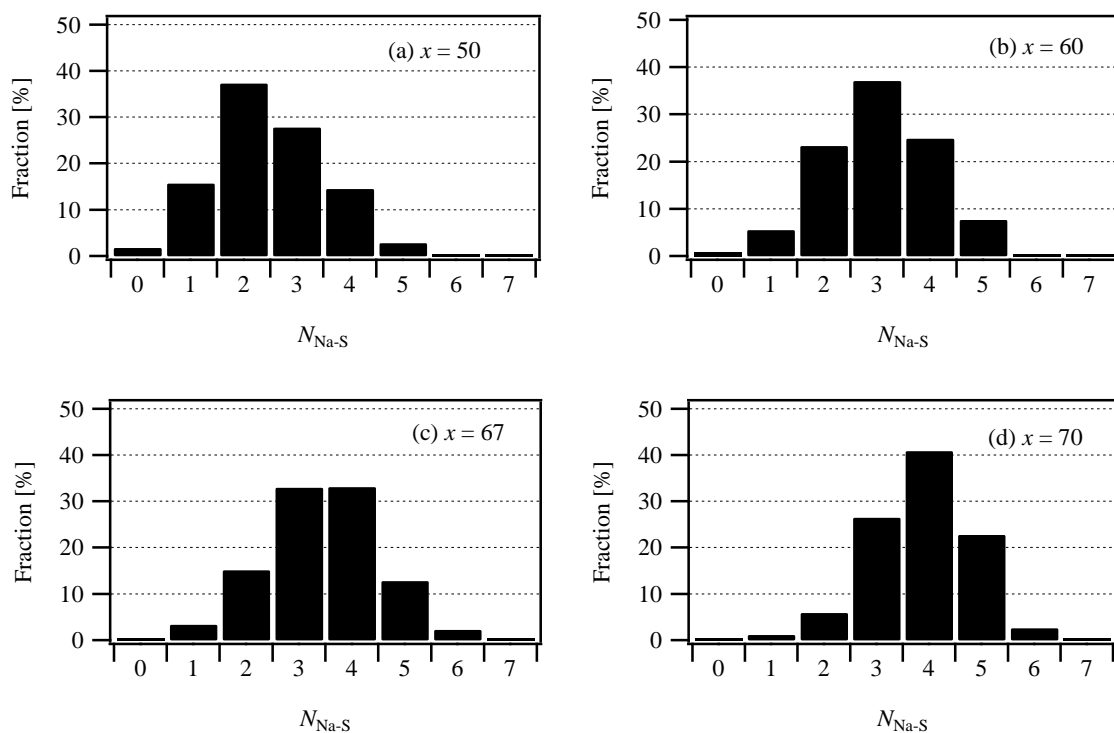


図 5. $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x = 50, 60, 67, 70$)における、Na イオン周りの S 原子の配位数 $N_{\text{Na-S}}$ 分布。

3.3 イオン伝導空間解析

RMC モデリングによって得られた 3 次元構造モデルを解析した結果、Na イオンは S 原子によって囲まれた空間に存在することがわかった。このことから、Na イオンは S 原子に囲まれた空間を伝導すると考えられる。したがって、局所構造から、中長距離におけるイオン伝導性について議論を拡張するために、空隙を用いた解析を行った。

3.3.1 空隙の抽出法

RMC 空間を $250 \times 250 \times 250$ の空間要素に等分割し、各要素の中心点と RMC 空間内に存在する P 原子および S 原子との距離を計算する。ここで、すべての P、S 原子との距離が RMC モデリングで設定した Na-P、Na-S の最近接距離以上である場合、その空間要素を空隙と定義した。

3.3.2 空隙を用いた解析

空隙には、Na イオンが安定的に存在するサイト (安定サイト) と、安定サイト同士を繋ぐサイト (パスサイト) が存在し、イオン伝導性を議論するうえで、特に、パスサイトの評価が必要不可欠と考えられる。本研究では、全ての空隙を安定サイトまたはパスサイトのどちらかに属するクラスターに分類することで、イオン伝導空間の解析を行った。空隙を用いた解析の詳細については、会場にて詳しく報告する。

4. まとめ

本研究では、MA 法によって作製した $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス試料について、電気伝導度測定および高エネルギーX線回折実験を行った。電気伝導度測定の結果、 Na_2S 濃度の増加に伴い、電気伝導度が指数関数的に上昇し、活性化エネルギーは減少することが確認された。また、高エネルギーX線回折データを用いて、RMC モデリングを行い、Na-P-S 系ガラスの3次元構造を得た。得られた3次元構造から、Na イオン周りの環境を調べた結果、 Na_2S 濃度の増加に伴い、Na イオン周りのS原子の配位数は4が支配的になることが明らかとなった。

参考文献

- 1) A. Hayashi, K. Noi, A. Sakurada, M. Tatsumisago, *nature COMMUNICATIONS*, 3 (2012) 856.
- 2) G. Evrard and L. Putztai, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17 (2005) S1.
- 3) C. Bischoff, K. Schuller, M. Haynes, S. W. Martin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 3216-3222.

Analysis of ion conduction pathway on Na-P-S solid electrolytes.

Hiroshi Nakashima, Yohei Onodera, Kazuhiro Mori, Toshiharu Fukunaga

nakashima.hiroshi.44v@st.kyoto-u.ac.jp.

(P24) $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ のしきい値付近における励起関数の測定

(京大工、京大原子炉) ○吉田 悠矢、高宮 幸一、大槻 勤

1. 諸言

2011 年の福島第一原子力発電所事故をきっかけに、放射線が人体に与える影響に対する関心が近年ますます高まってきている。放射線のリスク評価は、放射線に被曝した人への疫学的調査により得られた結果に基づいて行われる。現在、最も信頼できる評価を与えているのは、広島、長崎の原爆被爆者の疫学的調査に基づく結果である¹。この場合、評価に重要なのは被曝線量の推定である。当研究室では速中性子による被曝線量の評価方法として、被曝銅試料中に $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ により生成する ^{63}Ni に着目し、広島原爆によって被曝した銅試料から ^{63}Ni を分離定量することで、広島原爆から放出された速中性子線量の評価を行った²。一方、この手法による速中性子線量の見積りには $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数を詳細に測定することが重要であるため、 $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ のしきいエネルギーである 1.22 MeV から 15 MeV の領域において加速器を用いた中性子照射実験による励起関数の測定も行ってきた³。これらの結果から、爆心に近い地点における被曝銅試料中の ^{63}Ni の生成量において、実測値と計算値の間に矛盾が生じることが明らかとなり、その原因がそれまで検討されていなかった低エネルギー中性子との反応にある可能性が示され、しきい値以下のエネルギー領域における励起関数の重要性が示唆された⁴。

平成 23 年度に京都大学研究用原子炉 (KUR) の B-2 照射孔が改修され、新たに B-2 実験孔照射装置が導入された。この照射装置では既存の中性子照射設備では不可能な照射環境 (大きなサイズの試料・液体試料・オンライン照射) を作ることが可能である。本研究では本装置において大きなサイズの試料を照射できることに着目し、中性子照射場に中性子減速材を設置することにより試料にスペクトルを変化させた中性子を照射し、中性子との核反応の励起関数を測定することを考案した。原子炉から得られる中性子のエネルギーは数 MeV 以下であるため、 $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ のしきい値以下のエネルギー領域における励起関数の測定が可能であると考えた。しかし、本装置の照射環境についての基礎データは無かったため、まず照射可能な中性子のエネルギースペクトルおよび線束に関する基礎データの取得を行った後、ポリエチレン被覆によりスペクトルの異なる中性子による銅試料の照射実験を行った。最終的には照射銅試料中に生成した ^{63}Ni を定量することにより $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数を求め、広島原爆から放出された中性子線量に関して考察を行うことを目的としている。

2. 実験

2-1. B-2 実験孔における照射特性の評価

中性子線束の測定は $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ による金を試料とした放射化法を用いて行った。測定は照射装置の炉心に最も近い位置から 50 cm ごとに 300 cm の位置まで 7 点にて行った。放射化量の測定は Ge 半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリにより行った。ガンマ線量の測定には熱蛍光線量計を用い、

照射装置の炉心に最も近い照射位置から 100, 150, 200, 250, 300 cm の 5 点において時間の異なる 2 回の照射を行うことで各位置のガンマ線量を見積もった。

減速材を用いた中性子スペクトル変化の測定は、中性子線束の測定と同様に金を照射試料とした放射化法を用いて行い、カドミウムで金を被覆した場合とそうでない場合の放射化量の比(カドミウム比)を求めることで行った。減速材には 5 cm × 5 cm × 25 cm の直方体のポリエチレンブロックを用いた。ポリエチレン減速材にはブロックの一端を 0 cm として 2.5, 7.5, 15.0, 22.5 cm の位置に直径 2 mm の穴を設けており、この中に金線およびカドミウム被覆された金線を挿入し、試料の周囲をポリエチレンで囲み、中性子照射を行った。照射は 100, 200 cm の位置でそれぞれ 10 分間および 60 分間行った。放射化量の測定は Ge 半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリによって行った。また、得られた結果をもとに、PHITS⁵ コードを用いて中性子スペクトルの推定を行い、以下の銅試料への照射実験における中性子スペクトルの見積もりを行った。核データライブラリには JENDLE-4.0 を用いた。

2-2. 銅への中性子照射実験

上記の実験で用いたものと同じポリエチレン減速材を用いて約 0.5 g の銅線に対して 100, 200 cm の位置で中性子を照射した。中性子捕獲反応によって銅線中に生成した ⁶⁴Cu の生成量を Ge 半導体検出器を用いて測定した。その後、銅線中に ⁶³Cu(n, p)⁶³Ni により生成した ⁶³Ni を定量するために化学分離を行っている。⁶³Ni の定量は液体シンチレーションカウンターを用いて β 線を測定することにより行う予定である。

3. 結果および考察

B-2 実験孔照射装置を用いて ⁶³Cu(n, p)⁶³Ni のしきい値付近のエネルギー領域での励起関数を測定することを目的とし、ポリエチレン減速材を用いて中性子のエネルギースペクトルを変化させ、銅試料に中性子照射を行う実験を行った。本実験では、銅試料に照射する中性子の線量およびエネルギースペクトルを測定する必要があるため、金および銅を照射試料とした中性子照射を行い、照射試料のガンマ線スペクトロメトリによって放射化量を測定し、中性子線束および中性子スペクトルの変化に関するデータを得た。各照射位置における熱中性子線束を図 1 に示す。また、線源から 100 cm の位置で金への照射

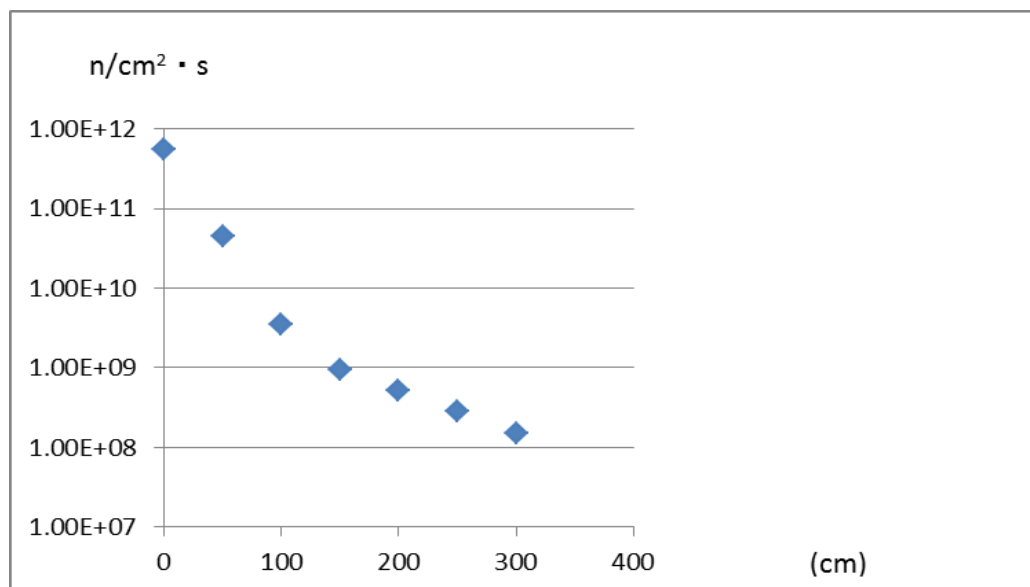


図 1. 線源からの距離に対する熱中性子線束の測定結果

を行った際のカドミウム比のデータを図 2 に示した。この結果、 $10^8 \sim 10^9$ n/cm²/s の熱中性子線束

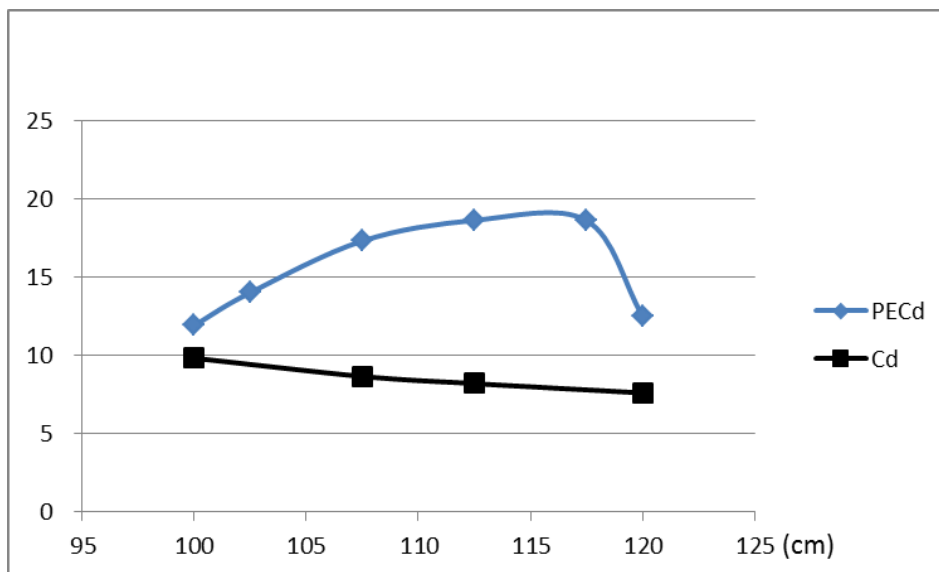


図 2. 炉心からの距離に対する金線のカドミウム比

にて照射可能であること、および金のカドミウム比が最大で約 2 倍異なる中性子スペクトルでの照射が可能であることがわかった。

PHITS コードを用いた銅試料に照射した中性子のスペクトルの計算には、金の放射化量およびカドミウム比の変化、銅の照射実験によって得られた ⁶⁴Cu の生成量の変化などの実測値を用いることでより確かな計算を行う。B-2 実験孔をモデルとする体系中で輸送計算を行った結果得られた各位置における相対的な線束を図 3 に示した。図の赤いところは高い線束を、青いところ低い線束を示している。これらの結果は実測値を用いたフィードバックを行っておらず、計算の統計量も不十分である。今後実測値との比較を行いながらより精度の高い計算を行う予定である。

今後計算で得られた中性子のスペクトルと液体シンチレーション測定によって得られた ⁶³Ni の生成量とから ⁶³Cu(n, p)⁶³Ni の励起関数を求め、広島原爆から放出された中性子線量に関する考察を行う。

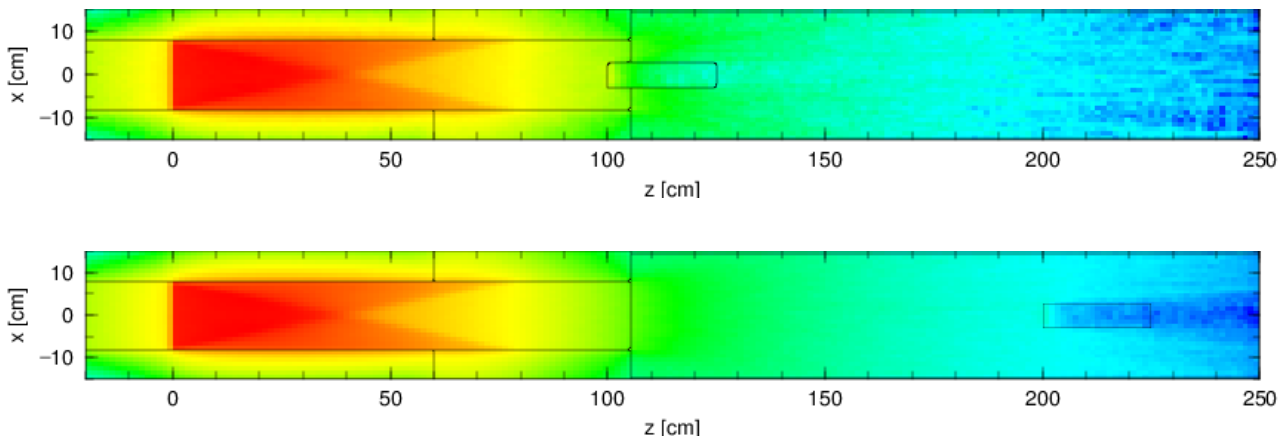


図 3. シミュレーションにより得られた B-2 実験孔の 100 cm(上図)および 200cm(下図)の位置にポリエチレンブロックを設置したときの中性子線束の分布

参考文献

- (1) Young, R. W.; Kerr, G. D. (ed.), *Reassessment of the Atomic Bomb Radiation Dosimetry for Hiroshima and Nagasaki* (2002).
- (2) Shibata, S.; Takamiya, K.; Ota, Y.; Nogawa, N.; Ito, Y.; Shibata, T. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *273*, 517.
- (3) Takamiya, K.; Ota, Y.; Akamine, M.; Shibata, S.; Shibata, T.; Ito, Y.; Imamura, M.; Uwamino, Y.; Nogawa, N.; Baba, M.; Iwasaki, S.; Matsuyama, S. *App. Radiat. Isot.* **2008**, *66*, 1321.
- (4) Takamiya, K.; Imanaka, T.; Egbert, S. D.; Ruhm, W. *Radiat. Environ. Biophys.* **2011**, *50*, 329.
- (5) Sato, T.; Niita, K.; Matsuda, N.; Hashimoto, S.; Iwamoto, Y.; Noda, S.; Ogawa, T.; Iwase, H.; Nakashima, H.; Fukahori, T.; Okumura, K.; Kai, T.; Chiba, S.; Furuta, T.; Sihver, L. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2013**, *50*, 913

Excitation function of $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ reaction around the threshold energy

Kouichi Takamiya, Yuya Yoshida, and Tutomu Ohtuki

yyoshida731@hotmail.co.jp

(P25) 植物におけるホウ素の動態研究：ホウ素中性子捕獲反応を利用した α オートラジオグラフィの応用

(京大原子炉、京大農学研究科¹) ○木野内忠稔、田中浩基、小野公二、小林 優¹

1. はじめに

ホウ素は植物の必須微量元素の中でも欠乏しやすい元素であり、我が国でも様々な作物で欠乏症の発生が知られている。しかしながら、ホウ素の植物生理学的な研究は、他の必須微量元素に比べるとなかなか進展しなかった。というのも、ホウ素には実用的な放射性同位体が存在せず、高感度な定量分析やトレーサー実験が行なえなかったことが一番の理由である。そのため、小林らによって植物体中のホウ素が細胞壁ペクチンを構成する複合多糖のラムノガラクト

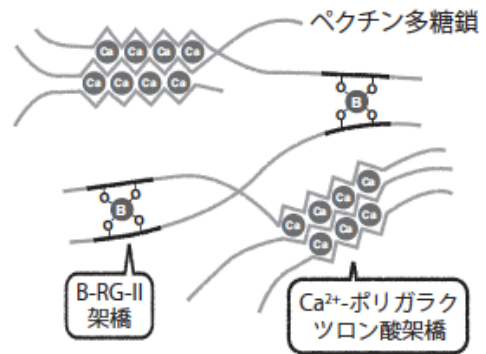


図 1: ホウ素によるペクチンの架橋

ペクチンはホウ素およびカルシウム (Ca) で分子間架橋されたゲルとして細胞壁に存在する。ホウ素が RG-II 領域のアピオース残基とホウ酸エステル結合を、Ca がポリガラクトツロン酸領域のカルボキシル基と配位結合を形成する。

ロナン- II (Rhamnogalacturonan-II: RG-II) 領域に特異的に結合していることが明らかにされたのは、ようやく 1996 年になってからのことであった¹⁾。RG-II におけるホウ素は、1:2 型ホウ酸エステル (結合性ホウ素) として 2 つの RG-II

領域を架橋し、その結果、ペクチンをゲル化させて細胞壁に保持する役割を果している²⁾ (図 1)。これら小林らの発見に続く国内外の研究は、このホウ酸・RG-II 複合体が植物の正常な生育・発達に必要なことを明らかにし、現在では、ホウ素の重要な生理機能のひとつが細胞壁の構築にあると認識されている。実際に、植物をホウ素不含培地に移しホウ酸・RG-II 複合体の形成を阻害すると、根端では 1 時間以内に活性酸素が蓄積し細胞死が発生する³⁾。こうした分子・細胞レベルでの変化が、最終的に農作物のホウ素欠乏症として、新葉の展開阻害、肥大組織の壊死や不稔等の多様な生理障害をもたらすものと考えられている。一方、過剰量のホウ素を与えると、下位葉の葉縁から壊死しはじめ、徐々に上位葉にまで進行し、植物種によっては開花期に蕾が枯死したり、稔実しないことがある。これらの植物組織を *in vivo* NMR によって解析した結果、細胞壁ペクチンにおける結合性ホウ素以外に水溶性のホウ素が発見され、それは様々な低分子のシスジオール化合物とエステルを形成していると推測された。

このように、植物におけるホウ素の要求性は至適濃度が狭く、その必須微量元素としての生理機能は不明な点が多い。特に、水溶性ホウ素については、その空間的な分布や機能を含め、存在意義

すら不明である。したがって、ホウ素分布に関する多次元的な情報（例：生長のどの段階で、どの組織・細胞に、どれだけの水溶性 and/or 結合性ホウ素が空間的に分布しているのか）が得られれば、ホウ素の包括的な生理機能の理解が進み、農林業などの生産性向上に資するものと考えられる。そこで、ホウ素の植物組織内における検出と定量を同時に行なう方法、すなわち *in situ* 可視化法の確立に取り組むことにした。

2. 実験方法

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、

- ・ 自然界に存在するホウ素であっても、20%が ^{10}B であること
- ・ ホウ素中性子捕捉（Boron Neutron Capture: BNC）反応によって ^{10}B から α 線を得られること
- ・ 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、ハツカダイコンをモデル植物として水耕栽培し、その根の超薄切片（厚さ $\sim 10\ \mu\text{m}$ ）を CR-39 ではさんで、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

まず、本法の検証と最適化のために行ったハツカダイコンを用いた実験結果を見てほしい（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 0.5ppm 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。その結果、直径がわずか 2 mm 程度であっても、ハツカダイコン根組織の二次元的な明視野像と共に、ホウ素の痕跡を示すオートラジオグラフが得られた。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、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では、CR-39

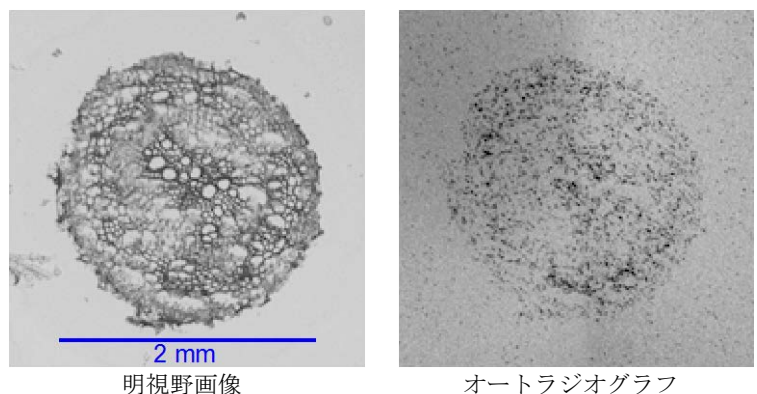


図2 ハツカダイコンの根におけるホウ素の分布

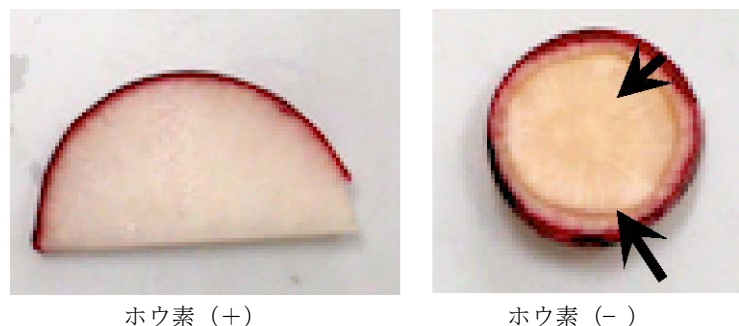


図3 ホウ素 (+/-) で栽培したハツカダイコンの根
ホウ素 (-) 栽培では、発育障害が起きると共に、外縁と中心部にフェノリクス（矢印）が蓄積している。

上の損傷痕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、損傷痕の多い部位が、ホウ素欠乏症が発症した際に、ポリフェノール様物質（フェノリクス）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（図3）。先に述べたように、植物をホウ素不含培地に移して栽培すると、根端では活性酸素が蓄積することが知られており、ホウ素不含条件において、抗酸化作用を持つフェノリクスが蓄積することは、細胞・組織を守るために非常に合目的的である。したがって、本法を農作物における栄養診断法として確立できれば、食感や見た目を失わずにフェノリクスを豊富に含んだ機能性の高い野菜の作出が可能であると考えられた。

4. 結論

植物組織におけるホウ素の定量化のために、BNC 反応を利用した *in situ* 可視化法を確立した。この解析には研究用原子炉の利用が最適であり、実施可能な施設は極めて限定される。ホウ素の解析法として、二次イオン質量分析法を応用した同位体顕微鏡を用いることを試みているチームがあるようだが（第54回日本植物生理学会年会要旨集、pp335、2013年）、同位体顕微鏡では試料中の水分を樹脂と置換しなければホウ素を観察できないので、水溶性ホウ素が流出してしまうという大きな欠点があることから、現時点で本法が水溶性ホウ素の空間的な分析が期待できる唯一の方法と断言していいだろう。水溶性ホウ素の動態やホウ酸・RG-II 複合体の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・質的改変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、より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。

5. 参考文献

- 1) Kobayashi *et al.* (1996) *Plant Physiol.* 110: 1017–1020.
- 2) Kobayashi *et al.* (1999) *Plant Physiol.* 119: 199–203.
- 3) Oiwa *et al.* (2013) *Soil Sci. Plant Nutr.* 59: 621–627.

Study of boron dynamics in plant using neutron capture radiography
Tadatoshi Kinouchi, Hiroki Tanaka, Koji Ono and Masaru Kobayashi
kinouchi@rri.kyoto-u.ac.jp

(P26) 強磁場下メスバウアー分光による鉄系超伝導体母物質 FeTe の磁性

(京大原子炉)

○北尾真司、黒葛真行、増田亮、小林康浩、瀬戸誠

1. はじめに

超伝導現象は、超伝導転移温度以下において電気抵抗がゼロになり、さらに内部の磁場を完全に打ち消すという極めて特異な性質をもつため、物理学的な研究対象として注目されているばかりでなく、産業応用としても電力貯蔵や超伝導磁石などの画期的な実用材料としての多くの期待を集めている。従来から多くの金属において知られている超伝導現象は、BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論によりそのメカニズムが解明されているが、その理論においては超伝導転移は極低温でしか生じないことが分かっているため、超伝導を実現するためには実用的にも困難が多い。それに対し、その後発見された銅酸化物超伝導体の中には、液体窒素の沸点 (77.3 K) を超えるものまで発見されており、BCS 理論では説明できないほど超伝導転移温度が“高温”であることから高温超伝導体と呼ばれ、新しい元素組成の発見による超伝導転移温度の更新を目指すとともに、高温超伝導のメカニズムの解明に向けて、これまでに精力的な研究がなされてきた。しかしながら、近年は、超伝導転移温度の更新も頭打ちになり、高温超伝導体の多くが線材や薄膜に加工しにくい酸化物であるため、実用を目指した研究も進展が遅れているのが現状であった。このような状況の中、鉄系超伝導体と呼ばれる新しい超伝導体の一群が、2006年の LaFePO_4 ¹⁾ が超伝導を示す報告からはじまり、2008年の $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ ²⁾ が最適組成において 26 K で超伝導になることが報告されたことを契機として続々と発見されることとなった。これらの鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体に代わって、さらなる転移温度の上昇の可能性があるのではないかとという大きな期待が持たれるばかりでなく、実用的にも有望であることから、超伝導メカニズムの解明を目指す研究が急速なスピードで進展している。

これらの鉄系超伝導体が大きく注目されている理由のひとつは、これまで超伝導とは相容れないと考えられていた磁性をもつ鉄原子が中心的役割を果たしているということである。超伝導を阻害するはずの磁氣的性質が、超伝導メカニズムとも深くかかわっていることが予測されており、高温超伝導のメカニズム自体の解明に向けては鉄の磁性の研究が不可欠となっている。これまでに発見された鉄系超伝導体としては、当初発見された LaFeAsO などの“1111系”のみならず、その類似化合物として、 BaFe_2As_2 など³⁾ の“122系”、さらに FeSe など⁴⁾ の“11系”といういくつかの物質群が知られており、いずれにおいても、4面体構造の回りの原子に囲まれた鉄原子が存在し、電子状態においても鉄が中心的な役割を果たしていることが分かっている。メスバウアー分光は原子核の準位を放射性同位元素からのガンマ線を用いて無反跳に共鳴励起できること (メスバウアー効果) を利用して、原子核の準位が電子との超微細相互作用により分裂やエネルギーシフトをしていることからそのスペクトルを観測して電子状態の情報を得る手法である。この手法は特に鉄化合物の電子状態や磁性についての研究に最も強力な手法

のひとつであり、これまで非常に多くの鉄化合物の研究がこの手法によりなされてきた。これまでに我々は、“1111系”化合物 LaFeAsO および、その F ドープした超伝導体 $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ を対象に、Fe のメスバウアー効果を用いて、これらの化合物中で、Fe の磁性と超伝導がどのように関連しているか、また、これらの化合物の Fe の電子状態がどのような特徴を持っているかについて研究を行い、非ドープの LaFeAsO では 140 K~150 K において構造相転移と磁気相転移が生じ、超伝導体となることが阻害されているが、F ドープした超伝導体では転移温度以下でも常磁性を示しており、構造および磁気相転移が抑制されて、超伝導体となっていることの明白な実験結果を得ることができた⁵⁻⁷⁾。

ところが“11系”と呼ばれる最も単純な組成の化合物群は、その単純な結晶構造にもかかわらず、複雑な磁気構造が予想されており、また、磁気秩序の方向も“1111系”の方向とは 45 度傾いていることが知られていることから、その複雑な磁気構造や、“1111系”と同様のメカニズムで超伝導が議論できるかどうか不明であるなど、解明されていない点が多い。本研究では、その“11系”鉄系超伝導体母物質 FeTe の磁気構造をより詳細に研究するために、強磁場下のメスバウアー効果を用いて研究を行った。本研究で用いた強磁場下メスバウアー分光は、対象物質の強磁場下での応答を調べることで、磁気秩序や電子状態についてより多くの情報を得ることができる。特に磁気秩序の生じている場合は強磁場で磁気モーメントの方向が変化する様子を観測することにより、磁気秩序の性質を明確に引き出すことが可能となる。これらの“11系”超伝導体の磁気秩序の詳細な解明と、その超伝導との関連性についての研究は、この物質の超伝導メカニズムの解明のみならず、まだよく理解されていない高温超伝導のメカニズムそのものの解明にもつながるものであると期待できる。

2. 実験

Fe メスバウアー効果の測定は、公称 1.85 GBq の ^{57}Co 線源 (Rh マトリクス) を線源として測定を行った。線源のドップラー速度は $\alpha\text{-Fe}$ により校正し、アイソマーシフトの基準とした。 $\text{FeTe}_{0.9}$ 単結晶試料は、水素還元した Fe および蒸留した Te をアルミナ管に入れて、石英管に封入したものを、1070°C で 24 時間の加熱後、3°C/時にて 710°C まで徐冷し、400°C にて 10 日間のアニールを行い合成した。単結晶試料は磁化率および電気伝導度の温度変化測定を行い、ともに約 65~70 K 付近にて磁気転移にともなう異常がみられることを確認した。メスバウアー測定は単結晶を粉末にして円盤状に成型したものを使用した。強磁場下メスバウアー測定は、超伝導マグネットを用いて磁場をガンマ線と平行方向、すなわち試料円盤に垂直に印加した。メスバウアースペクトルはローレンツ関数にてフィットを行い、磁気分裂の生じているものについては 6 本のローレンツ関数の組み合わせにて内部磁場が分布を持つとしてフィットを行った。

3. 結果と考察

図 1 は $\text{FeTe}_{0.9}$ の 4.3 K における 0 T および 8 T の磁場を印加したメスバウアースペクトルおよび観測された内部磁場の分布である。70 K 付近の磁気転移温度以下における明確な磁気分裂が観測されており、類似の先行研究⁸⁻¹⁰⁾とも一致する。 $\text{FeTe}_{0.9}$ の内部磁場は単一のサイトではなく内部磁場の分布が観測さ

れ、分布のピーク値は 10.5 T であった。内部磁場に分布が生じていることは $\text{FeTe}_{0.9}$ の複雑な磁気構造を反映していると考えられ、これは中性子散乱においても推定されている結果である¹¹⁾。8T の強磁場の印加により内部磁場の分布が広がり、分布のピークは高磁場側にシフトしており、磁気モーメントが印加磁場の方向へ向こうとする様子を反映していることがわかる。内部磁場が完全には印加磁場の方向にそろわないが、8T の磁場で内部磁場の分布が大きく変化していることから、磁気秩序の形成において磁気モーメントの秩序化に起因する反強磁性相互作用の大きさは、8T に匹敵する大きさであることがわかった。また、スペクトルの左右の非対称が磁場印加により対称に近い形に変化していることは、四極子分裂が平均化されていることを反映しており、四極子分裂は結晶軸の異方性に相関すると考えられるため、結晶軸の方向とは独立に磁気モーメントの方向が印加磁場により変化していることがわかる。

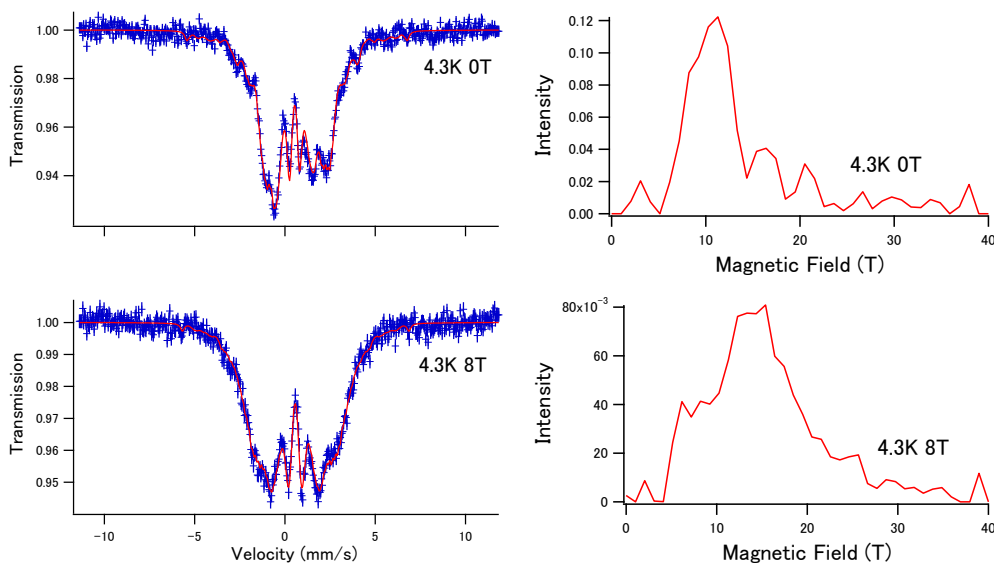


図 1. $\text{FeTe}_{0.9}$ の 4.3 K での 0T および 8T 磁場印加メスバウアースペクトル、右図は内部磁場分布を示す。

一方、図 2 は $\text{FeTe}_{0.9}$ の 200K における 0T および 8T の磁場を印加したメスバウアースペクトルである。磁気転移温度より高温では磁気秩序が観測されず、四極子分裂のみが観測されていることを示している。8T の印加磁場下での測定により、磁気分裂を生じていることがわかるが、印加磁場とほぼ同じ大きさの磁気分裂が観測された。すなわち、磁気転移温度より高温では常磁性であり、内部磁場を持たないことの実証が得られた。印加磁場下で生じている 4 本の分裂線は印加磁場により磁気モーメントがガンマ線と平行になっていることを示すスペクトルである。また、印加磁場により四極子分裂が平均化されて左右対称に近いスペクトルが観測されていることから、ここでも四極子分裂を生じている結晶軸と磁気モーメントの向きの相関がほとんどないことがわかる。

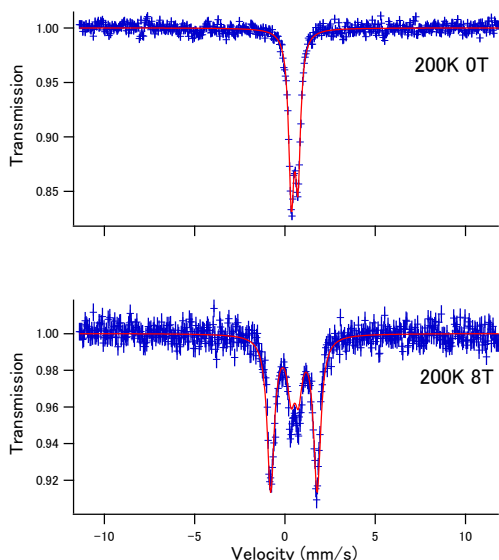


図 2. $\text{FeTe}_{0.9}$ の 200K での 0T および 8T 磁場印加メスバウースペクトル。

4. まとめ

$\text{FeTe}_{0.9}$ の強磁場下メスバウー分光によって、約 70K 以下の磁気転移温度以下においては、複雑な磁気秩序をもつが、8T の印加磁場による内部磁場分布の変化が観測されることにより、磁気秩序の生成に起因する反強磁性相互作用の大きさは、8T に匹敵する大きさを持つことがわかった。さらに高温での磁気秩序をもたない相では、印加磁場と内部磁場がほぼ同じ大きさであることから、磁性を持たない常磁性的な振る舞いを示していることの実証が得られた。また、印加磁場によりスペクトルの異方性が解消されていることから、結晶軸と磁気モーメントの相関がほとんどないことも確認された。これらの事実は $\text{FeTe}_{0.9}$ の複雑な磁気構造の成因の解明に向けた研究に対する有用な情報であり、本研究によりこの磁気構造の成因やそれに関連すると考えられる超伝導メカニズムの解明が進展すると期待できる。

本研究で観測した磁気転移は Te を Se に一部置換することにより消失し、超伝導転移を生じることが分かっている。 $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ は $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ とは異なり、磁気相転移と超伝導転移の両方が現れる組成領域が存在することが分かっているが、磁気秩序と超伝導がどのように関連し、共存が実現しているのかについてはよくわかっていない。本研究を発展させた、 $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ の濃度を変化させた試料においても強磁場下メスバウー分光や、放射光を利用したメスバウー分光および核共鳴前方散乱の測定、さらに Te のメスバウー分光の測定を推進中であり、 $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ の複雑な磁気構造と超伝導との関連性について、多くの興味深い新しい情報が得られつつある。本研究および今後これをさらに発展させた研究によって、鉄系超伝導体のメカニズムの解明に向けた研究が一層進展することが期待される。

参考文献

- 1) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- 2) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- 3) M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pottgen, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 020503.
- 4) F.C. Hsu, J.Y. Luo, K.W. Yeh, T.K. Chen, T.W. Huang, P.M. Wu, Y.C. Lee, Y.L. Huang, Y.Y. Chu, D.C. Yan, and M.K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** (2008) 14262.
- 5) S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono, and M. Seto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 103706.
- 6) S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono, and M. Seto, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. C* **77** (2008) 121.
- 7) S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Kurokuzu, M. Saito, T. Mitsui, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, and M. Seto, *J. Phys. : Conf. Ser.* **217** (2010) 012120.
- 8) J. Suwalski, J. Piekoszewski, and J. Leciejewicz, *Proc. Conf. Appl. Möss. Effect (Tihany 1969)*, 385.
- 9) Y. Mizuguchi, T. Furubayashi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Physica C* **470** (2010) (Suppl. 1) S338.
- 10) A. Blachowski, K. Ruebenbauer, P. Zajdel, E. E. Rodriguez, and M. A. Green, *J. Phys. : Condens. Matter* **24** (2012) 386006.
- 11) W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M.A. Green, P. Zajdel, M.R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E.K. Vehstedt, J. Yang, H.M. Pham, L. Spinu, and Z.Q. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 247001.

Magnetism of Parent Compound of Fe-Based Superconductor, FeTe, Studied by Mössbauer Spectroscopy under High Magnetic Field

Shinji Kitao, Masayuki Kurokuzu, Ryo Masuda, Yasuhiro Kobayashi, and Makoto Seto

kitao@rri.kyoto-u.ac.jp

(P27) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験

(高エネ研、岡山大¹、阪大理²、華中大³、京大原子炉⁴) ○吉田誠、中本建志、荻津透、菅野未知央、飯尾雅実、佐々木憲一、榎田康博、西口創、三原智、吉村浩司¹、青木正治²、板橋隆久²、久野良孝²、佐藤朗²、秦斌³、栗山靖敏⁴、宮田清美⁴、森義治⁴、佐藤紘一⁴、徐虬⁴、義家敏正⁴

1. 超伝導磁石の放射線耐性

近年の加速器の大強度化、高エネルギー化に伴い、加速器や実験装置に用いる超伝導磁石も非常に高い放射線環境下で運転されることが要求されている。CERN 研究所の LHC 加速器のアップグレード計画¹⁾や、J-PARC で建設中のミュオン電子転換過程探索実験 COMET²⁾では $10^{21} \sim 10^{22}$ n/m² の中性子に超伝導磁石がさらされると予想されており、超伝導線や伝熱材、絶縁材、構造材料などといった超伝導磁石を構成する材料の劣化が磁石の安定性、寿命に影響する。本研究は耐放射線超伝導磁石を開発することを目的としており、上記の高エネルギー物理学実験装置のみならず、原子炉駆動用加速器等を超伝導磁石を使って大強度化するためにも重要な知見を与える。

超伝導線材には銅やアルミを安定化材として付加しており、安定化材には良好な電気伝導度と熱伝導度を持つことが要求される。焼鈍された純金属においては、原子炉などの中性子を使って電気伝導度の劣化や回復過程について過去に良く調べられている^{3,4)}が、ここでは、安定化材として用いられている加工歪みを残したアルミ合金と、超伝導線に使われている無酸素銅のサンプルについて、極低温での中性子照射量と電気伝導度の関係を測定した試験結果について報告する。アルミは室温でアニールすることにより放射線損傷による抵抗劣化が 100%回復するのにに対し、銅は 90%程度までしか回復しない事が予想されている。2011 年から 2013 年に渡って照射と室温アニールを繰り返した結果を報告する。

2. 照射試料および低温照射施設

2011 年度～2013 年度の照射試験では、5N グレードの純アルミにイットリウムを 0.2%添加して高強度化したアルミ安定化材、および超伝導線に使われる無酸素銅の電気抵抗の劣化を測定した。アルミ試料は、ワイヤー放電加工によって断面 1×1 mm²、長さ約 70 mm に成型した。4 端子法により試料の電気抵抗を測定した。また、無酸素銅のサンプル（線径 1mm）は、熱処理後に長さ 60mm（電圧端子間距離 35mm）に加工した。

中性子源には京都大学原子炉実験所の研究炉（KUR）を用いた。照射場としては、KUR の E-4 水平照射孔に設置された低温照射施設(LTL)⁵⁾を利用した。2010 年 11 月に試料と共に照射した Ni 片の放射化量測定によると、熱出力 1 MW で原子炉を運転したときの高速中性子束は 1.4×10^{15} n/m²/sec である。

3. 結果

2013 年 7 月の試験結果を図 1 に示す。室温から 13K に冷却後、KUR を熱出力 1MW で 54 時間連続運転し、低温環境下での中性子照射による抵抗増加をその場測定した。運転開始直後に温度が 13K から 15K に上昇したが、その後、金鉄熱電対で測定した温度はおおよそ安定して 15K であった。アルミ材は、照射直前に比べて 0.053 nΩm の抵抗率増加を観測した。銅試料については、0.020 nΩm であった。前年までの照射と同様に、アルミの電気抵抗率の照射損傷は銅のおよそ 3 倍であった。また、2011 年の照射前の銅試料の RRR は 2.59 μΩ であったが、2013 年の照射前では 2.87 μΩ であった。これは、2011 年と 2012 年の 2 回の照射損傷の蓄積が影響しているものと考えられる。

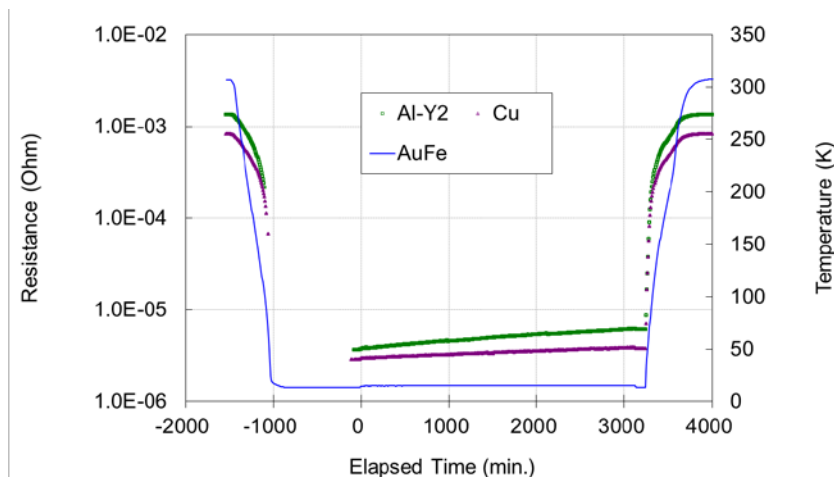


FIGURE 1. Measured resistance changes during neutron exposure by KUR as a function of exposure time. The origin of time is set at the reactor activation. Green (Purple) markers indicate the resistance of Y-doped aluminum (copper) sample. Black line is temperature measured with AuFe thermocouple.

4. 結論

超伝導線の安定化材に使われるアルミおよび銅について、2011年から2013年の3回、同じ試料の照射試験を行った。アルミと銅の照射効果の比について、3回の照射とも同じ傾向が得られた。また、2回目の照射後の残留抵抗を測定することで、銅の放射線損傷は室温では完全には回復しない可能性が示された。

5. 謝辞

本研究は、京都大学原子炉実験書の共同利用研究として実施され、原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施する「京大炉（KUR）及びホットラボの利用高度化に関する研究」、科学技術振興機構の産学イノベーション加速事業【戦略的イノベーション創出推進】、強磁場磁石 R&D における CERN-KEK 協力事業、日米協力事業、科研費（23740219）の支援を受けた。

参考文献

- 1) F. Gianotti et al., *Eur. Phys. J. C* **39**, (2005) 293-333.
- 2) COMET (J-PARC E21) Collaboration, Conceptual Design Report (2009).
- 3) M. Nakagawa, K. Boning, P. Rosner, and G. Vogl, *Phys. Rev. B* **16**, pp. 5285-5302 (1977).
- 4) J. A. Horak and T. H. Blewitt, *J. Nucl. Mater.* **49**, pp. 161-180 (1973/74).
- 5) M. Okada et al., *Nucl. Instrum. Meth. A* **463**, pp. 213-219 (2001).

Neutron Irradiation Tests of Superconductor Stabilizer Materials at Low Temperature.

Makoto Yoshida, Tatsushi Nakamoto, Toru Ogitsu, Michinaka Sugano, Masami Iio, Ken-ichi Sasaki, Yasuhiro Makida, Hajime Nishiguchi, Satoshi Mihara, Koji Yoshimura, Masaharu Aoki, Takahisa Itahashi, Yoshitaka Kuno, Akira Sato, Yasutoshi Kuriyama, Yoshiharu Mori, Koichi Sato and Qiu Xu.

makoto.yoshida@kek.jp

(P28) 中性子反射率法による親油性濃厚ポリマーブラシの構造解析

(同大院理工、同大理工¹、京大化研²、京大院工³、京大炉⁴)

○花本直哉、荒木千尋¹、平山朋子¹、松岡敬¹、山下直輝、辻井敬亘²、小田達郎³、日野正裕⁴

1. はじめに

ポリマーブラシは、高分子鎖を材料表面に化学的もしくは物理的に固定化（グラフト化）させたものを指すが、グラフト密度によりその性質が変わってくる。近年重合法の発達により比較的長さの揃った密度の高いポリマーブラシの重合が可能となった。濃厚ポリマーブラシと呼ばれるこのブラシは準希薄ポリマーブラシとは全く異なる性質が期待される¹⁾。その性質は、①大きな膨潤膜厚と高い圧縮抵抗、②明確なサイズ排除効果、③膨潤ブラシ間の摩擦係数が極度に低くなる²⁾、が挙げられる。ポリマーブラシの構造には潤滑下において超低摩擦に達する高い効果を示すものも見つかっている³⁾。しかし、そのポリマーがどのような構造において低摩擦に貢献しているのかははっきりとしていない。また、これまでは生体への適合を根ざした親水性ポリマーブラシの研究は比較的多く行われているのに対して⁴⁾、親油性ポリマーブラシの研究はそれほど多くない。

これらのことから親油性ポリマーブラシの構造を確認するための手法として本研究では中性子反射率法を用いた。中性子反射率法は薄膜の深さ方向の組成や密度および膜厚を高精度で測定でき、潤滑状態での分析が可能な手法である^{5) 6)}。そこで、本研究では親油性ポリマーブラシを固定化した試料を用意し、中性子反射率法を用いて測定することで溶媒中での構造把握を目的とする。

2. 実験方法

2. 1 試料

本研究において測定に用いる試料には片面型に 15×15×5 mm の Si ブロックを、二面对向型に 10×10×10 mm の SiO₂ ブロックを用い、ブロックの一面に高分子ポリマーを固定化した状態で測定を行った。また、SiO₂ ブロック上面にクロムの層を蒸着させ、両ブロックの最上面に SiO₂ 層を蒸着する。これにより、測定時の位置決めを行う際、クロム層によって光を反射するようになるので、光干渉法を用いることが出来るようになる。

また、シリコンブロック表面に固体化させる高分子ポリマーにはポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA）とポリメタクリル酸ドデシル（以下、PLMA）を使用した。PMMA 及び PLMA の構造式を図 1 に示す。このシリコンブロックを 2 つ用意する。実験では、この 2 つのシリコンブロックの高分子ポリマーを固定化させた表面同士を向かい合わせる形になるようにサンプルホルダーに取り付けて使用する。シリコンブロックに固定化させた高分子ポリマーの模式図を図 2 に示す。シリコンブロック間は水もしくはトルエンで浸漬させる。

今回の測定で用いたポリマーブラシの乾燥状態の膜厚を表 1 に示す。なお、この乾燥膜厚はエリプソメトリーによって測定した。

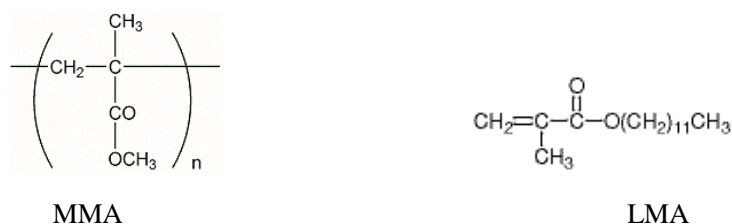


Fig.1 Structural formula of MMA and LMA

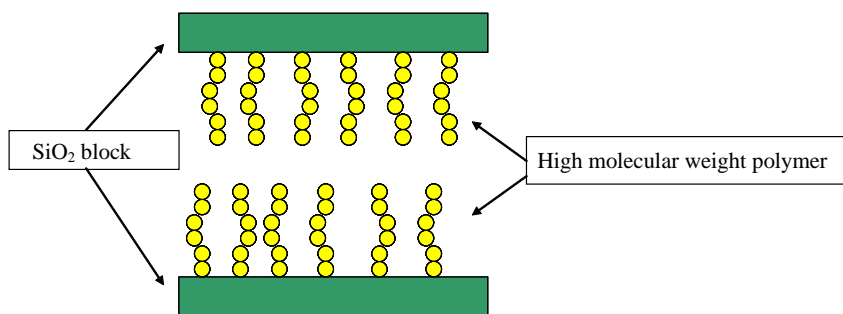


Fig.2 Schematic of adsorbed polymer layers

Table 1 Dry film thickness of the polymer brush of silicon wafer and etalon

sample	SiO ₂ [nm]	BHE [nm]	BPE [nm]	polymer [nm]
no.1 (PMMA)	52.6		2.25	31.0
no.2 (PMMA)	50.3	3.51		41.9
no.3 (PMMA)	50.3	1.77		43.7
no.4 (PLMA)	54.5	1.56		45.1
sample	Cr [nm]	SiO ₂ [nm]	BPE [nm]	PMMA [nm]
etalon (foreside)	6.90	16.2	1.90	66.2
etalon (downside)	10.5	18.8	1.39	49.9

2. 2 実験装置⁷⁾

本研究では大強度陽子加速器施設 (J-PARC) にあるソフト界面解析装置 SOFIA を使用した。ソフト界面解析装置は中性子散乱装置の一つで、中性子が界面で反射する性質を利用して、様々な物質の表面・界面や薄膜の中のナノメートルより小さな構造を調べることに利用でき、多様な環境下における物質界面の構造を多次元かつ短時間でとらえることができる装置である。SOFIA の主な性能・使用としては、利用波長範囲: $0.2 \text{ nm} < \lambda < 0.88 \text{ nm}$ (single frame mode)、 $0.25 \text{ nm} < \lambda < 17.6 \text{ nm}$ (double frame mode)、散乱角: $\theta < 6 \text{ deg}$ 、測定可能反射率: $R > 10^{-7}$ 、試料環境: 高温セル (室温~200°C)、固体/液体界面測定用試料セル、低温セル (5~80°C) である。

3. 実験結果及び考察

3. 1 片面型での中性子反射率測定

対向させた状態での測定を行う前に、片面のみでの測定を行うことにより今回用いたポリマーブラシに関して、どのような反射率プロファイルが得られるかについて検証を行った。試料には表 1 で示したサンプル no.1~4 を用いた。測定条件及び測定結果を表 2 に示し、実験で得られた反射率プロファイルを 図 3(a)~(e)に示す。

Table 2 Measurement results and measurement conditions of the sample no.1~4

sample	in	SiO ₂ [nm]	Polymer[nm]	SLD[Å ⁻²]	roughness[nm]
no.1(a)	D ₂ O	51.767	32.119	1.1016	0
no.2(b)	d-toluene	50	82.959	3.4552	6.981
			32.166	2.6763	7.8128
			20.367	4.1485	8.9248
no.3(c)	D ₂ O	518.92	43.384	0.93255	0
no.4(d)	d-toluene	500	68.138	3.479	3.8178
			30.48	1.2979	7.7896
			17.988	2.9403	5.554
no.4(e)	D ₂ O	53.907	44.406	0.36101	0
			5.3085	0.22105	0

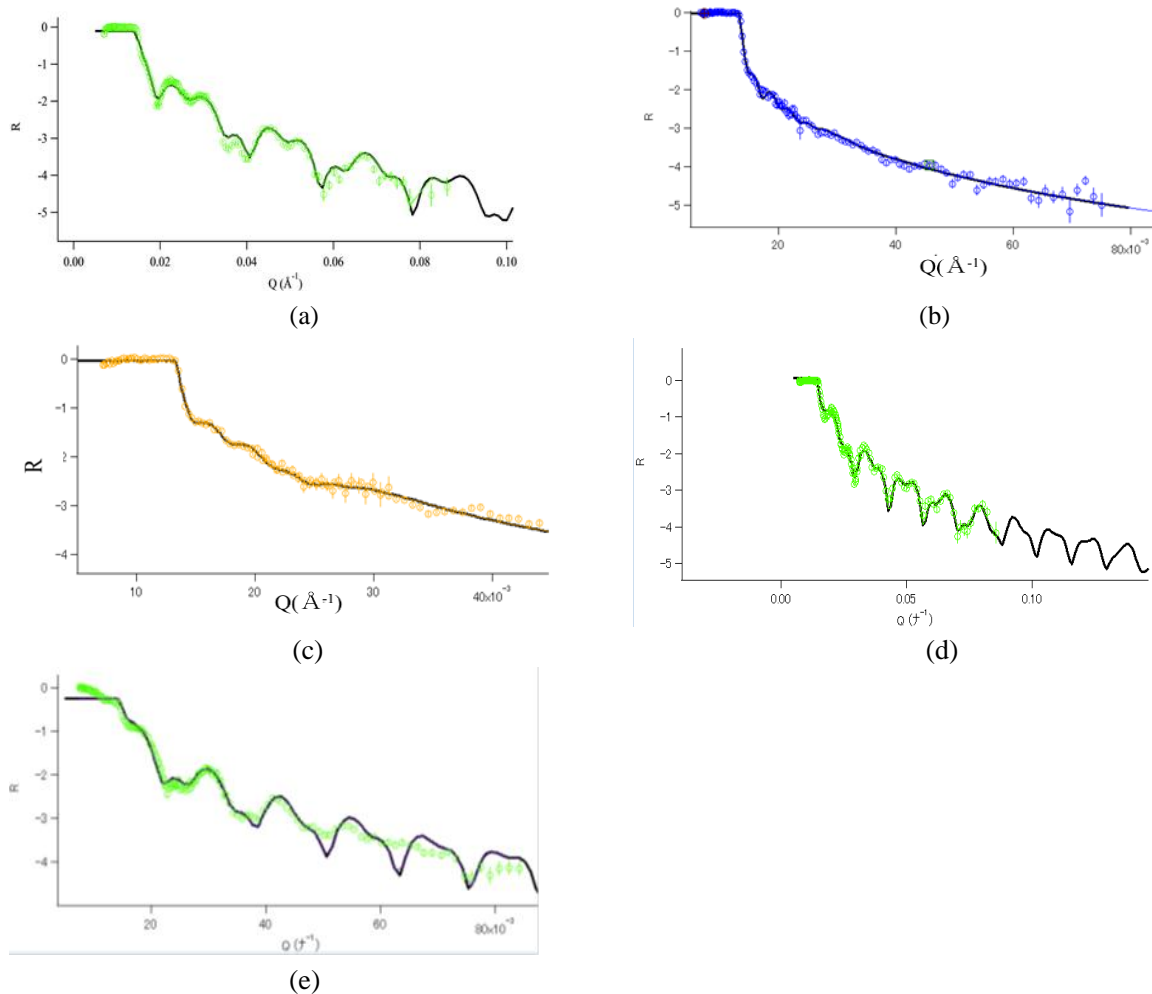


Fig.3 Reflectivity profile of the sample no.1~4(a)~(e)

表2で示すように、重水素化したトルエン中での膜厚測定では、ポリマー層を3層に分けて解析を行っている。これは、1層近似では反射率プロファイルからのフィッティングが上手くいかなかったため、層を細かく分けて近似することでより正確なフィッティング解析を試みたためである。また、表2中のポリマー層はシリコンブロックに近い方から順に上から表している。まず、図3(a)(c)(e)から重水中での反射率プロファイルは1層でのフィッティングで十分に解析できていることがわかる。これは今回用いたポリマーブラシが親油性のものであったために、重水中では膨潤することなく圧縮されたためにポリマー層が密になり、ポリマー層と重水がはっきりと分かれたためではないかと考えられる。しかし、重水素化したトルエンは1層近似では重水ほどフィッティングはきれいにならなかった。そのため、3層に分けてフィッティングを行ったところ図3(b)(d)に示すような結果となった。トルエンは良溶媒でありポリマー層が膨潤するため、ポリマー層とトルエンとの境界が重水ほどはっきり表れなかったため、1層ではきれいにフィッティングできなかったのではないかと考えられる。そのため、3層に分けて解析することで、シリコンブロック表面から離れるほどポリマー密度が小さくなっていく様子が見て取れる。エリプソメトリーで測定した乾燥状態のポリマー膜厚と中性子反射率法での膜厚を比較したものを図4(a)、(b)に示す。図4(a)から、重水中のポリマーブラシは膨潤しないため膜厚は乾燥状態のものと同程度変わらない結果となっている。図4(b)で示すトルエン中では、ブラシの伸び切り鎖長に対するブラシ長さを表す膨潤率がPMMAでは0.66、PLMAでは0.53であった。これらの結果から中性子反射率法を用いたポリマーブラシの膜厚測定は問題なく行うことができたとと言える。

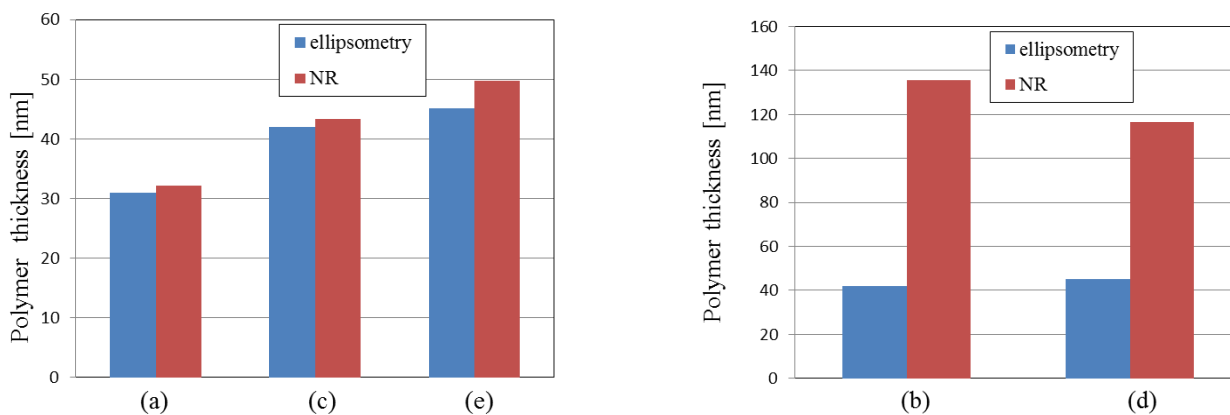


Fig.4 Comparison of neutron reflectivity and ellipsometry

3. 2 二面对向型での中性子反射率測定

二面对向型での中性子反射率測定には基板にエアスペースエタロンを用いた。エアスペースエタロンは、精密に研磨された2枚のプレートをある間隔を厳密に維持するように極端に高平行度で配置したものである。今回測定はポリマーを成膜したエタロンを上下片面のみでの測定と、上下を対向させて荷重をかけた状態での測定を行った。測定で得られた反射率プロファイルを図5(a)~(c)に、解析結果を表3に示す。エタロンには表面にCr(上:5nm、下:30nm)とSiO₂(上下とも5nm)を成膜してある。しかし、表3をみると、SiO₂層は検出されず、Cr層が想定より厚い値となっていた。これは、SiO₂層とCr層の散乱長密度が3.47E⁻⁶と3.03E⁻⁶と近い値であり、解析の際に両者が同じものとして扱われたためにこのような結果になったのではないかとと思われる。表3より、対向させて荷重をかけた状態でのポリマー膜

厚が 51nm となった。上下のポリマー膜厚の合計は約 120nm であり、また表 3 中からポリマーブラシの散乱長密度が片面での測定値より高くなっていること、重水化していない上側ブラシの散乱長密度も高くなっていることから、ポリマーブラシが半分ほどつぶれたところで荷重を支えており、上側の散乱長密度が高いことから、下側の重水化したブラシが上側のブラシ層にも入り込んでいるのではないかと考えることができる。つまり、荷重を支えきれなくなったポリマーブラシは相互貫入を起こす可能性があると言える。

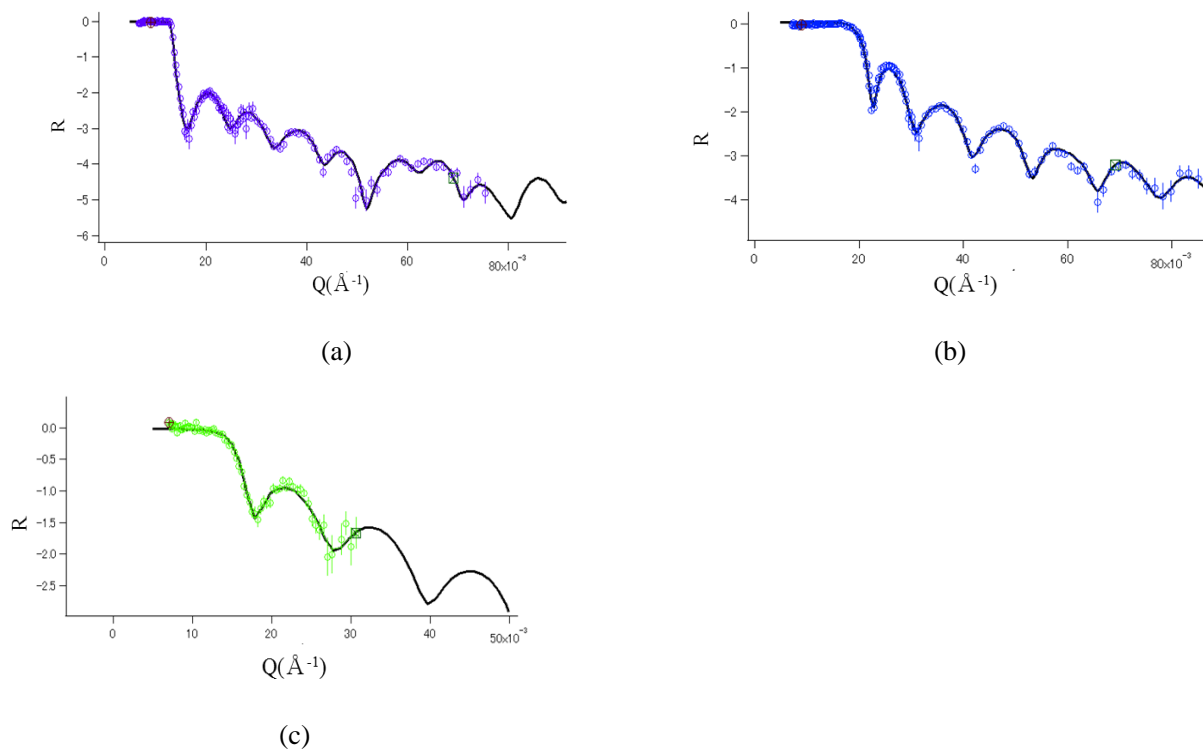


Fig.5 Neutron reflectivity profile in the face

Table 3 Neutron reflectivity measurements in the etalon

sample	in	Cr [nm]	Cr SLD [\AA^{-2}]	Cr roughness [nm]	SiO ₂ [nm]	SiO ₂ SLD [\AA^{-2}]	SiO ₂ roughness [nm]	Polymer [nm]	SLD [\AA^{-2}]	Poly roughness [nm]
(a) fore side	air	9.1	2.92	0	19.7	2.5	0	26	0.47	0.09
								40.1	0.81	0.13
(b) downside	air	15.7	3.04	0	24	3.38	0	3.12	4	0.19
								49.8	6.96	0.07

sample	in	Cr [nm]	Cr SLD [\AA^{-2}]	SiO ₂ [nm]	SiO ₂ SLD [\AA^{-2}]	Polymer [nm]	SLD [\AA^{-2}]	Poly roughness [nm]	SiO ₂ [nm]	SiO ₂ SLD [\AA^{-2}]	Cr[nm]	Cr SLD [\AA^{-2}]
(c) facing state	air	15.7	3.04	24	3.38	9.25	9.87	2.54	19.7	2.5	9.1	2.92
						24.3	70.7	1.17				
						17.4	6.56	0.015				

4. おわりに

本研究では中性子反射率法を用いて親油性濃厚ポリマーブラシの構造を把握することを目的とした。以下にまとめを示す。

- (1) 中性子反射率法は親油性ポリマーブラシにおいても十分有効な薄膜解析の手法である。
- (2) 重水中における PMMA 及び PLMA の膜厚は乾燥膜厚とほとんど変わらなかった。
- (3) 重トルエン中における PMMA 及び PLMA の膜厚はそれぞれ約 135[nm]、115[nm]であり、膨潤率は 0.66、0.53 となった。

参考文献

- 1) 辻井敬亘, 濃厚ポリマーブラシとトライボロジー, SEN'I GAKKAISHI, Vol.64, NO.5 (2008), pp.144-146
- 2) Robert M.Bielecki, Maura Crobu, Nicholas D.Spencer, Polymer-Brush Lubrication in Oil:Sliding Beyond the Stribeck Curve, Tribol Lett, 49, (2013), pp.263-272
- 3) 高原淳, 栗原和枝, 前田瑞夫, ソフトマター分子設計・キャラクタリゼーションから機能性材料まで, 丸善, 東京, (2009), PP.50-57
- 4) 小林元康, 山口央基, 寺山友規, 王哲, 海道昌孝, 鈴木厚, 高原淳, 親水性ポリマーブラシの表面・界面構造とトライボロジー特性, 日本レオロジー学会誌, Vol.36, No.2, (2008), pp.107-112
- 5) 原田仁平, 結晶解析ハンドブック, 共立出版株式会社(1999), pp.449
- 6) 前田成志, 中性子反射率法による金属表面上における油性剤吸着層のナノ構造の把握, p.2-4 (2012)
- 7) BL16 ソフト界面解析装置 (SOFIA) http://www.htc.co.jp/12cyuseishi/pdf/souchi/bl16_sofia.pdf

Structural analysis of oil-compatible concentrated polymer brush by neutron reflectometry

Naoya Hanamoto, Chihiro Araki, Takashi Matsuoka, Tomoko Hirayama, Naoki Yamashita, Yoshinobu Tsujii, Tatsuro Oda and Masahiro Hino
thirayam@mail.doshisha.ac.jp

(P29) クラウンエーテルによる同位体分離

(大産大, 東工大原子炉¹, 京大炉²)

○裕 隆太、伊藤 彩、佐久間洋一¹、藤井俊行²、福谷 哲²、芝原雄司²

1. はじめに

「宇宙から反物質が消え去った謎の完全解明」には、粒子と反粒子が互いに転換できることを意味する粒子数保存則の破れの検証が鍵となる。粒子数保存則の破れはニュートリノ質量と関係することが分かっており、質量の存在を意味する振動現象が確認されたことで、粒子数保存則が破れている可能性が確実となり、現実的な唯一の実験検証法である二重ベータ崩壊研究の重要性は極端に増している。もし粒子数が保存しなければ、電子 2 個と同時に放出されるはずの 2 個のニュートリノが出ない二重ベータ ($0\nu\beta\beta$) 崩壊が起こり得る。研究に適した二重ベータ ($\beta\beta$) 崩壊核は 10 個程度あり、それぞれについて世界中で研究計画が推進され、競争が行われている。その中で、カルシウム 48 (^{48}Ca) は、崩壊の Q 値が全 $\beta\beta$ 崩壊核中で最大であることと、測定器の CaF_2 結晶 (蛍石) (図 1) の特性を利用する独自の検出器の開発で、自然存在比が 0.2% と微小な点を克服して、他の $\beta\beta$ 崩壊核と同レベル以上の観測が可能であることを示してきた。¹⁾本研究では、日本産の高純度カルシウムを原材料として、新しい同位体濃縮技術を開発し、世界に類の無い大量に濃縮された ^{48}Ca を生産し、世界最高性能の二重ベータ崩壊観測装置を建設し、粒子数保存則の破れを検証する。



図 1. 東京大学宇宙線研究所・岐阜県神岡地下 1km に建設された CANDLE(Calcium fluoride for studies of Neutrino and Dark matters by Low Energy Spectrometer)実験装置にマウントされる CaF_2 結晶。

2. カルシウムの同位体分離

カルシウム (Ca) はガス化合物が無いのでその濃縮に費用対効果の高い遠心分離法が使えず、電磁法で生産されていて、1g で 2 千万円と高価である。ton レベルの量を用意しようとする、コスト減を見込んでも兆を超える。本研究では、圧倒的に費用対効果の高いクラウンエーテルを用いる化学的な同位体濃縮法を元に技術開発を行う。クラウンエーテルに Ca イオンがはまる確率が質量に

よって異なる現象を利用する濃縮法は、ステップ毎の濃縮度は小さいが、遠心分離や電磁法の物理的方法と比較して、桁違いに小さな予算で開始でき、繰り返すことで大きな濃縮度を達成できる。特に Ca の様に費用対効果の高い方法がない元素の場合、その優位性は明らかである。また濃縮度を順次あげて行くので、目的とコストに応じた濃縮度が得られる。Ca は日本で高純度原材料が産出でき、濃縮を含めて CaF₂ 結晶までの素材から製品の全ての工程を独自の技術で産業化できる限られた素材である。

3. クラウンエーテルによる同位体分離

1967 年、Du Pont 社の C. Pedersen によって偶然発見されたクラウンエーテルは、空孔に金属を捕まえ非常に強く溶媒和出来ることから、有機溶媒に不溶であったカリウム等、アルカリ金属塩（イオン性化合物）が種々の有機合成に利用出来るようになり、当初、この金属選択的錯体形成能を利用して金属イオンを分離する方法が開発され、イオン交換樹脂が多数重合開発され、後に Cram, Lehn らにより超分子化学に発展している。²⁾これら金属イオン分離だけでなく、同位体分離にも利用できることが 1976 年、Jepson と DeWitt によって、dicyclohexyl-18-crown-6 による溶媒抽出法を Ca に適用し初めて明らかにされ、単位質量当たりの同位体分離係数($\epsilon/\Delta M$)として $0.0010 \pm 0.002(25^\circ\text{C})$ が報告された。³⁾また、Heumann と Schiefer は E. Merck 社から発売されている cryptand[2B.2.2]ポリマーを長さ 60cm、内径 1.2cm のカラムに充填し分離カラムを作成し、Ca 同位体効果の温度依存性を調べ、同位体分離係数(ϵ)は温度上昇とともに増加し、最大の ϵ として $\epsilon(^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})=1.04 \times 10^{-2}$ が温度条件 20°C で得られている。⁴⁾我々は、大量精製に向け、これら、液液抽出法（バッチ法、マイクロリアクター法）及び固液抽出法（カラム樹脂法）による多段プロセスの検証を現在、行っており、その際に重要となる濃度（分配係数）及び同位体比（分離係数）の迅速で高精度な測定法の開発を、京都大学原子炉実験所の ICP 原子発光分析器及び質量分析器を用い、行っている。

4. 現状

⁴⁸Ca は二重魔法数原子核であり、特徴的な核の平均二乗半径を有し、質量に依存する同位体効果を既に確認し^{5) 6)}、原理的な検証はクリアし、化学交換法において最大の分離係数（樹脂による固液抽出法の約 5 倍、液液抽出法³⁾の約 2 倍）を得ており、トレードオフの関係にある回収量及び分離係数の最適化に当たりマトリックスの最適化（クラウンエーテル、有機溶媒、濃度、温度、反応時間、2 相比等）を実施中で、天然存在比の 10 倍濃縮達成に向け、現実的な期待が高まっている。

5. 謝辞

本研究は、京都大学原子炉実験所の共同利用研究（プロジェクト研究 P1-7）として実施され、科研費（基盤（C）23561013 及び基盤（S）24224007）の支援を受けた。

参考文献

- 1) I. Ogawa, T. Kishimoto, S. Umehara, G. Ito, K. Yasuda, H. Kakubata, M. Miyashita, K. Takubo, K. Matsuoka, M. Nomachi, M. Saka, K. Seki, K. Fushimi, R. Hazama, H. Ohsumi, K. Okada, Y. Tamagawa, T. Jinno, N. Fujiwara, S. Yoshida, *Journal of Physics: Conference Series* **375** (2012) 042018.
- 2) "Charles J. Pedersen - Nobel Lecture: The Discovery of Crown Ethers" & "Donald J. Cram - Nobel Lecture: The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes" & "Jean-Marie Lehn - Nobel Lecture: Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives: Molecules - Supermolecules - Molecular Devices"
- 3) B.E. Jepsen and R. Dewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 1175.
- 4) K.G. Heumann and H.P. Schiefer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 406.
- 5) R. Hazama, Y. Tatewaki, T. Kishimoto, K. Matsuoka, N. Endo, K. Kume, Y. Shibahara, M. Tanimizu, *Proc. of 6th Rencontres du Vietnam*, Gioi Publishers (2007) 383: arXiv:0710.3840.[nucl-ex].: 碓隆太, "Enrichment Review (Enrichment of ^{48}Ca)", 第1回極低バックグラウンド素粒子原子核研究懇談会 招待講演, 富山市, 2013年4月, 東大宇宙線研究所、東北大ニュートリノ科学研究センター、阪大核物理研究センター主催
- 6) Y. Fujii, M. Nomura, T. Kaneshiki, Y. Sakuma, T. Suzuki, S. Umehara, T. Kishimoto, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, Vol. 46, No.2, (2010) 233.: K. Hayasaka, T. Kaneshiki, M. Nomura, T. Suzuki, Y. Fujii, *Prog. Nucl. Ener.* **50** (2008) 510.

Isotope Separation by Crown-ether

Ryuta Hazama, Aya Ito, Yoichi Sakuma, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani, Yuji Shibahara

hazama@due.osaka-sandai.ac.jp

(P30) ZrCuAl バルク金属ガラスの構造緩和に及ぼす電子線照射効果

(大阪府大工、東北大金研¹、京大原子炉²) ○石井康嗣、石山大志、小野寺直利、岩瀬彰宏、今野豊彦¹、横山嘉彦¹、佐藤紘一²、徐虬²、堀史説

1. はじめに

Zr 基バルク金属ガラスは高いガラス形成能と機械的特性を有しており、これらの特性は自由体積と呼ばれる結晶状態に比べて過剰な空隙と密接に関係している。¹⁾ バルク金属ガラスは非平衡状態であるため、熱などのエネルギーを与えることによって緩和や結晶化のような構造変化を示すため、様々なエネルギー付与による特性改質が試みられている。その一つが焼鈍である。ガラス転移温度以下で焼鈍することによって構造緩和と呼ばれる現象が起こり、結晶化はせずアモルファス状態を保ったまま密度の上昇と自由体積の収縮を起こす。^{1,2)} 近年の研究では、金属ガラス中での固体的な強い結合領域と液体的な弱い結合領域の存在が指摘されており、構造緩和がこういった領域に影響を与えることが示唆されている。^{3,4)} さらに、バルク金属ガラスは急冷による生成過程において過剰な空隙（自由体積）を内包するが、室温付近ではこの自由体積は余剰に凍結されているため低温でも長時間で緩和がすすむ。そのため、低温での予備焼鈍により余剰な自由体積は除去され理想ガラス状態に近づく。このような予備焼鈍により硬さ等の特性も変化することがわかってきている。もう一つの特性改質へのアプローチが電子線やイオンといった粒子線照射であり、我々は粒子線照射がバルク金属ガラスの機械的特性と自由体積に及ぼす影響を研究している。バルク金属ガラスでの照射効果が電子励起による損傷と弾性的弾き出し損傷が及ぼす局所構造の変化の違いに起因した機械的特性の変化であることが解った。これまで結晶材料への電子線照射は局所的に空孔型の損傷を形成し、硬さに影響する事がわかっている。しかしながらバルク金属ガラス中の原子レベルでの照射損傷形態と特性変化の相関についてあまりわかっていない。本稿ではそのうち電子線照射前に予備焼鈍を行うことにより、バルク金属ガラスの電子線照射効果における構造緩和に対する予備焼鈍の影響について報告する。

2. 実験方法

試料は傾角鋳造法により作製したバルク金属ガラス $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (10 cm × 6~8 mm φ) の棒状試料を 0.5 mm 程度のディスク状に切出したものを用いた。ガラス転移温度以下である 673 K で 5 時間焼鈍により構造緩和させた試料と焼鈍を行わない試料に対してそれぞれ室温で 8 MeV(京都大学原子炉実験所 LINAC) の電子線照射を行なった。照射量は $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ /cm² である。照射前後の各試料について、X 線回折測定、陽電子寿命測定及び同時計数ドップラー拡がり測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に予備焼鈍を行った $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ バルク金属ガラスの電子線照射線量に対する電子線照射後の陽電子寿命値変化を示す。これまで未焼鈍での同様の実験では線量の増加につれ、陽電子寿命の

変化が大きくなり最大照射量となる $2 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ では約 10 psec の陽電子寿命値の増加が見られ、電子線照射による弾き出し損傷によって形成した大きな空隙の存在を示した。また、低線量 $1 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ でもわずかに空隙の変化が起こっていた。一方、予備焼鈍を行った場合も照射による陽電子寿命の増加が観測されるが、その傾向は予備焼鈍無しの場合と異なり比較的低線量から変化が観測された。すなわち予備焼鈍無しの場合の $2 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ での 10 psec もの寿命増加が予備焼鈍後の照射では $10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ で既に 10 psec 程度の変化を示した。しかし、Fig.2 に示す通り予備焼鈍の有無に関わらず長周期構造の形成を示すようなドップラープロファイルの大きな変化は観測されなかった。金属ガラスは構造緩和によって化学的短距離秩序が形成されるという報告⁵⁾があり、予め焼鈍をした場合は理想ガラス状態に近づくために単範囲の規則構造が予備焼鈍無しの場合に比べて緻密化したことが予想される。そのため本質的なランダム構造ではなく、単範囲秩序が形成されており結晶への照射効果と同様に弾き出し損傷が主に生じており、これに対し急冷後のそのままの状態では無秩序なアモルファス領域が残留しており、照射によってこれらの領域へのエネルギー付与によって格子欠陥的な弾き出し損傷ではなくランダム構造の単範囲規則化も同時に生じているために空隙生成が顕著に現れるまでに必要な線量が高くなるためであると考えられる。そのため Zr 基バルク金属ガラスにおいては電子線照射による損傷は局所的な単範囲規則化と弾き出し損傷が起こり得るため、照射効果はマトリクス状態に依存することが分かった。

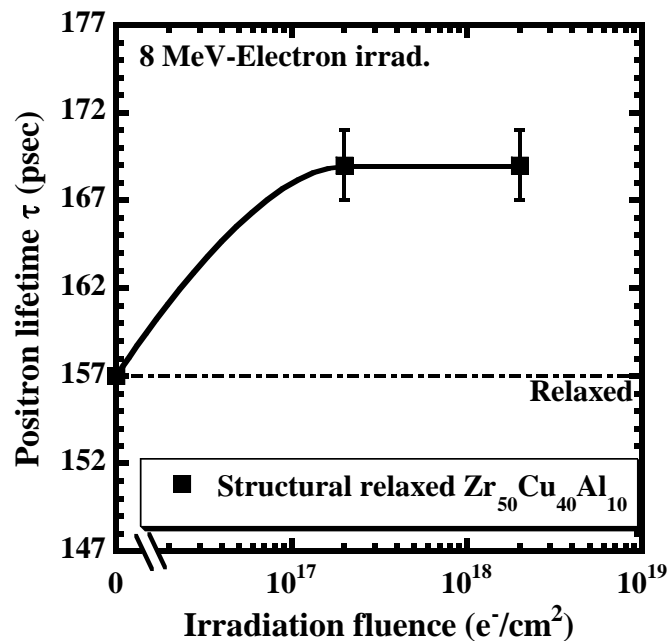


Fig. 1 予備焼鈍した $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ バルク金属ガラスへの電子線照射による陽電子寿命変化

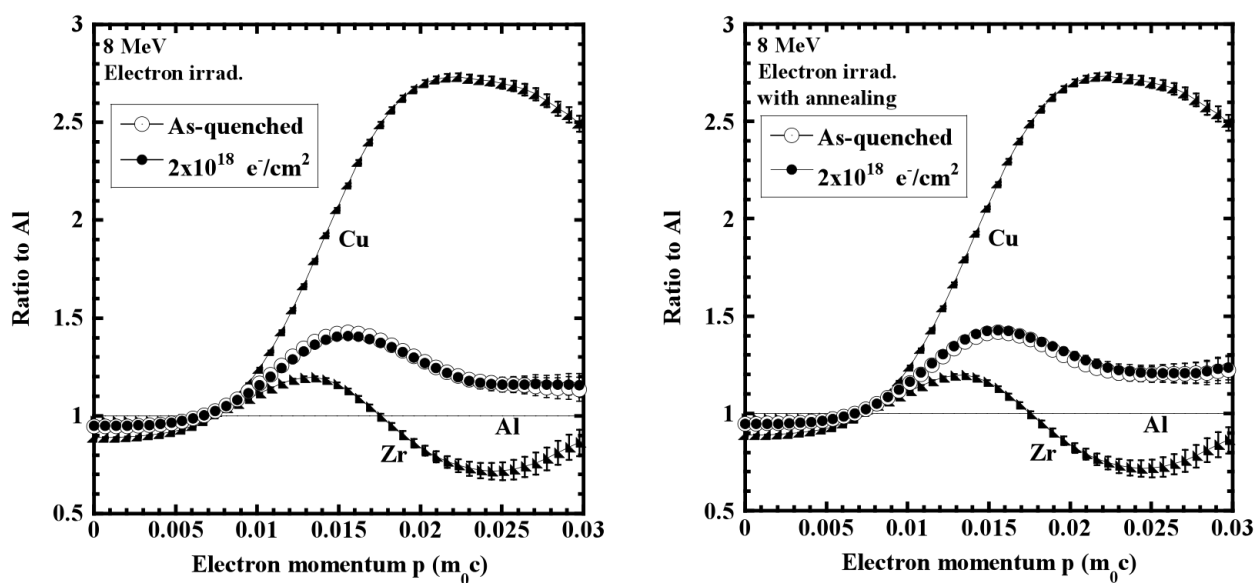


Fig. 2 未焼鈍 (左) 予備焼鈍 (右) $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ バルク金属ガラスへの電子線照射前後でのドップラープロファイル

参考文献

- 1) Yokoyama Y, Akeno Y, Yamasaki T, Liaw P K, Buchanan R A and Inoue A 2005 Mater. Trans. 46 2755-61.
- 2) Ishii A, Hori F, Iwase A, Fukumoto Y, Yokoyama Y and Konno T J 2008 Mater. Trans. 49 1975-78
- 3) Ichitsubo T and Matsubara E 2009 Mater. Sci. Eng. A 521-522 236-42
- 4) Shimono M and Onodera H 2007 Mater. Sci. Eng. A 449-451 717-21
- 5) Komatsu T and Matusita K 1986 J. Mater. Sci. 21 1693

Effects of thermal relaxation of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk glassy alloy before irradiation

Koji Ishii, Taishi Ishiyama, Naoto Onodera, Akihiro Iwase, Toyohiko Konno, Yoshihiko Yokoyama,

Koichi Sato, Qiu Xu, and Fuminobu Hori

horif@mtr.osakafu-u.ac.jp

(P31) γ 線照射還元を用いた金属ナノ微粒子の合成

(大阪府大工、京大原子炉¹) ○永田光一郎、堀達朗、小林直暉、岩瀬彰宏、坂本雅昭¹、堀史説

1. はじめに

物質がナノメートルサイズオーダーの粒子になると、バルク体とは異なった様々な性質が発現することが知られている。その性質は多岐にわたり、様々な分野において新規材料開発の研究が進められている。中でも触媒に関しては貴金属が多く使われており、その代替材料の模索と同時に高効率の活用法が求められている。その中の一つに比表面積の増大による触媒効果の向上が大きく期待できる微粒子^{1,2,3})としての利用がある。その他にも金属を微粒子にすることで表面プラズモン共鳴が起こり、金属の種類、粒径や形状などによってさまざまな光学特性を示すこともよく知られている。

微粒子の合成法としては従来、化学還元法が多く用いられてきたが、近年では超音波や電子線、 γ 線などによる照射還元でも化学的還元過程と同様のナノ粒子が生成できることがわかってきた。この方法の利点としては数ナノオーダーでの微粒子が非常に短い時間で大量に合成可能であることや、化学還元とは異なり溶媒中の分子分解による還元種を照射により作り出すため余分な還元剤を必要としないといったことがある。また通常では還元しにくい金属でも微粒子の合成が報告されている。我々はこれまで超音波や γ 線などの放射線を用いて、様々な金属微粒子の合成を行ってきた。^{1,4,5})そこで、本研究では γ 線照射を用いて触媒としてよく用いられる白金、パラジウムをはじめ、比較的還元しにくいが高価な触媒として知られるロジウムのナノ粒子の合成を試みた。

2. 実験方法

各照射溶液は白金錯体 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、パラジウム錯体 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、ロジウム粉末 (99.9%) をそれぞれ 0.5 mM、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を 8 mM またはポリエチレングリコールモノステアレート (PEG-MS) を 0.4 mM をイオン交換水に加えて調製した後、Ar ガス (99.9995%) で約 15 分間バブリングした後、 γ 線照射 (12.9 kGy/h、10 kGy) を行った。照射は大阪府立大学放射線研究センターと京都大学原子炉実験所コバルト照射施設にて室温にて行った。照射終了後、溶液は可視光-紫外光吸光度測定 (UV-vis) を行い、残りの溶液は遠心分離にて微粒子を濃縮してカーボンメッシュに滴下乾燥して回収し透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察を行った。

3. 結果と考察

γ 線照射で得られた各界面活性剤を用いて還元されたロジウム微粒子の TEM 写真をそれぞれ Fig. 1(a) と (b) に示す。PEG-MS を添加して合成したロジウム粒子は球状粒子であり、平均粒径は 10 nm であった。

それに対し、SDS を用いて合成したロジウム粒子は複数の球状粒子が凝集して大きな粒子になっているように見え、平均粒径は 24 nm であった。PEG-MS 添加溶液中のロジウム粒子は単分散で粒径にばらつきがあまり見られないのに対して、SDS の方は粒径の分散が大きかった。

各溶液の照射前後の吸光度測定の結果を Fig. 2 に示す。照射前の吸収ピーク波長が PEG-MS の方が 220 nm 付近に見られるのに対して、SDS の溶液では 210 nm 付近に見られた。この波長領域は近紫外光の吸収に対応するため、肉眼での色変化は確認できていない。照射後はどちらのピークも消失していることから γ 線照射による反応で 220nm 付近の吸収帯に対応するものが消失している。結果的にロジウムが還元されナノ粒子が生成していたことを考えると、照射前のピークはロジウムイオンに由来すると考えられる。一方、界面活性剤種によるロジウムイオンの還元反応の違いが粒径に反映されているが、照射条件は同じであるため、照射による界面活性剤の分解で生じた活性種の違いによるものと考えられる。 γ 線照射還元法により還元しにくいロジウムイオンでも超微粒子が生成可能であり、界面活性剤の種類で粒径が制御可能であることがわかった。このようにロジウムだけでなく他の元素も同様に還元してナノ粒子生成を示す呈色反応が見られ、照射還元の有効性が確認できた。

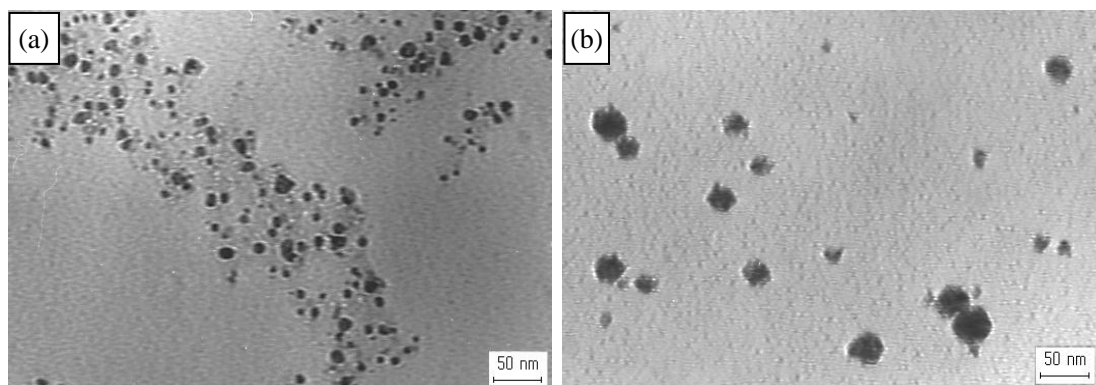


Fig. 1 各界面活性剤添加で生成したロジウム粒子の TEM 写真 : (a) PEG-MS、(b) SDS

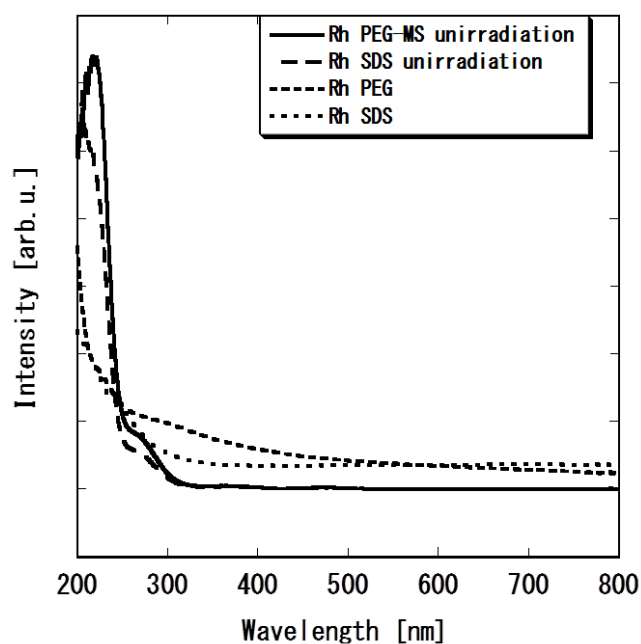


Fig. 2 各ロジウム溶液の照射前後の吸光度測定結果

参考文献

- 1) M. Nakanishia,, H. Takatania, Y. Kobayashib, F. Horia, R. Taniguchia, A. Iwasea, R. Oshima, *App. Surf. Sci.* **241** (2005) 209-212
- 2) D. Mott, J. Luo, P. N. Njoki, Y. Lin, L. Wang, C. Zhong, *Catal. Today.* **122** (2007) 378-385
- 3) W. Zhou, J. Y. Lee, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1725-1729
- 4) N. Taguchi, A.Iwase, N.Maeda, T.Kojima, R.Taniguchi, S.Okuda, T.Akita, T.Abe, T.Kambara, H. Ryuto, F.Hori: *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009) 1049-1053
- 5) A. Okamoto, K. Nagata, N. Taguchi, A. Iwase, F. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 11PH01

Synthesis of metal nanoparticles by gamma-ray irradiation reduction

Koichiro Nagata, Tatsuro Hori, Naoki Kobayashi, Akihiro Iwase, Masaaki Sakamoto and Fuminobu Hori

horif@mtr.osakafu-u.ac.jp

(P32) TIMS を用いた福島県環境試料中の Sr 同位体比分析

(京大原子炉、京大地熱¹、北大²、福島県³) ○芝原雄司、窪田卓見、福谷哲、藤井俊行、芳川雅子¹、柴田知之¹、太田朋子²、高宮幸一、奥村良、水野哲³、山名元

1. はじめに

福島第一原子力発電所の事故により、放射性ストロンチウムを含む大量の核分裂生成物が放出された。放射性ストロンチウムに関しては、半減期が 50.5 日の ⁸⁹Sr および同 28.9 年の ⁹⁰Sr が重要であり、これらはそれぞれ ²³⁵U の熱中性子照射により 4.73%と 5.77%生成される[1]。

一方、ストロンチウムには ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr および ⁸⁸Sr の 4 つの安定同位体が存在しており[2]、図 1 に示す様に、その同位体組成は核分裂生成物のそれと全く異なる。このことより、同位体組成を調べることが、放射性ストロンチウムのソース解析の情報源となると期待できる。

本研究は、事故後の安全評価に資するための、⁹⁰Sr に起因する線量の評価を補完することを目的として行っている。一般的に、⁹⁰Sr の分析は β 線測定[3]によるものが多いが、この場合、安定同位体に関する情報が得られない。このため、表面電離型質量分析装置 (TIMS) による高精度な同位体比分析の適用を試みた。

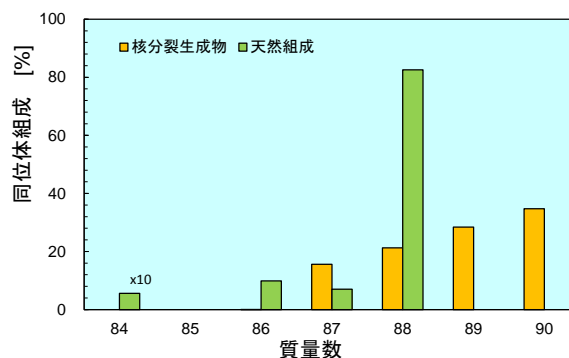


図 1 ストロンチウムの同位体組成。
天然の同位体組成との比較のために、
核分裂生成物は総量を基に規格化。

2. 実験方法

2.1. 試料調製

環境試料は、図 2 (左) に示す福島県飯舘村、双葉町および大熊町の 3 町村の 4 か所の公共区域から採取し、同 (右) に示す手順に基づいた分析を行った。採取した試料は、水洗いおよび乾燥の後に、電気炉を用いた灰化および硝酸を用いた酸処理を行い、最終的にストロンチウムの回収のために 0.1M 硝酸試料溶液 50mL に調製した。

ストロンチウムの回収は陽イオン交換樹脂、UTEVA™ 樹脂および Sr-resin を用いたイオン交換クロマトグラフィーおよび抽出クロマトグラフィーにて行った。

2.2. ストロンチウムの回収

イオン交換クロマトグラフィーでは、フッ化水素等[5]を用いたコンディショニングを施した陽イオン交換樹脂をミニカラムに 4mL まで充填し、0.1M 硝酸 30mL を流して最終調整したものを用いた。上述の 0.1M 硝酸試料溶液 50mL をカラム内に注入したのちに希硝酸水溶液を注入してアルカリ金属を除去した。次に、8M 硝酸を 50mL カラム内に注入して高イオン価元素であるアルカリ土類元素、遷移元

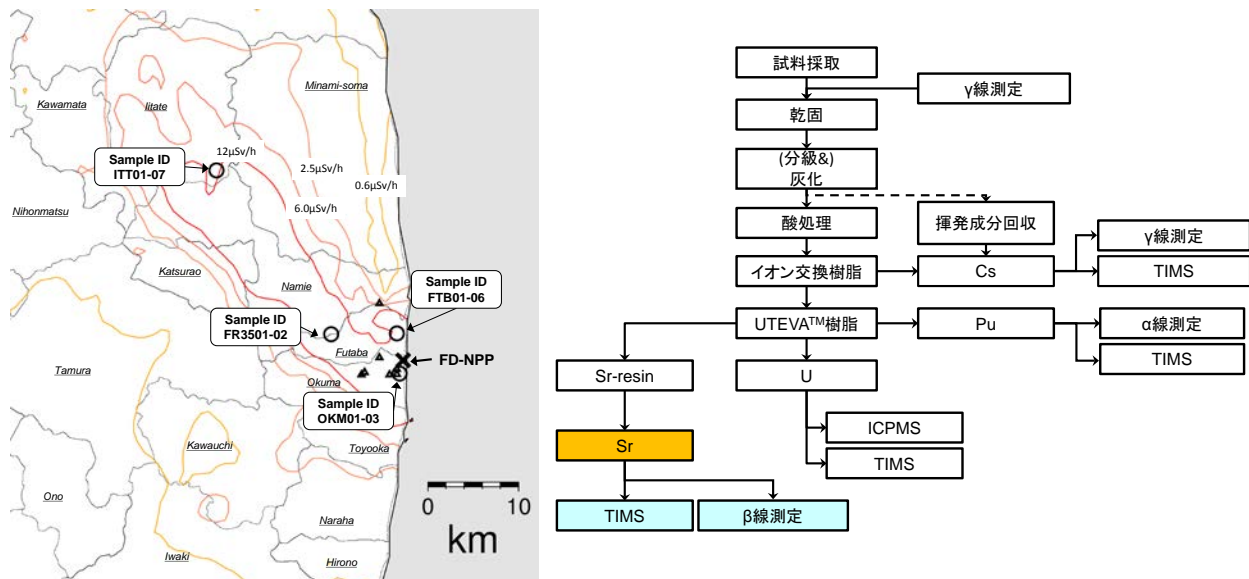


図2 試料採取地点（左）と試料調製の概要（右）。

○及び△：試料採取地点．×：福島第一原子力発電所．

地図中の空間線量率（左図）は文科省発表[4]のものより作成．

素並びに超ウラン元素を樹脂より溶出した．溶出液を乾燥させた後に，抽出クロマトグラフィーのために 8M 硝酸/0.3%過酸化水素溶液 10mL に調製した．

UTEVA 樹脂を用いた抽出クロマトグラフィーでは，希硝酸を用いたコンディショニングを行った UTEVA 樹脂をミニカラムに 1mL まで充填し，8M 硝酸/0.3%過酸化水素溶液 10mL を流して最終調整したものを用いた．試料溶液を注入した後に 8M 硝酸で洗浄して，UTEVA 樹脂に吸着されないアルカリ金属元素を回収した[6]．その溶出液を，Sr-resin を用いた抽出クロマトグラフィーのために，蒸発乾固した後に 3M 硝酸試料溶液 10mL に調製した．なお，UTEVA 樹脂に吸着されたウランの分析は別途報告する[7]．

Sr-resin を用いた抽出クロマトグラフィーでは，希硝酸を用いたコンディショニングを行った Sr-resin をミニカラムに 1mL まで充填したものを用いた．試料溶液および洗浄溶液を注入した後，0.05M 硝酸 20mL を注入してストロンチウムを回収した．その溶出液を蒸発乾固し，残渣を硝酸水溶液に溶かして同位体比分析の濃度調整，β線測定による ^{90}Sr の定量[8]，および回収率評価等のための試料とした．ストロンチウムの回収率評価は，誘導結合プラズマ四重極質量分析装置 (ICP-QMS, HP-4500, Yokogawa) を用いて行った．

2.3. ストロンチウムの同位体比分析

ストロンチウムの同位体比分析は，TIMS (Triton-T1, Thermo Fisher Scientific) を用いて，約 100ng のストロンチウムを TaO アクチベーター[5, 9]と共に Re フィラメントに塗布して行った．また，ストロンチウムの同位体比分析の標準試料として，SRM987[10]を用いた．

2.4. 照射ウランからの放射性ストロンチウムの回収と質量分析

京都大学原子炉施設にて 10mg の天然ウラン (UO_2) を照射し，放射性ストロンチウムである ^{89}Sr および ^{90}Sr を回収の後に TIMS でのスペクトル観測を行った．この時の照射時間及び中性子束はそれぞれ

れ 20 分および 2.75×10^{13} n/s cm^2 であった。照射した UO_2 からの放射性ストロンチウムを回収は、2.2 項に示している手順で行った。照射による ^{89}Sr および ^{90}Sr の生成量は非常に少量であるため、これらのスペクトル観測は二次電子増倍管検出器を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1. ストロンチウム同位体比分析の再現性

図 1 に示す様に、核分裂生成物として安定同位体である ^{87}Sr および ^{88}Sr が生成され、また、放射性同位体である ^{89}Sr および ^{90}Sr が生成される。このため、核分裂生成物のストロンチウムの分析には、安定同位体と放射性同位体の両方が利用できる。このうち、天然試料と核分裂生成物中に存在する ^{88}Sr の存在率並びにストロンチウムそのものの濃度比より、安定同位体を利用する場合には ^{88}Sr よりも ^{87}Sr の方がより適していると思われる。また、 ^{87}Sr は半減期 4.9×10^{10} 年の ^{87}Rb の β 壊変により生成されるため、地質年代学の分野では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比が重要視されている。この $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比では、図 1 に示す様に、 ^{86}Sr に対して核分裂生成物の影響を考慮する必要がないので、核分裂生成物による ^{87}Sr の影響を確認しやすい利点もある。よって、安定同位体比分析に関しては、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比を用いて行う。

SRM987 の保証値として、95%信頼区間での $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比が 0.71034 ± 0.00026 と報告されている[10]。本研究での SRM987 の 3 回の繰り返し測定の結果は表 1 に示す様に誤差範囲内で一致していることが確認できる。安定同位体比を取り扱う場合、実試料の同位体比と標準試料のそれとのずれを求めて評価することが多い。以後、このずれ ($\delta_{87/86}$) を以下に示す式を用いて評価する。

$$\delta_{87/86} = \left(\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{SRM987}} - 1 \right) \times 1000$$

飯館村で採取した ITT01~07 の試料は、表 1 に示す様に 1 つの試料を 7 分割にしたものであり、個別に化学処理を行っている。ITT01~07 の分析結果が誤差範囲内で一致していることより、化学処理を含めた再現性の確認ができる。

3.2. ストロンチウムの安定同位体比分析

本研究での環境試料中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比分析結果を図 3 に示す。この図には、標準試料である IAEA-156 の測定結果も示す（チェルノブイリ原子力発電所事故後にオーストリアで採取されたクローバーで調製されており、1986年換算で 0.0148Bq/g の ^{90}Sr が含まれている[11]。2013年時点では、 0.0079Bq/g になる）。

表 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比分析の結果

試料 ID	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比
SRM987	0.71025(2)
SRM987	0.71027(2)
SRM987	0.71027(2)
SRM987-av	0.71026(2)

括弧内：誤差範囲（標準偏差， $\pm 2\text{sd}$ ）

表 2 化学処理を含めた同位体比分析の再現性

試料 ID	試料種	$\delta_{87/86}$ 値	備考
ITT01	草	-3.28(1)	同一の試料を 7 分割
ITT02	草	-3.04(4)	
ITT03	草	-3.20(9)	
ITT04	草	-3.05(7)	
ITT05	草	-3.11(7)	
ITT06	草	-3.13(8)	
ITT07	草	-3.14(4)	
ITT-av		-3.14(6)	

括弧内：誤差範囲（標準偏差， $\pm 2\text{sd}$ ）

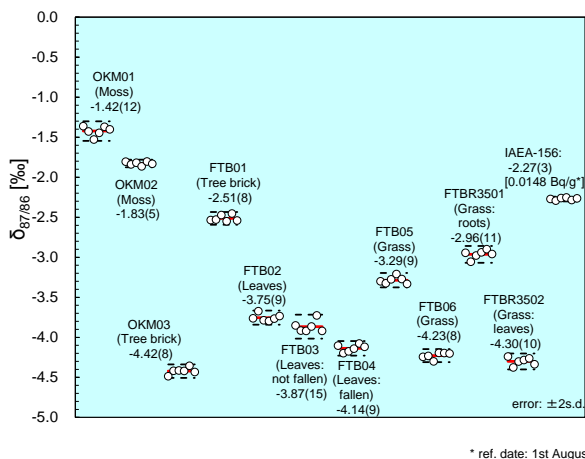


図3 環境試料中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比.

非常に少ないため、 ^{87}Sr の影響のみを考慮した。上述の関係より、FTB01 に ^{87}Sr が $5\mu\text{g}$ 存在している（一般的な植物中の Sr 量より ^{87}Sr 量を計算した値）場合、そこには 13ng は核分裂生成物由来の ^{87}Sr が含まれていることになる。このことは、図1に示す核分裂生成物の ^{87}Sr と ^{90}Sr との関係から、 29ng の ^{90}Sr が含まれていることを意味している（約 $1.4 \times 10^5 \text{ Bq}$ に相当）。これは今回行ったチェレンコフ光による β 線測定には十分以上であるが、顕著な ^{90}Sr の存在は確認されなかった。植物の産地特定のために $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比が利用されていることを踏まえて[12], FTB01 と OKM03 との $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の差は試料採取地域の土壌に因ると思われる。

FTBR3501 と FTBR3502 はともに同じ試料で、FTBR3501 は根部分、FTBR3502 は葉部分だけを分取したものである。両試料はともに同一の試料であるにもかかわらず根部分の FTBR3501 の方が $\delta_{87/86}$ が高い値を示している（つまり、重い）。この様な現象は、他の研究者からも報告されている[13]。また、鉄および亜鉛などの他の元素でも生体内での同位体分別が観測されており[14, 15], 植物に関しては根部分の方が重いことが報告されている。以上より、今回観測した FTBR3501 と FTBR3502 で観測した $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の差も同様に生体内での同位体分別によると推測される。

3.3. 放射性ストロンチウムの同位体比分析

放射性ストロンチウムの同位体比分析の基礎データ取得のため、照射した UO_2 よりストロンチウムを回収し、スペクトル観測を行った（照射後45日後および数年後の試料）。

OKM03 および FTB01 は共に樹皮であるが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比は大きな違いがあった。この違いについて、OKM03 および FTB01 の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比組成が事故前は同程度であり、OKM03 だけが核分裂生成物由来の ^{87}Sr に汚染されていると仮定すると、両試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比は以下の関係で表すことが出来る。

$$\frac{[^{87}\text{Sr}]_{\text{FTB01}}}{[^{86}\text{Sr}]_{\text{FTB01}}} = \frac{[^{87}\text{Sr}]_{\text{OKM03}} \times (1 - X) - [^{86}\text{Sr}]_{\text{OKM03}} \times [^{87}\text{Sr}]_{\text{FP}} \times X}{[^{86}\text{Sr}]_{\text{OKM03}}}$$

ここで、核分裂生成物由来の ^{86}Sr は図1に示す様

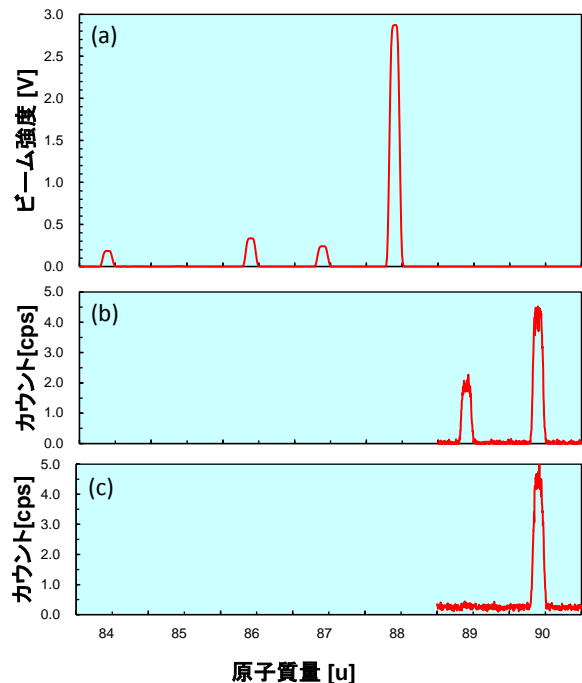


図4 ストロンチウムのスペクトル.

(a)安定同位体, (b) UO_2 照射45日後,
(c) UO_2 照射数年後

ストロンチウムの安定同位体および放射性同位体のスペクトル観測結果を図4に示す。照射から45日後の試料では、 ^{89}Sr および ^{90}Sr の両方が観測できた。ORIGEN-II コード[16]による計算では、照射後45日での ^{89}Sr および ^{90}Sr 量はそれぞれ約11pg および約25pgであり、 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 同位体比で0.45程度になることが予測される。観測したスペクトルより $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ の同位体比は約0.46であり、計算結果と一致した。このことは、また、 ^{89}Sr および ^{90}Sr が pg オーダーで試料に存在している場合には、両同位体の測定が可能であることを示している。しかしながら、今回測定した環境試料では ^{90}Sr は観測されなかったため、今回分析した試料は1pgよりはるかに少ないことが予測される。

一方、照射から数年後たった試料からは ^{90}Sr のスペクトルのみが観測され、半減期が50.5日の ^{89}Sr のスペクトルは確認できなかった。このことは、 ^{90}Sr が pg オーダーで存在している試料を用いても2013年時点では $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 同位体比による分析が困難であることを意味しており、 $^{90}\text{Sr}/^{stable}\text{Sr}$ の同位体比分析が必要になる。

質量分析装置は一般的に外部誤差が ppm レベルであると言われている。これをそのまま適用した場合、 $^{90}\text{Sr}/^{stable}\text{Sr}$ 同位体比分析を行う場合でも同位体比が 10^6 以上であることが求められる。また、図5に示す様に、環境試料中のストロンチウム濃度は ppb オーダーから数100ppm オーダーであると言われている。これらを基に、 $^{90}\text{Sr}/^{stable}\text{Sr}$ での同位体比分析の検出下限の評価を行った。

安定同位体で最も多く存在しているのは、存在割合が約82%の ^{88}Sr である。これを用いた $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 同位体比分析を行う場合、検出下限を上回るための ^{90}Sr 量は、ほとんどの環境試料で1Bq/g以上となる必要がある。一方、安定同位体の中で最小の存在割合を示す ^{84}Sr (約0.56%) を用いた場合、 $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ 同位体比の適用範囲は ^{88}Sr よりも広がる事が図5より期待できる。 $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ 同位体比の適用法の検討に加えて検出器並びに検出方法の改良および天然由来のストロンチウム濃度の低い試料の入手により、この適用範囲はさらに広くできると思われる。

4. まとめ

福島県下より採取した環境試料よりストロンチウムを回収し、TIMSによる同位体比分析をおこなった。今回の分析では、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の変化は観測したが、 ^{90}Sr は観測されなかった。

核分裂生成物由来の ^{87}Sr による $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比への影響について検討した結果、今回観測した $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の変動は生体反応による同位体分別効果によるものであろうとの結論に達した。一方、照射した UO_2 より回収した放射性ストロンチウムの分析より、 ^{89}Sr および ^{90}Sr のスペクトル観測が pg オーダーで出来ることを確認した。

$^{90}\text{Sr}/^{stable}\text{Sr}$ 同位体比による検出下限の評価より、現時点での分析に関しては、 $^{90}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ 同位体比が最も適しているとの結論に達した。

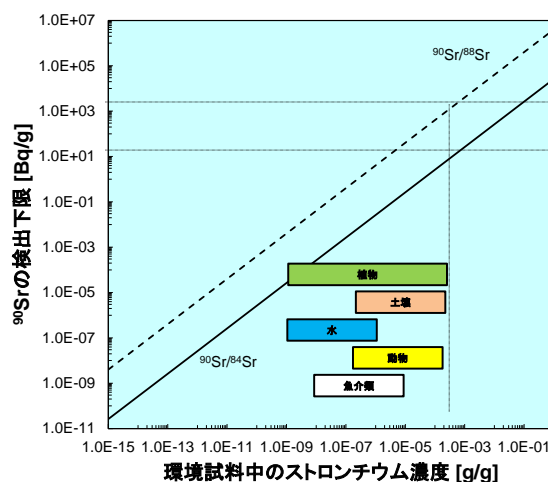


図5 TIMSによる環境試料中 ^{90}Sr の検出下限。

参考文献

- [1] Shibata K, Iwamoto O, Nakagawa T, Iwamoto N, Ichihara A, Kunieda S, Chiba S, Furutaka K, Otuka N, Ohasawa T, Maruta T, Matsunobu H, Zukeran A, Kawada S, Katakura J (2011) *J Nucl Sci Technol*, 48; 1-30.
- [2] Berglund M, Wieser ME (2011) *Pure Appl Chem*, 83;397-410.
- [3] Steinhäuser G, Schauer V, Shozugawa K (2013) *PLOS ONE*, 8, e57760.
- [4]
http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chousa/gijyutu/017/shiryo/__icsFiles/afieldfile/2011/09/02/1310688_1.pdf
- [5] Yoshikawa M, Nakamura E (1993) *J Min Petr Econ Geol*, 88; 548-561.
- [6] Lee MH, Park JH, Oh SY, Ahn HJ, Lee CH, Song K, Lee MS (2011) *Talanta*, 86; 99-102.
- [7] Shibahara Y, Kubota T, Fujii T, Fukutani S, Ohta T, Takamiya K, Okumura R, Mizuno S, Yamana H, *submitted*
- [8] Kubota T, Shibahara Y, Fujii T, Fukutani S, Ohta T, Takamiya K, Okumura R, Mizuno S, Yamana H, *submitted*
- [9] Brick JL (1986) *Chem Geol*, 56; 73-83.
- [10] https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=987
- [11] Strachnov V, Valkovic V, Dekner R (1991) Report on the Intercomparison run IAEA-156: Radionuclides in Clover. IAEA/AL/035, IAEA, Vienna, Austria.
- [12] Almeida CM, Vasconcelos MTSD (2001) *J Anal At Spectrom*, 16; 607-611
- [13] de Souza G F, Reynolds B C, Kiczka M, Bourdon B (2010) *Geochim Cosmochim Acta*, 74; 2596-2614.
- [14] Moynier F, Fujii T, Wang K, Foriel J (2013) *Compt Rend Geosci*, 345; 230-240.
- [15] Weiss DJ, Mason TFD, Zhao FJ, Kirk GJD, Coles BJ, Horstwood MSA (2005) *New Phytologist* 165; 703-710.
- [16] Ludwig SB, Renier, (1989) ORNL/TM-11018.

Analysis of strontium isotope composition in environmental samples obtained in Fukushima prefecture by TIMS
Y. Shibahara, T. Kubota, S. Fukutani, T. Fujii, M. Yoshikawa, T. Shibata, T. Ohta, K. Takamiya, R. Okumura,
S. Mizuno and H. Yamana
y-shibahara@rri.kyoto-u.ac.jp

(P33) TIMS による福島県下で採取した環境試料の U 同位体比組成

(京大原子炉、北大¹、福島県²) ○芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、
太田朋子¹、高宮幸一、奥村良、水野哲²、山名元

1. はじめに

ウランは環境中に広く分布しており、天然には²³⁴U、²³⁵U および²³⁸U の主要な同位体が表 1 に示す範囲で存在している。

福島第一原子力発電所の事故により、多くの核分裂生成物や核燃材料が広範囲に放出された。放出されたこれらの物質のうち、重要元素の 1 つであるウランはその重さのために放出されても発電所近くに分布することが予測される。

本研究の目的は、安全評価の観点から、福島県下で採取した環境試料から回収したウランの同

表 1 天然でのウラン同位体の存在割合[1].

同位体	天然での範囲 [%]
²³⁴ U	0.0050-0.0059
²³⁵ U	0.7198-0.7207
²³⁸ U	99.2739-99.2752

位体比を調べることにある。福島第一原子力発電所ではウラン燃料と MOX 燃料が使用されており、²³⁵U の濃縮率はそれぞれ 3.4~3.7w% および 1.2w% であると言われている[2]。一方、使用済み核燃料には²³⁵U の中性子吸収により生成された²³⁶U が含まれており、加速器質量分析装置 (AMS) を用いた福島県下の河川および福島近海の海水中の²³⁶U/²³⁸U 同位体比分析の報告がある[3]。本研究では、福島県下の土壌、植物などの環境試料のうち植物試料を対象とした、表面電離型質量分析装置 (TIMS) を用いた²³⁵U/²³⁸U 同位体比の分析を行う。

2. 実験方法

2.1. 試料調製

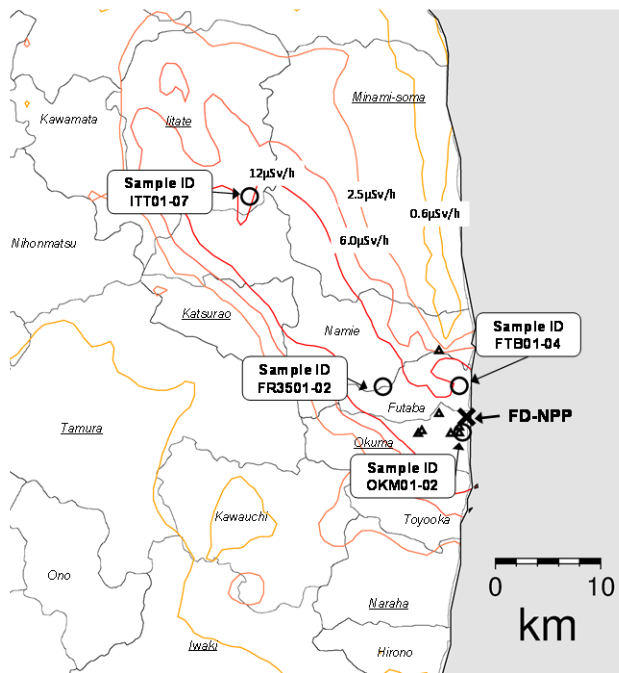
環境試料は、図 1 に示す福島県飯舘村、双葉町および大熊町の 3 町村の 4 か所の公共区域から採取した。採取した試料は、水洗いおよび乾燥の後に、電気炉を用いた灰化および硝酸を用いた酸処理を行い、最終的にウランの回収のために 0.1M 硝酸試料溶液 50mL に調製した。

ウランの回収は陽イオン交換樹脂および UTEVATM 樹脂を用いたイオン交換クロマトグラフィーおよび抽出クロマトグラフィーにて行った。

2.2. ウランの回収

イオン交換クロマトグラフィーでは、フッ化水素等[5]を用いたコンディショニングを施した陽イオン交換樹脂をミニカラムに 4mL まで充填し、0.1M 硝酸 30mL を流して最終調整したものを用いた。上述の 0.1M 硝酸試料溶液 50mL をカラム内に注入したのちに希硝酸水溶液を注入してアルカリ金属を除去した。次に、8M 硝酸を 50mL カラム内に注入して高イオン価元素であるアルカリ土類元素、遷移元素並びに超ウラン元素を樹脂より溶出した。溶出駅を乾燥させた後に、抽出クロマトグラフィーのために 8M 硝酸/0.3%過酸化水素溶液 10mL に調製した。

抽出クロマトグラフィーでは、希硝酸を用いたコンディショニングを行った UTEVA 樹脂をミニカ



試料採取地点	試料ID	試料種	備考
飯舘村	ITT01	草	1試料を7分割したもの
	ITT02	草	
	ITT03	草	
	ITT04	草	
	ITT05	草	
	ITT06	草	
	ITT07	草	
大熊町	OKM01	コケ	
	OKM02	コケ	
双葉町	FTB01	樹皮	
	FTB02	木の葉	
	FTB03	木の葉	
	FTB04	木の葉	
オーストリア	FTBR3501	草(根部分)	同一1試料
	FTBR3502	草(葉部分)	
オーストリア	IAEA-156	草	2回繰り返し測定

図1 試料採取地点と試料の詳細.

○及び△：試料採取地点. ×：福島第一原子力発電所.

空間線量率は文科省発表[4]の資料より作成.

ラムに 1mL まで充填し, 8M 硝酸/0.3%過酸化水素溶液 10mL を流して最終調整したものを用いた. 試料溶液を注入した後に, 8M 硝酸で洗浄してカラム内を UTEVA 樹脂に吸着されている超ウラン元素だけにし, さらに 2M 硝酸/0.02M ヒドロキシルアミン/0.02M アスコルビン酸溶液, 9M 塩酸および 5M 塩酸/0.05M シュウ酸溶液を用いてウラン以外の超ウラン元素を排除した. 最終的に, ウランの回収はそこに 1M 塩酸を注入することで行い[6], 溶出液を蒸発乾固した. 残渣を硝酸水溶液に溶かし, 同位体比分析のための濃度調整並びに回収率評価等のために, 誘導結合プラズマ四重極質量分析装置 (ICP-QMS, HP-4500, Yokogawa) を用いたウラン濃度の分析を行った.

2.3. ウランの同位体比分析

同位体比分析は, TIMS (Triton-T1, Thermo Fisher Scientific) でのダブルフィラメント方式[7]を用いて行った. 同位体比測定での標準試料として CRMU010 (^{235}U : 1%) を用いて, 1M 硝酸で調製したウラン濃度 1ppm の試料溶液 1μL をフィラメントに塗布した (フィラメントへのウラン塗布量: 1ng). なお, フィラメントへの塗布量が少量であるため, 同位体比分析は二次電子増倍管検出器を用いて行った.

3. 結果と考察

3.1. ウラン同位体比分析の再現性

CRMU010 の ^{235}U および ^{238}U の原子分率の保証値 (95%信頼区間) は, それぞれ 1.0037 ± 0.0010 および 98.984 ± 0.0010 である[8, 9]. これらより, CRMU010 の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は以下の様に求められる:

$$[^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{CRMU010}} = (1.0037 \pm 0.0010) / (98.984 \pm 0.0010) = 0.01014 \pm 0.00001.$$

本研究で測定した CRMU010 の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は図 2 の様になっており, 3 回の繰り返し測定結果は

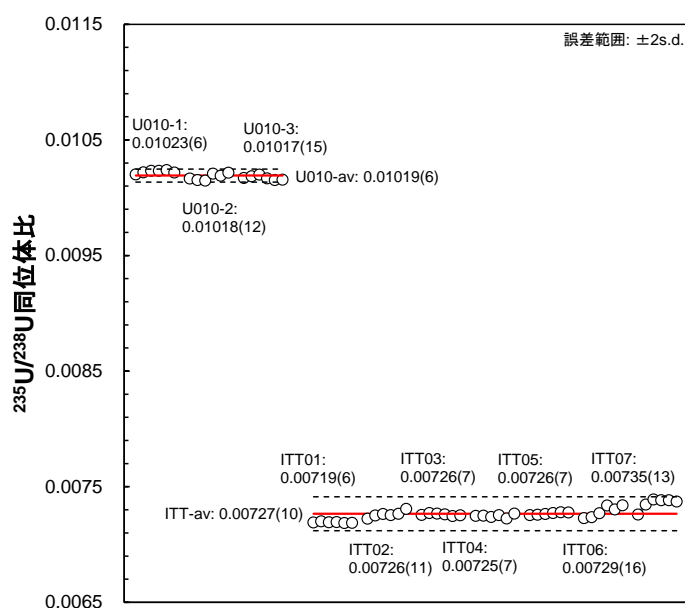


図2 外部誤差，内部誤差を含めた
U 同位体比分析の再現性.

誤差範囲内で一致した．3 回の測定結果から， $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の平均値を以下の様に求めた：

$$[^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{U010-av}} = 0.01019 \pm 0.00006.$$

ここで，誤差範囲は $\pm 2\text{sd}$ を示している．この値は，上述の保証値と誤差範囲内で一致していることが確認できる．

一方，飯舘村で採取した試料は，一つの試料を7分割したものであり，それらすべてに同じ工程でウランの回収を行っている．よって，ITT01～同07の分析結果より化学処理を含めた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比分析の再現性が確認できる．図2に示す様に，飯舘村より採取した試料は全て誤差範囲内で一致しており， $[^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{ITT-av}} = 0.00727 \pm 0.00010$ を得た．

3.2. 福島県下採取の環境試料のウラン同位体比分析

大熊町および双葉町で採取した試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比分析結果を表2に示す．表2には，チェルノブイリ原子力発電所事故後にオーストリアで採取されたクローバーから成る標準試料 IAEA-156[10]の測定結果も示す．

大熊町で採取した2試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比はそれぞれ 0.00735 ± 0.00005 および 0.00727 ± 0.00018 であり，両試料は誤差範囲内で一致した．また，これらの平均値 ($[^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{OKM-av}}$) は， 0.00731 ± 0.00010 であった．双葉町で採取した試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比も同様に全て誤差範囲内で一致しており，この平均値および IAEA-156 の2回測定の平均値はそれぞれ， 0.00729 ± 0.00005 および 0.00729 ± 0.00002 であった．

今回分析した試料は全て良く似た値を示しており，全ての試料の平均値 ($[^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{all-av}}$) は， 0.00728 ± 0.00008 であった．この値は，表1に示す天然ウランの同位体比とほぼ一致しており，今回測定した試料は，検出限界を超えるような有意な汚染は確認されなかった．

双葉町および大熊町の試料採取地点は図1に示す様に福島第一原子力発電所の3km圏内にあっただにもかかわらず，今回の分析ではウランによる有意な汚染は確認されなかった．そこで，標準試料 CRMU010 および環境試料の分析結果を基に， $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比分析での汚染の検出下限の評価

表2 環境試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比分析結果.

試料採取地点	試料 ID	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比
飯舘村	ITT-av	0.00727(10)
大熊町	OKM01	0.00735(05)
	OKM02	0.00727(18)
	OKM-av	0.00731(10)
双葉町	FTB01	0.00726(10)
	FTB02	0.00730(16)
	FTB03	0.00732(14)
	FTB04	0.00729(27)
	FTBR3501	0.00732(04)
	FTBR3502	0.00727(11)
	FTB-av	0.00729(05)
オーストリア	IAEA-156-1	0.00728(07)
	IAEA-156-2	0.00729(08)
	IAEA-156-av	0.00728(02)

括弧内は誤差範囲 (標準偏差, $\pm 2\text{sd}$)

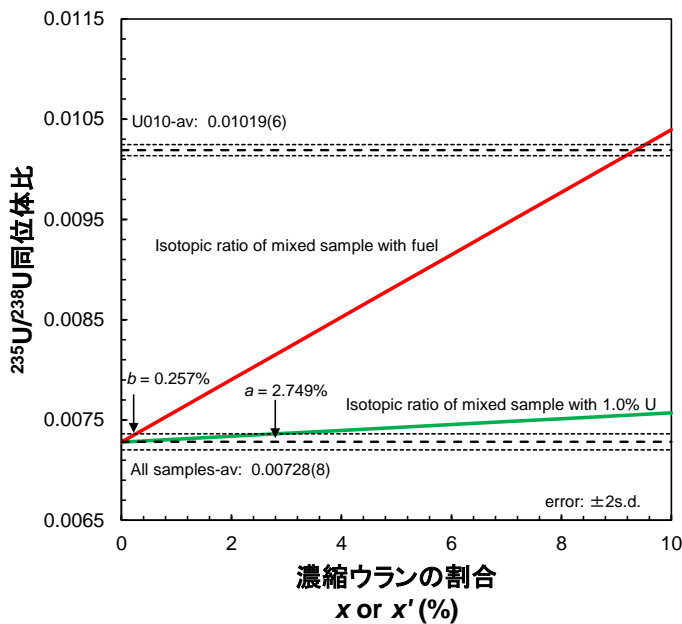


図3 天然Uと濃縮Uが混合した場合のU同位体比の変化。

ここに示す通りとなる。1.0%の濃縮ウランによる汚染場合、検出に必要な汚染の割合 (a) は、以下の式より、

$$0.00736 = \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{U010-av}} [^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}} a + [^{235}\text{U}]_{\text{All samples-av}} [^{238}\text{U}]_{\text{U010-av}} (1-a)}{[^{238}\text{U}]_{\text{U010-av}} [^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}}}$$

$$a = 0.02749$$

と見積もられ、2.7%以上の汚染では検出可能と推測できる。

福島第一原子力発電所で使用されていた核燃料では、最大3.7%の濃縮ウランが使用されていた[2]。上述と同様に、この場合での汚染の検出下限を以下の式を用いて見積もった：

$$y' = \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{mixed}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{mixed}}} = \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{fuel}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{fuel}}} x' + \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{All samples-av}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}}} (1-x')$$

ここで、 y' および x' はそれぞれ3.7%の濃縮ウランに汚染されたウランの同位体比およびその割合を示す。この式より、3.7%の濃縮ウランの場合の検出下限 (b) は、

$$0.00736 = \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{fuel}} [^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}} b + [^{235}\text{U}]_{\text{All samples-av}} [^{238}\text{U}]_{\text{fuel}} (1-b)}{[^{238}\text{U}]_{\text{fuel}} [^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}}}$$

$$b = 0.00257$$

となり、1.0%の濃縮ウランの場合の1/10程度の汚染でも検出可能と予測される。

環境試料の場合、土壌に比べて生体試料に関するウランの濃度分析結果は乏しい[11-14]が、報告されている値は0.9~140ppbの範囲であり、今回分析した福島県下採取の環境試料中のそれ(0.3~438ppb)と大まかに一致している。また、これらの値から、中央値として14.4ppbを得た。このウラン濃度の場合、福島第一原子力発電所事故で放出されたウランによる汚染の検出下限は37pptとなる。

を試みた。

全ての試料の平均値より、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比が0.00736 (= 0.00728 + 0.00008)より大きい場合には、有意な差があるとした。天然ウランが1.0%の濃縮ウラン(MOX燃料に近い)に汚染された場合、その試料のウラン同位体比 (y) は以下のように表すことができる：

$$y = \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{mixed}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{mixed}}}$$

$$= \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{U010-av}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{U010-av}}} x + \frac{[^{235}\text{U}]_{\text{All samples-av}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{All samples-av}}} (1-x)$$

ここで、 x は1.0%の濃縮ウランの割合である。 x に対する y の変化の様子は図3

4. まとめ

福島県内の3地点より環境試料を採取し、ウランの回収を行った。TIMSによる $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比分析の結果、測定した全ての試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は天然ウランのそれと一致しており、汚染のレベルは検出下限以下であることが分かった。TIMSによる分析結果を基に、核燃料ウランが汚染した場合の検出下限を評価したところ、0.26%程度と見積もられた。

参考文献

- [1] Bohlke JK, de Laeter JR, De Bièvre P, Hidaka H, Peiser HS, Rosman KJR, and Taylor PDP (2005) *J Phys Chem Ref Data* 34: 57-68.
- [2] <http://www.nsr.go.jp/archive/nsc/shinsashishin/pdf/1/ho007.pdf>
- [3] Sakaguchi A, Kadokura A, Steier P, Tanaka K, Takahashi Y, Chiga H, Matsushima A, Nakashima S, Onda Y (2012) *Geochemical J*, 46; 355-360.
- [4] http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chousa/gijyutu/017/shiryo/___icsFiles/afieldfile/2011/09/02/1310688_1.pdf
- [5] Yoshikawa M, Nakamura E (1993) *J Min Petr Econ Geol*, 88; 548-561.
- [6] Lee MH, Park JH, Oh SY, Ahn HJ, Lee CH, Song K, Lee MS (2011) *Talanta*, 86; 99-102.
- [7] Platzner IT (1997) *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, Willey, Chichester.
- [8] Neuhoff J (2008) *Nat Bur Stand (U.S.), Spec Publ*, 267-27.
- [9] Richter S, Goldberg SA (2003) *Int J Mass Spectrom*, 229; 181-197.
- [10] Strachnov V, Valkovic V, Dekner R, (1991) Report on the Intercomparison run IAEA-156: Radionuclides in Clover. IAEA/AL/035, IAEA, Vienna, Austria.
- [11] Yoshida S, Muramatu Y, Tagami K, Uchida S (1998) *Environ Int*, 24; 275-286.
- [12] Haraguchi H (2003) *J Anal Atom Spectrom*, 19; 5-14.
- [13] Igarashi Y, Kim CK, Takaku Y, Shiraishi K, Yamamoto M, Ikeda N (1990) *Anal Sci*, 6; 157-164.
- [14] Yoshida S, Muramatu Y, Tagami K, Uchida S, Ban-nai T, Yonehara H, Sahoo S (2000) *J Environ Radioanal*, 50; 161-172.

Analysis of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in environmental samples obtained in Fukushima prefecture by TIMS
Y. Shibahara, T. Kubota, T. Fujii, S. Fukutani, T. Ohta, K. Takamiya, R. Okumura, S. Mizuno, and H. Yamana
y-shibahara@rri.kyoto-u.ac.jp

(P34) 新規含ホウ素化合物の設計・合成と BNCT およびホウ素 NMR の試み

(東京理大薬¹、東京理大がん基盤科学技術研究セ²、ブルカー・バイオスピン³、東京理大生命医科学研⁴、理研脳科学総合研究セ⁵、京大原子炉⁶)

○青木 伸^{1,2}、田中 智博¹、荒木 力太³、西浦 由紀子¹、澤本 泰宏¹、久松 洋介^{1,2}、鈴木 利宙^{2,4}、堀江 和峰⁴、西道 隆臣⁵、小野 公二⁶、櫻井 良憲⁶、増永 慎一郎⁶、近藤 夏子⁶、福井 真澄⁶、安部 良^{2,4}

ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT: Boron Neutron Capture Therapy) は、これまでの方法では治療困難であった浸潤性がんや多発性がんなどの治療法として期待されている¹⁾。そのために、がん組織へ選択的に集積する含ホウ素薬剤の開発が重要である。これまでに、BNCT 用のホウ酸化合物が数多く報告されてきたが、そのがん組織移行性、BNCT 活性、副作用などの観点から、phenylalanine (BPA) と mercaptoundecahydro-closo-dodecaborate (BSH) が有力視されている。しかし、BPA は水溶性が低く、BSH は細胞膜透過性が低い、などという欠点がある。また、BPA の体内分布を観測するために、放射性同位元素であるフッ素-18 を導入した ¹⁸F-BPA を用いる PET 観測が行われているが、それ以外に含ホウ素薬剤の体内分布を直接観測する方法は殆どない。そこで我々は、BNCT 用含ホウ素薬剤の設計、合成と、その体内分布を直接観測する方法を検討している。

札幌医大の佐原、東京理大の坂口、菅原らによって、スギノリ (Sea algae) やウニ (Sea urchin) から sulfoquinovosylacylglycerol (SQAG) 類が発見された²⁾。SQAG はがん組織集積性をもち、抗がん縮小作用と放射線増感作用を有することが判明した。一方我々は、中性 pH 水溶液中で金属錯体を生成すると、¹¹B NMR シグナルが変化するプローブを発見し、Jurkat 細胞へ導入した金属イオンを ¹¹B NMR (In-cell ¹¹B NMR) で検出することに成功した³⁾。これらの知見をもとに、本研究では SQAG 誘導体を D-glucose から合成するとともに、SQAG の疎水性長鎖カルボン酸部分にカルボランなどのホウ素クラスターを導入した誘導体を合成した。そして、これらの水溶液中の物理学的挙動と、培養がん細胞内への導入量と細胞毒性を測定した。含ホウ素化合物のホウ素 NMR (MRI) の結果についても報告する予定である。

参考文献

- 1) a) Hawthorne, M. F.; Maderna, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3421–3434.
b) Robst, T. U. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 391–403.
c) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. *Arkivoc*, **2008**, 47–61.
d) Barth, R. F.; Vincente, M. G. H.; Harling, O. K.; Kiger, W. S., III; Riley, K. J.; Binns, P. J.; Wagner, F. M.; Suzuki, M.; Aihara, T.; Kato, I.; Kawabata, S. *Radiation Oncol.* **2012**, *7*, 146–167.
- 2) a) Sahara, H.; Ishikawa, M.; Takahashi, N.; Ohtani, S.; Sato, N.; Gasa, S.; Akino, T.; Kikuchi, K. *Br. J. Cancer* **1997**, *75*, 324–332.
b) Ohta, K.; Mizushina, Y.; Hirata, N.; Takemura, M.; Sugawara, F.; Matsukage, A.; Yoshida, S.; Sakaguchi, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 684–686.
c) Hanashima, S.; Mizushina, Y.; Yamazaki, T.; Ohta, K.; Takahashi, S.; Sahara, H.; Sakaguchi, K.; Sugawara,

F. Bioorg. Med. Chem. **2001**, *9*, 367–376.

d) Takakusagi, Y.; Takakusagi, K.; Ida, N.; Takami, M.; Matsumoto, Y.; Nakabayashi, T.; Aoki S.; Murata, H.; Ohta, K.; Sugawara, F.; Sakaguchi, K. *Med. Chem. Commun.* **2011**, *2*, 1188–1193.

3) Kitamura, M.; Suzuki, T.; Abe, R.; Ueno, T.; Aoki, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11568–11580.

Design and synthesis of new boron compounds and their application to BNCT and boron NMR

Shin Aoki, Tomohiro Tanaka, Rikita Araki, Yukiko Nishiura, Yasuhiro Sawamoto, Yosuke Hisamatsu, Toshihiro Suzuki, Kazutaka Horie, Takaomi Saido, Koji Ono, Yoshinori Sakurai, Shinichiro Masunaga, Natsuko Kondo, Masumi Fukui and Ryo Abe

shinaoki@rs.noda.tus.ac.jp (Shin Aoki)

(P35) BNCT の免疫系への影響に関する基礎検討

(東理大総研¹、東理大生命²、東理大薬³、京大原子炉⁴)

○堀江和峰¹、鈴木利宙²、月本光俊³、森 夏樹³、西野圭祐³、櫻井良憲⁴、
増永慎一郎⁴、近藤夏子⁴、福井真澄⁴、小野公二⁴、青木 伸³、安部 良^{1,2}

1. はじめに

ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)はがん局所の治療法であるため全身のがん細胞を破壊することは不可能であり、がん細胞の完全な除去には主要ながん巣を除去したのちに、体内の免疫系により残存がん細胞を破壊するプロセスは必要不可欠と考えられている。生体のがんに対する免疫機構の存在が1990年前後より科学的に証明され¹⁾、がんに対する第4の治療法として副作用の少ないがん免疫療法は期待され久しい。近年では、生体において抗がん剤や放射線療法によるがん細胞の傷害を起点に、がんに対する免疫応答が誘導され、全身に残存するがん細胞の排除に寄与していることが免疫不全マウス、免疫シグナル分子欠損マウスを用い証明されつつあり^{2, 3)}、全体的ながん治療効果のために抗腫瘍免疫動態の把握は今後さらに重要になると考えられる。これまでBNCTによる抗腫瘍効果発揮に至るメカニズムについては生体レベルでは十分に明らかにされておらず、BNCT後の生体の免疫系への影響についての知見はこれまで皆無に近かった。そこで今夏より我々はBNCTの免疫機能を含めた生体に対する影響の解析に着手した。

2. 実験方法

東京理科大学生命医科学研究所にて飼育、作製した6-8週齢の野生型C57/BL6マウス、もしくはマウス悪性黒色腫細胞B16細胞を右側後肢に皮下移植後、7-8日経過した野生型C57/BL6担癌マウスを中性子照射実験予定日の1週間前に京都大学原子炉実験所動物飼育施設に搬送し、維持飼育した。

東京理科大学生命医科学研究所にて野生型C57BL/6マウスより大腿骨を採取し骨髄細胞を採取し、*in vitro*においてGM-CSF(40 ng/ml)存在下で樹状細胞(dendritic cell; DC)を分化誘導した。分化誘導7日目に細胞を回収し、京都大学へ輸送し、GM-CSF(40 ng/ml)存在下で再度一晩培養した。翌日細胞を回収し担癌マウスへの移入に用いた。

BPA(250 mg/kg)を皮下投与した正常野生型C57BL/6マウス後肢に対して、京都大学研究用原子炉(KUR)1 MW 運転下、中性子線照射(50 min)を施し、翌日に尾静脈より末梢血を採取し細胞数を計測した。中性子線照射後48時間後にマウスを解剖し、鼠径、腋下リンパ節、脾臓、胸腺を採取した。リンパ節、脾臓はシングルセルに調製した後、細胞数を測定し、それらサンプルを東京理科大学に輸送し各構成サブセットの割合をフローサイトメーターを用いて解析した。

BPA(250 mg/kg)を皮下投与した正常野生型C57BL/6マウス後肢に対して、京都大学研究用原子炉(KUR)1

MW 運転下、中性子線照射(50 min)を施し、翌日に BNCT の抗原に対する primary response への影響を評価するために、モデル抗原 gp33 ペプチドと KLH タンパク質を CFA と混合し両後肢 footpad に免疫を行った。この際、BPA の投与有無、中性子線照射の有無、抗原の免疫の有無の組み合わせによって、計 8 群を設定した。中性子線照射後から 1 週間経過した後にマウスは東京理科大学に再搬入され、免疫 10 日後の時点でマウスを解剖した。解剖したマウスよりリンパ節、脾臓を採取し、細胞数の測定、各構成サブセットの割合をフローサイトメーターを用いて解析した。リンパ節は、免疫部位に対する所属リンパ節である膝窩リンパ節、非所属リンパ節として腋下リンパ節を採取した。

gp33 ペプチドに対する応答性を評価するために、各リンパ組織中の細胞における gp33 ペプチド反応性 T 細胞受容体を有する T 細胞頻度を LCMV-tetramer を用いてフローサイトメリー解析を行った。また、採取した各部位のリンパ節細胞、脾細胞をそれぞれ 1×10^5 、 5×10^5 個、抗 IFN- γ 抗体 coating 済の 96-well plate に播種し、そこに $1 \mu\text{M}$ となるように gp33 ペプチドを添加し、一晚培養した。培養後プレートを洗浄後、ビオチン標識抗 IFN- γ 抗体を加え plate を 2 時間室温反応させた。Plate を洗浄し、次いでストレプトアビジン-HRP を plate に加え 1 時間反応後、plate を洗浄し、基質液を加え IFN- γ の spot を呈色し、その数をカウントした(IFN- γ ELISPOT assay)。

KLH タンパク質に対する応答性を評価するために、採取した脾細胞 5×10^5 個を 96-well plate に播種し、そこに 10 mg/ml となるように KLH タンパク質を添加し、4 日間培養した。培養後の培養上清を回収し、その上清中に含まれる IFN- γ を ELISA によって定量した。

BPA(250 mg/kg)を皮下投与した B16 担癌 C57BL/6 マウスに対して、KUR 1 MW 運転下時に中性子線照射(50 min)を施した。翌日抗腫瘍効果の増強を期待し、同系マウス(C57/BL6)由来の樹状細胞、脾細胞をそれぞれ 2×10^6 (*i.t.*)、 2×10^7 個(*i.v.*)担癌マウスへ移入を試行した(DC + adaptive cell transfer; ACT)。その後マウスの腫瘍サイズを経時的に測定した。中性子線照射後から 1 週間経過した後にマウスは東京理科大学に再搬入され、腫瘍サイズを継続して測定した。腫瘍面積(mm^2)は、(長径)×(短径)/ $4 \times \pi$ より算出した。

3. 実験結果

マウス免疫系に対する中性子線照射早期の影響を調べるため、正常野生型 C57BL/6 マウスを、無処置、BPA 投与、中性子線照射、BPA 投与+中性子線照射の 4 群を設定し、KUR において 50 min、右側後肢のみ中性子遮蔽装置より露出させ中性子線照射(1 MW, 50 min)を行った。照射 24 時間後、マウス末梢血中の血球細胞数は無処置、BPA 投与、中性子線照射、BPA 投与+中性子線照射群においてそれぞれ、 $72.2 \pm 47.1 \times 10^4$ cells/ml、 $116.7 \pm 46.0 \times 10^4$ cells/ml、 $5.6 \pm 12.4 \times 10^4$ cells/ml、 $1.1 \pm 2.5 \times 10^4$ cells/ml であった。照射 48 時間後の中性子照射群におけるリンパ節(腋下、鼠径)と脾細胞数は T 細胞数、B 細胞数ともに両組織において、中性子線非照射群と比べ 1/3 ~ 1/4 程度減少していた。両群において両組織を構成する T 細胞、B 細胞の割合に大きな変化は無かった。胸腺サイズも中性子照射群において非照射群と比べ明らかな萎縮が観察された。

次に免疫誘導に対する中性子線の影響を調べるために、マウス右側後肢のみ遮蔽せず先と同様に中性子線

を照射し、翌日に両側後肢の footpad にマウスにとっては全くの外来抗原である KLH タンパク質、gp33 ペプチド抗原を混合接種し免疫誘導を試みた。免疫 10 日後にマウスを解剖し、脾臓と免疫部位に対し所属リンパ節である膝窩リンパ節を両後肢より採取し、それぞれの細胞数を測定した。その結果 gp33、KLH、に対する免疫誘導を評価した。非免疫群では中性子線照射の有無に関わらず、膝窩リンパ節は非常に小さく細胞数の測定が非常に困難であったのに対して、ワクチンを施したいずれの群においても所属リンパ節細胞数の増加が認められた。その所属リンパ節細胞数は中性子線非照射群と比べ、照射群でやや少ない傾向が見られた。中性子線遮蔽の有無による差は特に認められなかった。脾臓においてはワクチンによる細胞数の増加に関して明確な傾向は見られなかった。

免疫した gp33 ペプチド抗原に対する T 細胞受容体を有する T 細胞の頻度を各所属リンパ節、脾臓中より PE 蛍光標識 LCMV-gp33 tetramer を用いてフローサイトメトリーにて測定した。中性子線照射の有無に関わらず、gp33 ペプチド非免疫マウスにおいて tetramer 陽性集団は各組織において検出されなかった。一方で、中性子線照射の有無に関わらず、gp33 ペプチド免疫マウスにおいて tetramer 陽性 CD8T 細胞の集団が検出された。中性子線遮蔽の有無による tetramer 陽性割合に顕著な差は認められなかった(遮蔽無中性子線非照射所属リンパ節 vs 遮蔽無中性子線非照射所属リンパ節; 0.42 ± 0.32 vs 0.27 ± 0.24) (遮蔽有中性子線非照射所属リンパ節 vs 遮蔽有中性子線非照射所属リンパ節; 0.57 ± 0.22 vs 0.31 ± 0.28)。

CD8 陽性 T 細胞は特異的なペプチド抗原を認識した後にエフェクター分子として IFN- γ を産生し細胞外に放出することが知られている。免疫した gp33 ペプチド抗原に対して応答性を有する T 細胞の頻度を各所属リンパ節、脾臓中より IFN- γ ELISPOT assay にて評価した。中性子線照射の有無に関わらず、gp33 ペプチド非免疫マウスにおける各組織において IFN- γ 産生を示す spot は培養中の gp33 ペプチド添加有無に関わらずほとんど検出されなかった。一方で gp33 ペプチドを免疫したマウスより採取したリンパ組織細胞においては、gp33 ペプチドを添加し一晩培養した場合において、IFN- γ 産生を示す spot が顕著に確認された。ペプチドを培養中に添加しない well からは spot の検出はほとんどされなかった。今検討では抗原免疫マウスにおいて中性子線照射の有無による IFN- γ spot 数に顕著な差は認められなかった。

CD4 陽性 T 細胞の抗原に対する応答性を評価するために、KLH タンパク質に対する応答性を IFN- γ ELISA によって評価した。細胞は各マウスの脾細胞を用いた。gp33 ペプチドに対する IFN- γ ELISPOT assay と同様に、非免疫のマウスと比べ、KLH タンパク質を免疫したマウスにおいて、より多くの IFN- γ の産生が KLH タンパク質を培養期間中に添加した場合、非添加時に比して検出された。この産生量に関して中性子線照射の有無による顕著な差は認められなかった。

B16 担癌マウスを作製し、BNCT による腫瘍に対する効果を検討した。B16 細胞移植後 13 日、15 日後、BNCT 施行時に腫瘍サイズが 100 ~ 200 mm² のマウスを用い、無治療、BNCT、BNCT+免疫療法併用(DC+ACT)の 3 群を設定した。免疫療法の併用は BNCT 後翌日に試行した。BNCT 後 24 時間後の時点で、腫瘍の相対成長率は BNCT 群において抑制傾向が観察された。治療後、経時的に腫瘍組織の面積推移を算出した結果、無治療群と比較し、BNCT 施行群において明らかな腫瘍増殖遅延効果が認められた。BNCT 群、BNCT+免疫療法併

用群においては腫瘍面積推移において明らかな差は認められなかった。

4. 考察

免疫療法単独では進行がんの治療は困難であり、他のがん治療法との併用により最大限の抗腫瘍効果を発揮し得ると現在では考えられている。我々は、BNCT 後の免疫動態を正確に把握し、それに基づき抗腫瘍免疫応答を人為的に制御出来れば、局所療法である BNCT に加え、免疫という異なるメカニズムによる腫瘍特異的な全身治療の併用が新たに図れるものと考えている。そのための最初のステップとしてまずは中性子線照射個体において抗原特異的な免疫誘導が可能か否かを検証した。

実験マウスに対する中性子線照射によって、照射後早期より末梢血、全身のリンパ組織における細胞数減少が確認された。これらの細胞数減少はリンパ組織を構成する細胞群の相対的な減少であり、特定の種類のリンパ球減少によるものではないことが、フローサイトメトリー解析より明らかになった。また脾臓細胞数が照射後 10 日程度で中性子線非照射群と同程度まで回復していたことから、中性子線照射によるリンパ球減少状態は一過的な減少であることが示唆される。この細胞数の減少の原因としては中性子線はもちろん、照射時に含まれる 1 次 γ 線の影響も考えられる。本実験において、外来抗原免疫後の中性子線照射部位、中性子線遮蔽部位の所属リンパ節において、免疫によって誘導された T 細胞の頻度、応答性ともに差がないことからむしろ、1 次 γ 線の影響をより反映している可能性が考えられる。実験用小動物と実臨床のがん患者とではそのサイズ、中性子線照射口からの距離が明らかに異なることから、より顕著に放射線の全身的な影響は実験動物において顕在化する可能性がある。ヒト臨床においても BNCT 後にリンパ球数が減少する症例も存在するが⁴⁾、実験マウスの結果をそのままヒトの免疫動態に当てはめる事に関しては注意が必要と考えられる。

今回我々は CD8 陽性、CD4 陽性 T 細胞応答を観察するために、CD8 陽性 T 細胞が認識し得る gp33 ペプチドと、CD4 陽性 T 細胞が認識し得る KLH タンパク質を同時に免疫することでモニタリングを行った。これらの抗原に対し反応性を示す T 細胞はマウス個体内にわずかに存在するものの、抗原を免疫しマウス体内でそれらを expansion させない限り、実験的には検出限界以下である。gp33 ペプチド、KLH タンパク質免疫後のマウスにおいてそれらに対する反応性 T 細胞が増加していたことから、少なくとも中性子線照射後、一過的なリンパ球減少状態が生じて、gp33 ペプチドに反応性を有する CD8 陽性 T 細胞と KLH タンパク質に反応性を有する CD4 陽性 T 細胞が体内で適切な抗原刺激を受け expansion が生じた事が考えられる。この結果より、BNCT 後に抗原特異的な免疫応答は誘導可能であり、がんに対する BNCT 後も抗腫瘍免疫応答が誘導・制御可能である可能性が導かれた。担癌状態においては腫瘍細胞自身からの免疫抑制因子の産生、免疫抑制性細胞の増加など、一般に免疫抑制状態にあることが知られている。今後、BNCT 自体が抗腫瘍免疫応答に対するアジュバント効果があるかどうかを実験的に証明する必要がある。

マウス悪性黒色腫細胞 B16 マウス皮下移植モデルにて、未治療群と比較して BNCT 施行群において腫瘍の成長抑制を確認した。しかしながら腫瘍の増殖自体は BNCT を施しても抑制できなかった。BNCT は

ヒト臨床において既に多数の奏効症例が報告されている。そのため我々は、マウスモデルにおいて単に腫瘍成長の遅延ではなく、少なくとも一過的に腫瘍が退縮する実験モデルを構築する必要性があり、その際の免疫動態を把握することで、はじめて真にヒト臨床へ我々の実験科学的情報が還元できる、との考えに至っている。今検討で BNCT 後、腫瘍の成長遅延効果しか得られなかった原因として中性子線照射時点で既に腫瘍が十分に成長しており指数関数的な増殖期にあったことが考えられる。今後実験上、BNCT による腫瘍退縮効果を得るためには、少なくとも照射タイミングを腫瘍成長が指数関数的増殖期に入る以前に合わせる事が重要と考えられる。また、推測ではあるが、より免疫系から認識されやすい、すなわち抗原性の高い抗原を発現する腫瘍細胞を用いることも重要と思われる。そのために B16 細胞にレトロウイルスを介してモデル抗原 gp33 ペプチド導入細胞を我々は作製し、治療実験の際用いることを計画している。また、これまでに我々は、通常では免疫応答が正常に起こらない腫瘍細胞に対して、リンパ球減少状態における T 細胞の LIP に伴い抗腫瘍効果が顕著に誘導されること、それと同時に機能的な腫瘍抗原特異的 CTL が誘導されうること示してきた⁵⁾。生体の T 細胞の数は一定であり、外部から T 細胞を移入しても増殖することができない。しかしながら、あらかじめリンパ球が欠損したホストや、放射線照射や薬剤によりリンパ球が減少した状態に T 細胞を移入すると、T 細胞はゆっくりとした増殖を繰り返し、メモリー様細胞へと分化することが知られている。これを、T 細胞のリンパ球減少状態における増殖(Lymphopenia Induced Prolifertion :LIP)と呼ぶ。これまでに、NCI の Rosenberg らは、in vitro で誘導した腫瘍特異的細胞傷害性 T 細胞を患者に移入する前に、全身性放射線照射を併用しリンパ球減少状態を誘導することで、メラノーマに対し顕著な抗腫瘍効果が誘導可能であることを報告している⁶⁾。今回我々は BNCT 後に LIP を伴う T 細胞増殖による抗腫瘍効果の増強を期待し、BNCT 施行翌日に抗原提示細胞と脾細胞移入を試みたが、更なる抗腫瘍効果の増強は観察されなかった。原因として上述の如く、生体内のリンパ球減少が一過的で軽度であり、また、免疫抑制性細胞の除去が十分に生じていなかった可能性が可能性として考えられる。今後、がんの全身性排除のためには、BNCT 後の免疫動態を把握した上で最適且つ効果的な免疫療法を選別し、併用していく必要がある。

参考文献

- 1) P. van der Bruggen, C. Traversari, P. Chomez, C. Lurquin, E. De Plaen, B. Van den Eynde, A. Knuth and T. Boon, “A gene encoding an antigen recognized by cytolytic T lymphocytes on a human melanoma”, *Science* **254**(1991) 1643-1647.
- 2) F. Ghiringhelli, L. Apetoh, A. Tesniere, L. Aymeric, Y. Ma, C. Ortiz, K. Vermaelen, T. Panaretakis, G. Mignot, E. Ullrich, J. L. Perfettini, F. Schlemmer, E. Tasdemir, M. Uhl, P. Génin, A. Civas, B. Ryffel, J. Kanellopoulos, J. Tschopp, F. André, R. Lidereau, N. M. McLaughlin, N. M. Haynes, M. J. Smyth, G. Kroemer and L. Zitvogel, “Activation of the NLRP3 inflammasome in dendritic cells induces IL-1beta-dependent adaptive immunity against tumors”, *Nat. Med.* **15**(2009) 1170-1178.
- 3) G. Kroemer, L. Galluzzi, O. Kepp and L. Zitvogel, “Immunogenic cell death in cancer therapy”, *Annu. Rev. Immunol.* **31**(2013) 51-72.
- 4) Y. Kinashi, Y. Sakurai, S. Masunaga, M. Suzuki, K. Nagata and K. Ono, “Biological dosimetry using micronucleus assay of lymphocytes for BNCT patients”, *J. Jpn. Soc. Ther. Radiol. Oncol.* **20**(2008) 23-28.
- 5) T. Suzuki, S. Ogawa, K. Tanabe, H. Tahara, R. Abe and H. Kishimoto, “Induction of antitumor immune response by homeostatic proliferation and CD28 signaling”, *J. Immunol.* **180**(2008) 4596-4605.
- 6) L. Gattinoni, D. J. Jr. Powell, S. A. Rosenberg and N. P. Restifo, “Adoptive immunotherapy for cancer: building on success”, *Nat. Rev. Immunol.* **6**(2006) 383-393.

The effect of neutron-beam irradiation on immune induction

Kazutaka Horie, Toshihiro Suzuki, Mitsutoshi Tsukimoto, Natsuki Mori, Keisuke Nishino, Yoshinori Sakurai, Shinichiro Masunaga, Natsuko Kondo, Masumi Fukui, Koji Ono, Shin Aoki and Ryo Abe

kahorie@rs.tus.ac.jp

新人講演

(N3) 子供を対象にした微量元素の接触曝露評価

(京大原子炉) ○池上麻衣子

1. はじめに

多くの化学物質が生活環境中で使用されているが、化学物質の中には、環境、人の健康に影響を及ぼすものもあり、子供が触れる可能性が高いところにも化学物質が使われている。子供は大人よりも、体重あたりの呼吸量や飲食量が多いことや、床や地面に近い位置で生活していること、子供はものを口に運ぶ行動があることなどから、化学物質が子供へ与える影響は、大人の場合より大きいと言われている¹⁾。子供の行動の特性は、環境汚染物質への曝露に大きく影響するため、有害物質への曝露評価を行う際、その行動を考慮する必要がある²⁾。

身近な生活環境から乳幼児や子供らへの曝露経路が存在していると考えられる。子供は色々なものに触れ、その手や指をなめたり、ものを口に入れたりすることから、手指に付着した微量な有害物質が体内に入る可能性がある。

子供が屋外で遊ぶ場合、土壌や遊具に触れる機会が多く、遊んだ後の手指には土壌や、遊具の塗膜由来の重金属が付着していると考えられる。屋内で過ごした場合でも、壁や床などの様々な表面に触れることから、ほこり由来などの重金属が手指に付着する可能性がある。

そこで、本研究では、Pbなどの重金属に着目して、子供が遊んだ後の手指を拭き取り、手指に付着している重金属を定量的に把握し、接触による曝露評価を行った³⁾⁴⁾。

2. 子供の手指の拭き取り調査

幼稚園や保育園にご協力をいただき、子供が遊んだ後の手指の拭き取り調査を行った³⁾。

子供の手指に付着している重金属は、子供の手指を、精製水のみで湿らせてあるコットンパッドで拭き取り、その拭き取り材に移行した元素量から求めた。遊具の塗装面、ほこりなどに含まれている重金属は、スミヤろ紙を用いた拭き取り方法により、遊具の塗装面などを拭き取り、拭き取り材に移行した元素量を測定した。土壌は、子供が触れる可能性の高い表層土を採取し、土壌試料は粒径 100 μ m 以下のものを使用した。これは手指に付着した土壌の9割以上が粒径 100 μ m 以下であるという報告があること⁵⁾から、本研究においてもこの値を採用した。

拭き取り材や土壌中の各種元素量を測定する方法は、抽出操作の手軽さや安全性を考慮し、濃硝酸などを用いた全量分析法ではなく、土壌汚染対策法での土壌中重金属量の測定方法を参考にして、1N 塩酸による抽出方法を採用した。1N 塩酸抽出法は、人体へ吸収され得る重金属量を近似的に測定する方法⁵⁾であり、手指に付着した重金属のうち、人体に吸収されやすい量をおおよそ推定可能である。手指に付着した重金属が手をなめることで体内に入る可能性があることから、1N 塩酸が妥当であると考えた。

子供の手指に付着した金属量を測定した結果、屋外で遊んだ後の手指には比較的多くの金属が付着し

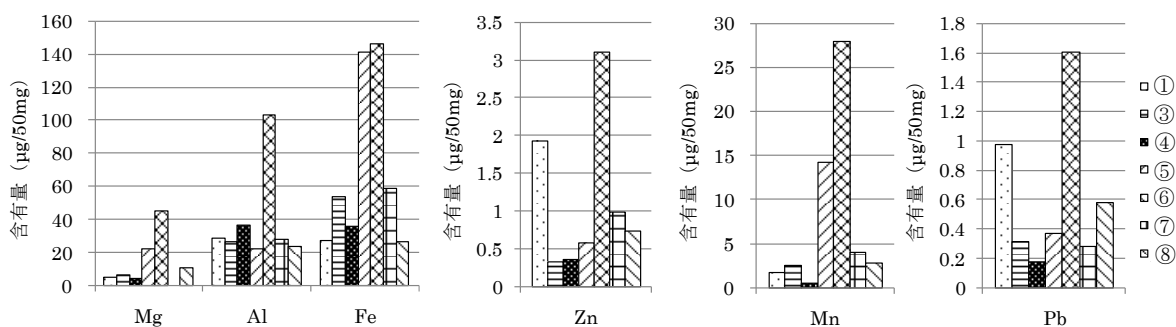


図1 土壤に含まれている金属量

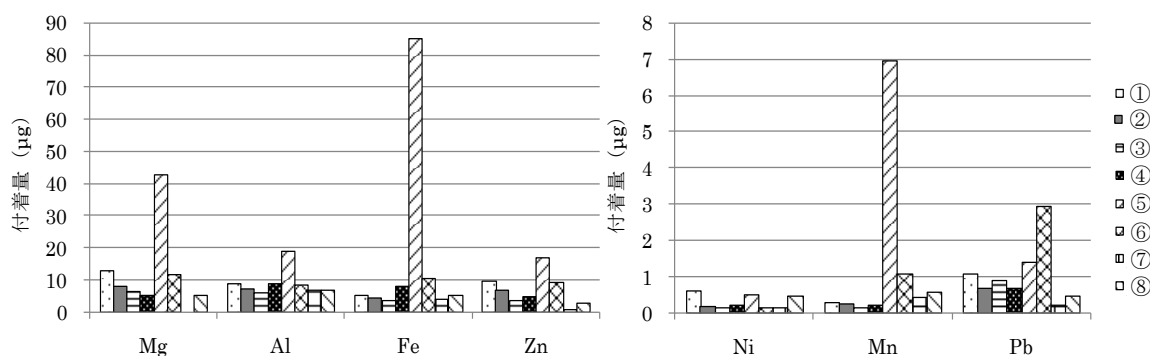


図2 子供の手指に付着した金属量

ていた。屋外で遊ぶ場合、遊具や土壤、砂など様々な表面に触れる機会が多いため、それだけ多くの金属が付着すると考えられる。

結果の一例を図1、図2に示す。図1は、採取した土壤に含まれている金属量の中央値を、図2は、子供の手指に付着した金属量の中央値を示している。図1、2の①～⑧は調査を行った幼稚園や保育園を表している。土壤中の金属量を見ると、調査場所⑥が他の調査場所よりも多く含まれていた。子供の手指に付着していた元素は、Mg、Al、Fe、Mn、Znは、⑤が他の場所よりも多く付着していたが、Pbは、⑥が他の場所よりも多く付着していた。

園庭の遊具の配置を見ると調査場所⑤では園庭の中心に砂場があり、その周りに遊具が設置されており、遊ぶ際、子供は砂場に触れる機会が多くなっていったことから、⑤の子供の遊んだ後の手指には多くの土壤が付着したと考えられる。⑥では、他の調査場所よりも遊具から多くのPbが検出され、最大で $22.3\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ のPbが検出された。遊具に多くのPbが存在すれば、触れることで多くのPbが手指に移行するため、⑥の子供の手指には他の調査場所よりも多くのPbが付着していたと考えられる。以上より、手指に付着する金属量は遊ぶ環境が影響する可能性が高い。

3. 手洗い効果

子供が屋外で遊んだ後の手指には様々な元素が付着していたが、手を洗うことにより、手指に付着した土壤粒子などが洗い流されれば、結果として手指からの有害物質の摂取量も少なくなると考えた。このため、手を洗わない場合と洗った場合の、手指に付着した金属量の変化を調査し、手を洗った場合の

効果について述べる⁴⁾。

3～5歳児の計69人が30分屋外で遊んだ後、2つのグループに分かれてもらい、手を洗う前(34人)、手を洗った後(35人)の子供の手指を拭き取り、手を洗う前と手を洗った後の手指に付着している金属量について調査を行った。結果を表1に示す。

手を洗う前の子供の手指には金属が多く付着しているが、手を洗った後の子供の手指に付着している金属は少ない。

$$\text{洗浄率(\%)} = \{(\text{手を洗う前}) - (\text{手を洗った後})\} / (\text{手を洗う前}) \times 100$$

とすると、洗浄率はほとんどの元素において50パーセント値で80%以上、95パーセント値で85%以上となった。手指に金属が付着していても、手を洗うことで、ほとんどが手指には残らず、除去されることがわかった。手を洗うことは、有害物質の経口摂取のリスクの低減に大きな効果がある。

表1 子供の手指に付着していた金属量

元素	手を洗う前 (μg)		手を洗った後 (μg)		洗浄率 (%)	
	50パーセント値	95パーセント値	50パーセント値	95パーセント値	50パーセント値	95パーセント値
Na	1.5×10^2	4.7×10^2	—	—	>74.2	>91.7
Al	6.4	3.2×10	1.1	4.6	82.8	85.6
K	3.5×10^2	8.7×10^2	—	—	>91.7	>96.7
Ca	1.3×10^2	1.1×10^3	1.4×10	1.3×10^2	89.2	88.2
Mn	4.6×10^{-1}	5.6	4.2×10^{-2}	3.2×10^{-1}	90.9	94.3
Fe	3.9	5.0×10	2.3×10^{-1}	3.5	94.1	93.0
Co	8.0×10^{-3}	6.1×10^{-2}	—	—	>60.1	>94.7
Ni	1.3×10^{-1}	5.2×10^{-1}	1.8×10^{-2}	1.7×10^{-1}	86.2	67.3
Zn	—	3.0×10	—	—		>96.8
Pb	2.8×10^{-1}	3.6	1.5×10^{-2}	3.5×10^{-1}	94.6	90.3

「—」は検出限界以下を示す。

4. まとめ

本研究では、子供が手指をなめるなどの行動によって手指に付着した微量な有害物質を摂取する可能性があることから、身の回りに存在する微量元素、特にPbなどの重金属に着目して、接触による有害金属への曝露評価を行った。

子供の金属接触曝露はその遊ぶ環境が影響していることが明らかになった。有害微量元素の接触曝露によるリスクを低減させるためには手洗いが有効な方法の1つと言える。

参考文献

- 1) 東京都環境局：化学物質の子どもガイドライン—鉛ガイドライン（塗料編）—
- 2) Cohen Hubal E.A. et.al: Children's exposure assessment: a review of factors influencing children's exposure, and the data available to characterize and assess that exposure. Environmental Health Perspectives 108 (6), 475–486. (2000)

- 3) 池上麻衣子, Cesar ORTINERO, Mohd Talib LATIF, Marzuki bin ISMAIL, 中山亜紀, 米田稔: “アジア都市における幼児の金属接触曝露に関する調査”, 地球環境研究論文集, Vol.19, p.123-129, 2011
- 4) 池上麻衣子, 米田稔, 中山亜紀: “子供の手指に付着した金属類の起源推定と手洗い効果についての検討”, 2008年度日本リスク研究学会 第21回研究発表会, p.213-218. (2008)
- 5) 米田稔, 辻貴史, 坂内修, 森澤眞輔: “子供を対象にした公園土壌直接摂取のリスク評価における粒径の影響”, 環境工学研究論文集, Vol.42, p29-38. (2005)

Evaluation of young children's exposure to trace elements through contact

Maiko Ikegami

ikegami@rri.kyoto-u.ac.jp

プロジェクト研究成果講演

(PJ3) 中性子イメージングの高度利用

(京大原子炉、神戸大¹、東北大²、関西大³、岩手大⁴、理研⁵、茨城大⁶、東京理科大⁷、JAXA⁸、JAEA⁹)

○川端祐司、齋藤泰司、伊藤大介、竹中信幸¹、塚田隆夫²、梅川尚嗣³、松嶋卯月⁴、山形豊⁵、沼尾達弥⁶、兼松学⁷、香川英史⁸、飯倉寛⁹

1. はじめに

本プロジェクト研究は、平成20-22年度に実施されたプロジェクト研究「中性子光学機器の開発と新型中性子散乱装置及びイメージングへの展開」の内、「中性子イメージングへの展開」部分を独立・発展させたものである。当初3年計画でプロジェクト研究を開始したが、研究に新たな展開が行われ始めたため、異例ではあるが平成23-24年度の2年間で本プロジェクトを中断し、発展的に新プロジェクトに引き継がれることとなった。平成25年度からは新たに齋藤泰司氏を研究代表者とし、新たな研究メンバーも参加してプロジェクト研究「中性子イメージングの高度化と応用」が開始されている。

本プロジェクト研究は、一時は衰退していたKURにおける中性子ラジオグラフィ研究を再活性化する節目の時期に行われたものである。本報告では、そのような時期において、いかなる方向性をもって研究を展開したかについて述べる1)。なお、中性子イメージングは、従来より中性子ラジオグラフィと呼ばれていたが、中性子位相の活用やパルスイメージングの発達など、これまでにない新しい撮像技法が開発されるにつれ、より広い意味を持つイメージングという用語が使われるようになってきている。本報告では、中性子ラジオグラフィが使われていた時代の仕事については「中性子ラジオグラフィ」を、最近の仕事については「中性子イメージング」を用いている。

KURでもかつては盛んに中性子ラジオグラフィ研究が行われていたが、JRR-3の施設が利用されるようになるにつれ、中性子束の高いJRR-3に利用が移行し、徐々に低調となっていった。特に、中性子ラジオグラフィ用実験孔として利用されていたE2実験孔では、中性子束が低いために当時の技術では動画像取得が不可能であったこと等により、当時の主たる研究分野であった二相流研究がJRR-3に移ったことも相まって、より衰退が顕著となった。

その様な状況を改善するために、プロジェクト研究「中性子光学機器の開発と新型中性子散乱装置及びイメージングへの展開」ではJRR-3では実施が難しい実験に特化することをめざし、冷中性子源設備(CNS)に設置された極冷中性子(VCN)導管を用いた、低エネルギー中性子を利用した高コントラスト画像取得を試みた。中性子ラジオグラフィのような画像取得研究の場合、高質画像を得るために高分解能が必要であり、そのために高分解能を誇る検出器が開発されてきた。しかし、試料の微小構造を捉えるにはさらに断面積の大きい極低エネルギー中性子を利用した高コントラストが求められる。KURでは、超冷中性子・極冷中性子研究を行うため、VCN導管が設置されていたことから、これを利用することができた。ただし、低エネルギーに特化したことから中性子束が低いこと、また中性子導管を用いたことから視野が狭くなるという欠点はあったが、他施設では実施が困難な極低エネルギー中性子による画像が取得された。しかし、その後にCNSが停止され、中性子束がさらに低下したことから、このVCNラジオグラフィも実施されることは無くなった。

その後、原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ 研究炉・ホットラボ等活用研究プログラム「京

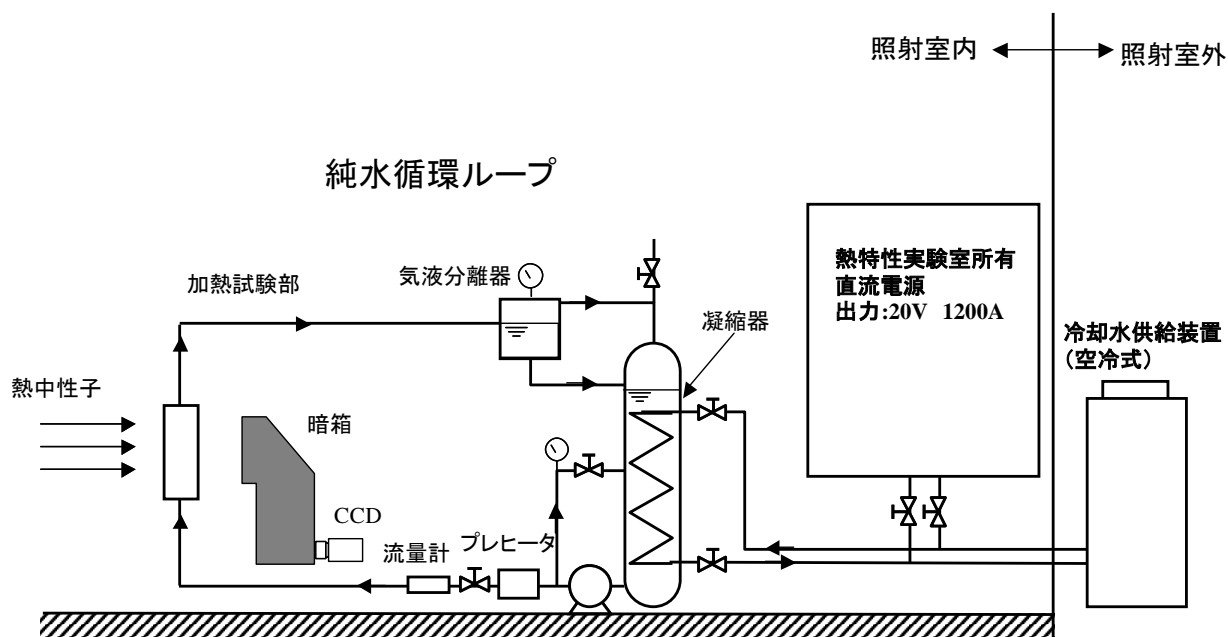
大炉（KUR）及びホットラボの利用高度化に関する研究」（平成20－22年度：総額120百万円）が採択されたことにより、大電流利用二相流研究対応中性子ラジオグラフィ装置の整備を行うことができ、B4 実験孔に特徴的利用拠点が確保されたことから、KUR における中性子イメージング研究の再活性化が行われることとなった。

2. スーパーミラー中性子導管(B4)実験孔の整備 2)

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ 研究炉・ホットラボ等活用研究プログラム「京大炉（KUR）及びホットラボの利用高度化に関する研究」は、中小型研究炉としての KUR 及びホットラボの特徴的利用高度化を進めるため、医療照射（BNCT）、短寿命放射化分析、ビーム収束型即発γ線分析、これらを補完するための微量元素分析装置、さらに材料照射用照射後試験装置及び大電流利用二相流研究対応中性子イメージング装置の整備を行うものであった。この内、本プロジェクト研究に関する中性子イメージングについては、特に熱流動研究への展開を主とした。

中性子イメージングを用いた熱流動研究には、高温、高圧、高熱流束条件が求められることが多く、さらにそれに耐えるために金属製容器が必要とされることが多い。また高速増殖炉の熱流動研究とも関連して液体金属の可視化・計測技術の開発も求められている。X線ラジオグラフィでは金属を透過させることが実質的には難しいため、中性子イメージングが、金属容器内熱流動や液体金属流動の非接触測定を、高空間解像度、高時間分解能、三次元計測によって研究できる手法として期待されている。

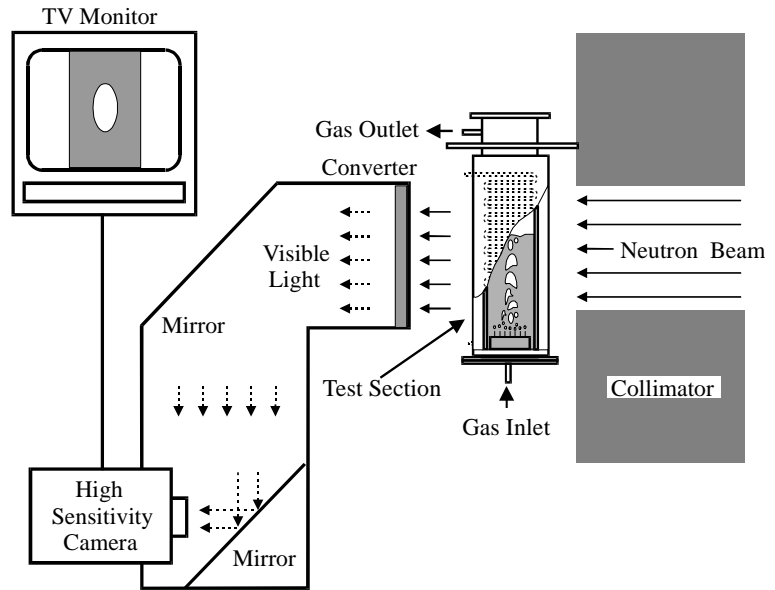
このような流体の沸騰熱伝達実験を行う場合には、沸騰ループ、加熱用電源、冷却設備などが必要であるが、原子炉施設の近傍では、大電流を用いた実験を行うことが難しく、系統的な実験的研究を行うことはこれまで事実上不可能であった。ここでは高熱流束下での沸騰熱伝達実験を行うため、中性子導管を用いて原子炉から離れた場所に第1図に示すような、沸騰試験ループ、加熱用直流電源および冷却設備を備えた沸騰二相流専用の中性子イメージング設備を整備し、種々の熱流動研究を可能とした。



第1図 沸騰二相流用中性子ラジオグラフィ設備の概要

この設備は、KUR 既設のスーパーミラー導管室 (B-4 実験室) に構築し、ここに沸騰二相流実験に必要となる①大電流直流電源装置、②冷却装置、③沸騰試験ループ④試験部用ピット⑤撮像システムを導入した。

中性子ラジオグラフィ撮像系は、第2図に概略を示すように、①中性子源、蛍光コンバータ、②ミラー付き暗箱、③高感度カメラ (冷却式 CCD あるいは高速度カメラ) からなっている。これらの装置は、沸騰二相流研究に用いられるだけでなく、B4 実験孔で行われる様々な共同利用研究において撮像系として共通的に利用されている。

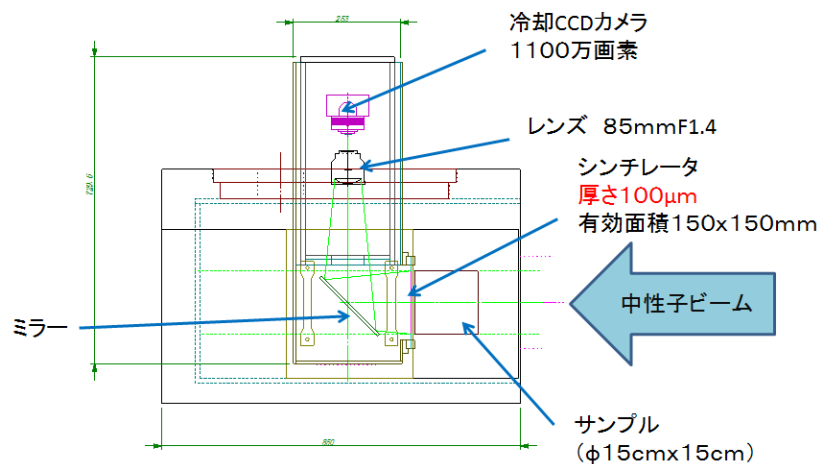


第2図 中性子撮像系の概略

3. E2 実験孔の整備

E2 実験孔は、従来より汎用中性子ラジオグラフィ用として使用されてきたが、重水設備改修によって中性子束が低下したこともあり、ほとんど使用されない状況が続いていた。そのような状況下、加速器小型中性子源開発を目的とする理化学研究所・山形グループが、低中性子束下における中性子イメージングの可能性を検討するために、E2 実験孔を整備した。

その結果、CT 撮像も可能なポートとして、種々の共同利用実験にも利用されるようになった。また、理研グループは、本ポートでの利用経験を生かし、理研内に設置された小型加速器中性子源への中性子イメージング装置の設置を進めている。



第3図 E2 実験孔に理研・山形グループによって設置された撮像系の概略

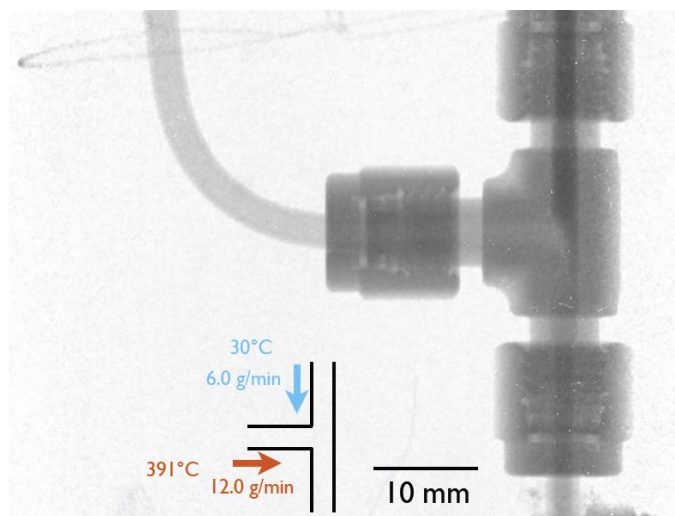
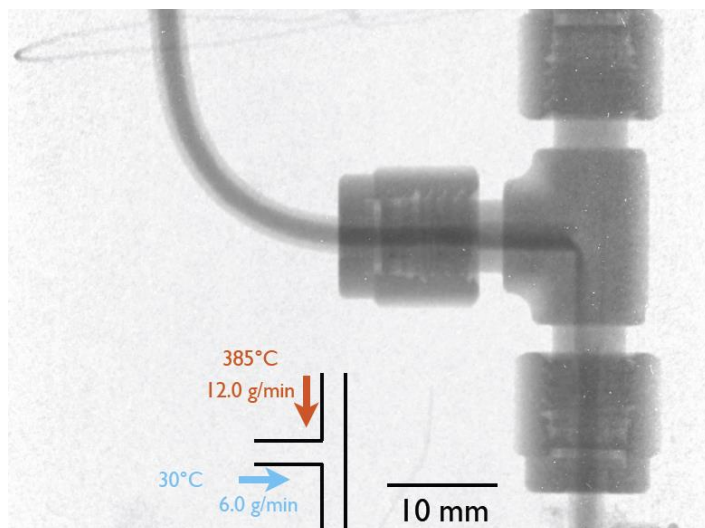
4. プロジェクト研究の展開と主な成果

上記の様な整備の結果、中性子イメージング研究は、B4 及び E2 実験孔で進められるようになった。平成24年度の分担研究は以下の通りである。1) KUR における中性子イメージング適用分野拡大に関する研究 (川端祐司・京大炉)、2) 中性子ラジオグラフィを用いた混相流のダイナミクス計測に関する研究 (齊藤泰司)、3) 中性子ラジオグラフィによる二相流の可視化計測 (竹中信幸・神戸大工)

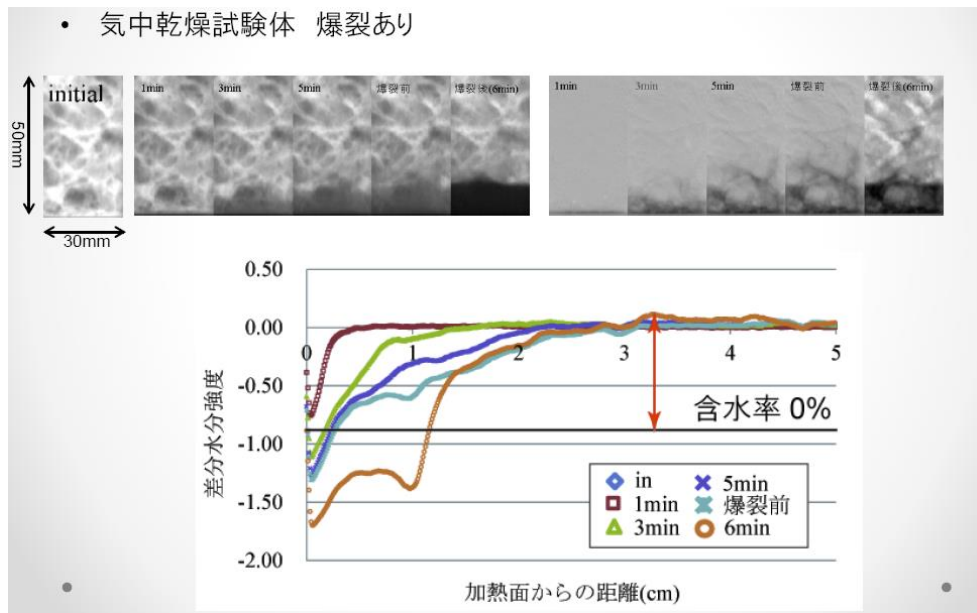
3,4)、4) 中性子ラジオグラフィを利用した超臨界水反応場の in-situ 観察 (塚田隆夫・東北大工)、5) 強制流動沸騰系におけるボイド率挙動の定量評価に関する研究 (梅川尚嗣・関西大工) 5)、6) 中性子ラジオグラフィの植物研究への応用 (松嶋卯月・岩手大農)、7) 中性子ラジオグラフィによる工業製品の内部情報取得と VCAD システムによるシミュレーション (山形豊・理研)、8) 中性子イメージングを用いたセメント硬化体中の水分測定 (沼尾達弥・茨城大工)、9) 中性子ラジオグラフィによる高温加熱時のコンクリート内部の水分挙動に関する研究 (兼松学・東京理科大工)、10) 宇宙用部品の中性子イメージングによる検査手法の開発 (香河英史・JAXA)、11) 中性子イメージングデバイスの高度化 (飯倉寛・JAEA) 6)。これらの研究は大きく、1) 二相流研究、2) コンクリート研究、3) 装置・手法開発、4) その他、に区分される。

二相流研究は、B 4 実験孔整備の主目的であり、共同利用研究の件数もこの分野が最も多い。中でも注目されるのが、超臨界水熱合成反応器内混合状態の in-situ 観察である。この研究は、ナノ粒子合成プロセスとして、SUS 製管状反応器内の混合部における原料 (金属塩水溶液) と超臨界水の流動及び混合状態を観察することを目的としている。そのため、超臨界水と常温の水との混合状態を中性子イメージングで観察した。その混合状態の様子を第 4 図に示すが、明瞭に混合状態が観察できていることがわかる。現在、さらに混合状態時間平均の様子を CT 画像として捉える試みも進めている。

またコンクリート研究では、原子炉施設での火気使用を試みた。京都大学原子炉実験所の原子炉安全委員会の審査を受け、B 4 実験孔においてガスバーナーを用いてコンクリートの爆裂実験を行った。高強度コンクリートの爆裂時における表面部分の水分挙動を観察した結果を第 5 図に示す。



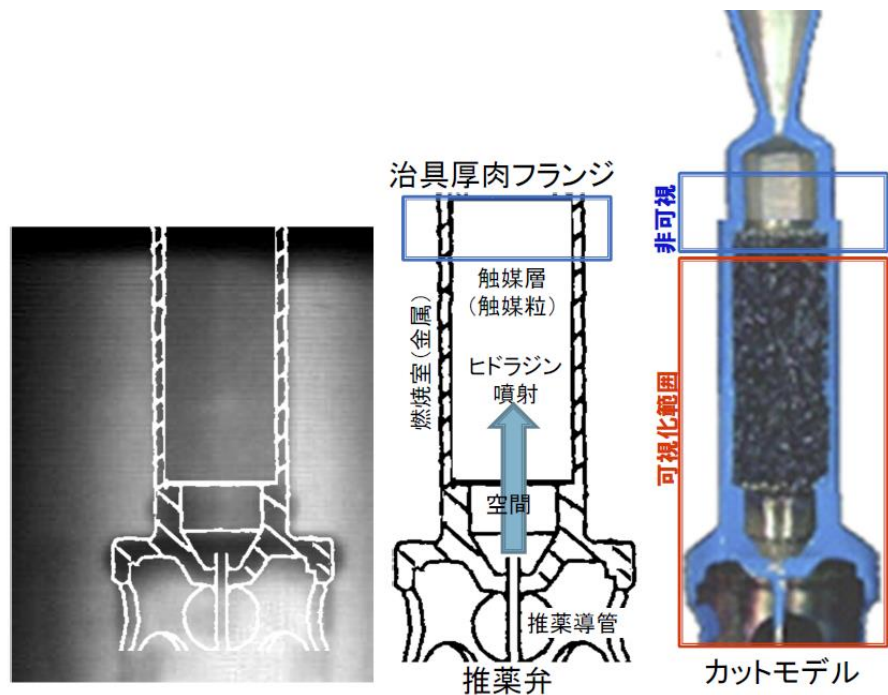
第 4 図 超臨界水と常温水の混合の様子
(超臨界水の密度が小さいため、
常温水との混合が画像の濃淡として観察できる)



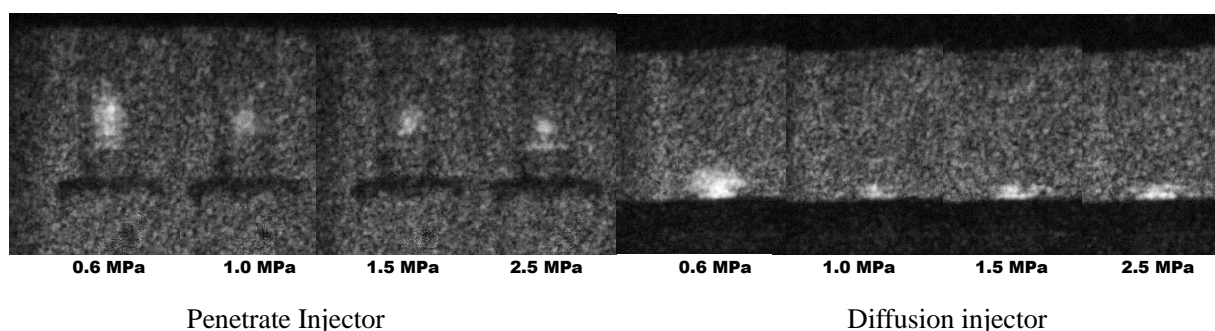
第5図 爆裂前後における高強度コンクリート表面の水分挙動の様子

また人工衛星用スラスタ内における燃料（ヒドラジン）及び触媒の様子を観察する試みを進めている。この燃料は毒物質でもあるため、取り扱いには注意が必要である。本研究についても原子炉安全委員会にて審査が行われ、その許可の元に遂行された。

試料の様子を第6図に、得られた画像を第7図に示す。KURのような比較的中性子束の小さい原子炉に置いても十分可能性を感じられる結果を得た。今後、JRR-3, J-PARC との相補的利用を進める予定である。



第6図 人工衛星用スラスタの構造と観察範囲



第7図 スラスタ内観察結果(2400ms one pulse firing, 10 frames per second)

5. まとめ

平成 25 年 8 月に文部科学省から通知された「共同利用・共同拠点の中間評価結果」において、原子炉実験所は、総合評価として「B 評価」という厳しい結果となった。これまで、平成 22 年日本学術会議より公表された「提言 学術の大型施設計画・大規模研究計画 一企画・推進策の在り方とマスタープランの作成について」に原子炉実験所の計画が取り上げられていたことから、高い評価を得ていると考えていたが、共同利用拠点としてはまだまだであることが明らかになった。今後、この評価を覆してより高い評価を得るためにも、KUR を用いた実験研究のレベルを高めていかなければならない。

本報告は、そのための努力の一部の途中経過となっている。本プロジェクトのほとんどの計画は、新規プロジェクトに参加しており、さらに大きく発展していくものと期待されている。

6. 参考文献

- 1) Y.Kawabata and Y.Saito, Physics Procedia 43(2013)42-47.
- 2) Y.Saito, S.Sekimoto, M.Hino, Y.Kawabata, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 651 (2011) 36-41.
- 3) N.Takenaka, K.Sugimoto, S.Takami, K.Sugioka, T.Tsukada, T.Adschiri, Y.Saito, Physics Procedia 43(2013)264-268.
- 4) H.Murakawa, K.Sugimoto, K.Miyata, H.Asano, N.Takenaka, Y.Saito, Physics Procedia 43(2013)277-281.
- 5) H.Umekawa, T.Ami, S.Fujiyoshi, Y.Saito, Physics Procedia 43(2013)269-276.
- 6) H.Iikura, N.Tsutsui, Y.Saito, T.Nojima, R.Yasuda, T.Sakai, M.Matsubayashi, Physics Procedia 43(2013)161-168.

Developed Applications of Neutron Imaging in KUR

Yuji Kawabata, Yasushi Saito, Daisuke Ito, Nobuyuki Takenaka, Takao Tsukada, Hisashi Umekawa, Uzuki Matsushima, Yutaka Yamagata, Tatsuya Numao, Manabu Kanematsu, Hidefumi Kagawa and Hiroshi Iikura.

kawabata@rri.kyoto-u.ac.jp

トピックス講演

(T2) ホウ素中性子捕捉療法のための加速器中性子源

(京大原子炉) ○田中浩基、櫻井良憲、藤本望、鈴木実、増永慎一郎、木梨友子、渡邊翼、近藤夏子、檜林正流、仲川 洋介、丸橋晃、小野公二

1. はじめに

ホウ素中性子捕捉療法(Boron neutron capture therapy:BNCT)を実施するためには、ホウ素薬剤と十分な強度の中性子源が必要である。1950年に米国ブルックヘブン国立研究所において、研究用原子炉を用いた熱中性子による、悪性脳腫瘍に対するBNCTが世界で初めて実施された。現在までに1000例以上のBNCTが世界中の研究炉で実施されている。そのうち京都大学原子炉実験所(京大炉)で約500例のBNCTが実施されている。京大炉では非開頭の脳腫瘍、頭頸部がん、悪性黒色腫、悪性中皮腫、肝臓がん等へと適応を拡大してきた。その一方、世界では研究用原子炉の経年化が進み、廃炉になった研究用原子炉が多くなってきた。現在BNCTを実施することが可能な、稼働中の研究炉は京大炉、フィンランド研究炉、台湾清華大学研究炉、アルゼンチン研究炉であるが、実際にBNCTの症例数が増加しているのは京大炉のみである。新規にBNCT用に研究用原子炉を建設するのは、困難な状況にある。

研究用原子炉はBNCTに必要な中性子を安定に供給できるメリットがある一方、次のデメリットを有する。都市部への建設ができず、設置場所に制限が伴うため病院併設が困難である。年に1度の定期点検があるため、恒常的に中性子を供給することができない。原子炉等規制法などの法律を順守する必要があり、維持管理に専門性を必要とする。BNCTが承認医療として認可され、普及発展していくためには、研究用原子炉に代わるシステムが必要である。

1980年代から現在に至るまで研究用原子炉に代わる中性子源として加速器中性子源の設計検討が世界中でなされてきたが、加速器の電流不足、中性子発生ターゲットの健全性の課題などにより、治療可能な中性子強度を供給できる中性子源の実現には到っていなかった。そこで、京大炉と住友重機械工業は2007年8月に共同研究プロジェクトを開始し、2009年3月には治療可能な中性子強度を得ることに成功し、2012年10月には再発悪性神経膠腫に対する治験を開始するに至った。また日本では総合南東北病院、筑波大、国立がんセンターで新しい加速器中性子源のプロジェクトが開始されている。本発表では、主に京大炉の加速器中性子源の紹介を行うとともに、加速器中性子源の現状について述べたい。

2. 加速器中性子源の現状

BNCTのための加速器中性子源の種類は、反応及び加速される陽子または重陽子のエネルギーによって次の四つに分類される。①D-D、D-T核融合反応、②低エネルギー陽子 (<3MeV)、③中エネルギー陽子 (3MeV<陽子エネルギー<11MeV) ④高エネルギー陽子 (>11MeV)。さらにターゲットの種類によって、以下のように分けられる。①ではD-D、D-T核融合反応を用いるが治療に必要な中性子束を得るために必要な電流値(熱負荷)は5000mA(200kW)、1000mA(120kW)であり、ターゲットの熱負荷を軽減させるための課題が残っている¹⁾。また、大電流の加速器の実現には開発要素が残る。

②では静電型加速器または高周波型加速器を用い、中性子発生ターゲットとしてリチウムを用いたシステムが検討されている。反応の閾値（1.88MeV）に近い陽子エネルギーを用いることで発生中性子のエネルギーを低くすることで、直接中性子を照射できることから、コンパクトなシステムを構築することが可能である²⁾。一方2.25MeV付近のLi(p,n)反応の共鳴領域を用いることで発生中性子数を増加させ、発生した中性子エネルギーを減速させて照射する方式も検討されている。イギリスのバーミンガム大学においては2003年に静電型加速器と固体リチウムターゲットを用いたシステムを構築し、中性子発生試験を行っているが、加速器の電流値が不足しているため1時間以内に治療が完了できる中性子強度は得られていない³⁾。2005年にベルギーのIBA社が静電型加速器とリチウムターゲットを組み合わせたシステムのプロトタイプを製作したが、これも1時間以内に治療を終了できる中性子強度は得られておらず、研究開発は継続中である。リチウムをターゲットとして使用する場合、治療に必要な中性子強度を得るためには、10mA以上の陽子電流が必要であり、ターゲットへの入熱は20kW以上になる。リチウムは融点の低さ（180℃）とターゲットの薄さ、陽子によるプリスタリングを除去するのが難しいことから、固体の状態でターゲットを健全に保つのが困難である。その欠点を克服するために、あらかじめ加熱した液体リチウムの液膜を、陽子入射部に形成し、循環させることで除熱を行う方式が検討されている。真空中で液体リチウムを循環させて、液膜を形成させるのに成功したとの報告があるが⁴⁾、現在のところ大電流の陽子ビームを入射させた試験は実施されていない。20kWの入熱によるリチウムの蒸発、また液膜のむらによる中性子強度の変動などの課題などが内在している。また水に対する反応度の高い液体リチウムをスプリンクラーがあるような病院施設に設置する際の、液体リチウムの漏れに対する配慮が必要であると指摘されている。

③の3MeV以上かつ11MeV以下の陽子とベリリウムターゲットを用いたシステムはイタリアのINFL、我が国では京大・NEDOのプロジェクト、日立製作所、筑波大学・三菱重工の共同プロジェクト等において検討が行われている。ベリリウムは、融点が1278℃とリチウムに比べて高く、中性子発生量が多く、熱電導度が高いといったメリットを有する。しかしながら、入射エネルギーが高くなると、発生する中性子のエネルギーも高くなるため、BNCTに適したエネルギーまで減速する必要がある。減速材質の厚みが増すに従って治療に用いる中性子強度が減少するため、加速器の電流量を増加させる必要があり、ターゲットの除熱の課題が出てくる。加速器中性子源の実現が難しかったのは、これら条件のトレードオフを解決できる案が出てこなかったことにある。

さて、③の陽子エネルギー領域では、ベリリウムターゲット内における陽子の飛程が短くなるため、ターゲットに密着させたバックリング材との組み合わせが必要となる。もちろん、バックリング材に対するプリスタリングは避けることができないため、その対策は実機実現に関して重要な課題である。それに対し、京大・NEDOのプロジェクトでは、非常に薄いベリリウムターゲットを円形加速器内に設置し、陽子をベリリウムターゲットに通過させて、中性子発生に使われなかった陽子を、再びベリリウムターゲットに入射させる手法を考案している。ベリリウムターゲット中でロスしたエネルギーを加速器内でもう一度加速させることでこの手法を実現できると考えられている。プリスタリングを克服できる可能性があり、陽子を再利用できることから陽子電流が少なくて済む。チャレンジングではあるが治療可能なシステムの実現を期待するところである。

④のエネルギー領域ではスウェーデンのウプサラ大学がサイクロトン加速器を用いて72MeV陽子

をタングステンに入射させるシステムの検討を行い $100\mu\text{A}$ の電流値で治療可能な中性子強度が得られると計算結果を報告している⁵⁾。日本では東北大学のグループが 50MeV の陽子と重い核との核破砕反応により発生する蒸発中性子を 90 度方向で取り出し、鉄、フルエンタール（フッ化アルミ、アルミ、フッ化リチウムの混合体）によって減速させる方法を検討した⁶⁾。1 時間程度の照射時間で治療するためには $300\mu\text{A}$ 程度の電流値が必要とされている。重核を用いるため、ターゲットの放射化があり保守管理上の困難さが伴うと考えられる。

京大炉・住友重機械工業の共同プロジェクトでは、上記のようなターゲットの健全性、実現可能な加速器の陽子電流を考慮してサイクロトロン加速器からの 30MeV 陽子を用いて、ベリリウムターゲットとの組み合わせによる中性子源を提案した。1 時間以内で治療可能な中性子強度を得ることに成功し⁷⁾、治験を開始している。上記のように、現在まででプロトタイプ機として加速器とターゲットを組み合わせたシステムを製作しているのは、ベルギーの IBA、京大・NEDO プロジェクト、イギリスのパーミング大学、筑波大学・三菱重工、京大炉・住重のプロジェクトであるが、治験を開始しているのは京大炉・住重のシステムだけである。

3. 京大炉におけるサイクロトロン加速器を用いた熱外中性子源

サイクロトロンベース熱外中性子源(Cyclotron-Based Epithermal Neutron Source:C-BENS)の概略図を図 1 に示す。C-BENS はサイクロトロン加速器、ビーム輸送系、中性子発生ターゲット、減速体系、照射ベットから構成される。サイクロトロン加速器(HM-30)は住友重機械工業が BNCT 用に開発した。HM-30 で 30MeV まで加速された負水素イオンはカーボンの荷電変換により、ベリリウムターゲットへ繋がったビーム輸送系へ引き出される。ターゲットでの熱負荷を軽減させるために二つのスキヤニングマグネットによってビームを拡大することが可能である。

ターゲットの材質を考える上で、中性子発生量、放出中性子エネルギー、熱特性、メンテナンスを考慮した放射化レベルといった項目が重要である。上記性能を満たす材質として我々は 30MeV 陽子入射ベリリウム反応に着目した。ベリリウムは熱伝導率が高く、融点が比較的高い。1 時間以内で治療を終了するのに必要な陽子電流は 1mA であり、 30MeV 陽子のターゲットに対する入熱量は 30kW 程度になり、冷却構造が重要となる。本システムではターゲット背面をスパイラル状の水路を通ることにより純水で直接冷却する。ターゲット厚は 5.5mm とし、 30MeV の陽子（飛程 5.8mm ）は冷却水中で停止するのでターゲット中でのブリスタリングの発生を防止することが可能である。

Yanch らはモンテカルロシミュレーションを用いて頭部 10cm 深さにおいて最も治療効果のある中性子エネルギーは 10keV であり、治療に有効なのは 4eV - 40keV であると報告している⁸⁾。加速器中性子源の減速体系の設計において、 10keV あたりにピークを有するエネルギースペクトルの中性子場を形成す

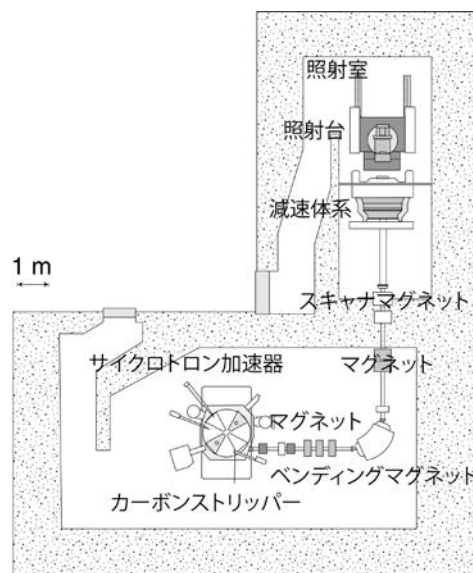


図 1 C-BENS の概略図

る必要がある。30MeV 陽子と Be ターゲットの反応で発生する中性子は 0 度方向で最大 28MeV のエネルギーを有する。高エネルギー中性子を治療に適した熱外中性子領域のエネルギーに減速整形させる必要がある。本システムの減速整形体系は大きく二つに分けられる。一つは最大 28MeV の高速中性子を少ない吸収で減速させる減速体系と、もう一つは熱外中性子領域に整形させる整形体系である。図 2 に熱外中性子発生のための減速整形体系の概略図を示す。減速体系の構成物質は鉛、鉄である。鉛は 10MeV 以上で 1barn 程度の(n,2n)反応断面積を有しており、1MeV 以上の中性子において 1barn 程度の非弾性散乱断面積を有する。鉄は鉛よりも(n,2n)反応断面積が小さいが、非弾性散乱断面積が数 MeV 付近で鉛よりも高

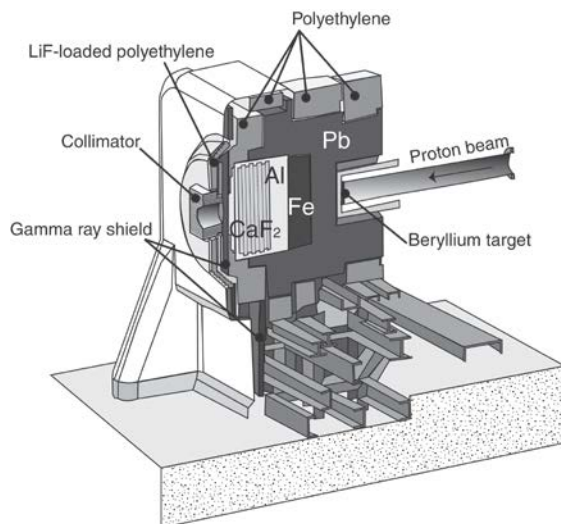


図 2 減速体系の概略図

い。よってターゲット近くには鉛を配置しその後鉄の減速体を設置した。また、ターゲット周りの鉛はターゲットから後方散乱した中性子を反射するための反射体として設置した。熱外中性子整形体系はアルミニウム、フッ化カルシウムから構成される。それは以下の理由による。アルミニウムは 27keV、70keV 付近に全断面積の谷があり、その部分のエネルギーを持つ中性子が他のエネルギー領域に比べて反応を起こしにくい。一方、70keV 付近で抜けてくる中性子は高すぎて、治療効果の劣化を招ため、数 10keV 以上で共鳴断面積を有するフッ素含有の物質を加えることで 70keV 付近のエネルギーを減速させる。

図 3 に減速整形体系内での中性子エネルギースペクトルを示す。ターゲットで発生した特に 0 度方向の中性子は最大 28MeV のエネルギーを持っており、鉛、鉄を通過することで 1MeV 以上の中性子を効果的に減速させる。

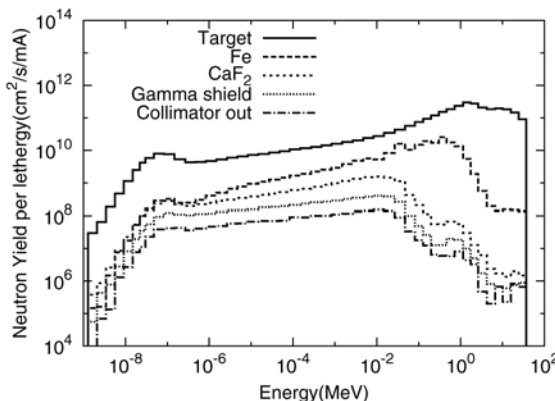


図 3 減速体系内における中性子エネルギースペクトル

図 3 に示したように鉄減速体の後には 1MeV をピークとする中性子エネルギースペクトルとなる。さらに 1MeV をピークに持つ中性子はアルミ、フッ化アルミを通過することで 10keV にピークを持つ中性子に整形される。減速整形体の構成物質のそれぞれの厚さはコリメータ位置におけるファントム中の深部線量分布が良くなるように最適化した。

減速整形体系を抜けてくる中性子のガンマシールド表面での中性子スペクトルを図 4 に示す。比較として KUR の重水設備の熱外中性子モードでのスペクトルを示す。KUR の熱外中性子はカドミニウムのフィルター

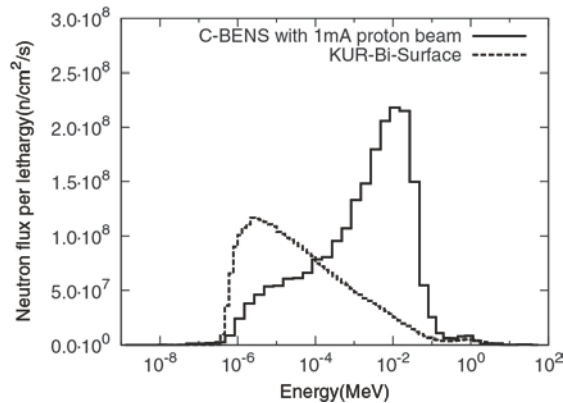


図 4KUR と C-BENS の治療ビームの比較

を挿入することで熱中性子をカットしており、KURでの臨床試験で最もよく使用されている中性子ビームである。加速器で得られるスペクトルは10-20keVにピークを持つ。原子炉中性子で得られるスペクトルよりもハードなスペクトルであることが分かる。

熱外中性子フラックスは1.5倍ほど加速器中性子源の方が高い。高速中性子のコンタミネーションはKURよりも優れており、さらにガンマ線のコンタミネーションもKURよりも優れているビーム特性を得ることができた。

4.まとめ

京都大学原子炉実験所では医療承認を目指したBNCT用加速器中性子源を設置し、1時間以内で治療可能な性能を有することを確認した。2012年10月には世界で初めて加速器を用いた治験が開始された。我が国のホウ素中性子捕捉療法に関する研究開発は世界をリードしている。各研究グループが検討している加速器中性子源システムの良い部分を組み合わせ、加速器中性子源の高度化を推進しさらに世界をリードしていくことが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) J.M.Verbeke et al., 8th Int.Symp. on NCT for Cancer, CA, USA(1998)
- 2) K. Tanaka et al., Phy. Med. Biol. 47(2002), 3011-3032
- 3) D. A. Allen et al., Med. Phys. 26(1999), 77-82
- 4) http://www.titech.ac.jp/file/press_201202201.pdf
- 5) H.Conde et al.,Nucl. Inst. Meth. A261(1987), 587-590
- 6) S. Yonai et al., “Feasibility study on epithermal neutron field for cyclotron-based boron neutron capture therapy”Med. Phys. 30(8) (2003), 2021-2030
- 7) H. Tanaka et al., “Characteristics comparison between a cyclotron-based neutron source and KUR-HWNIF for boron neutron capture therapy”Nucl. Inst. Meth. B267(2009), 1970-1977
- 8) J. C. Yanch et al.”A Monte Carlo Investigation of the Dosimetric Properties of Monoenergetic neutron Beams for neutron Capture Therapy”, Radiation Research 126(1991),1-20

Accelerator based neutron source for boron neutron capture therapy

Hiroki Tanaka, Yoshinori Sakurai, Nozomi Fujimoto, Minoru Suzuki, Shin-ichiro Masunaga, Yuko Kinashi, Tubasa Watanabe, Natsuko Kondo, Masaru Narabayashi, Yosuke Nakagawa, Akira Maruhashi, Koji Ono
h-tanaka@rri.kyoto-u.ac.jp

(T3) KURAMA の開発と展開

(京大原子炉) ○谷垣 実、高宮幸一、奥村 良、佐藤信浩、小林康浩、吉野博史、吉永尚生、山名 元

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大震災とそれに伴う津波により、東京電力福島第一原子力発電所で我が国最大の原子力災害が発生した。原子力発電所本体だけでなく、福島県を中心に陸や海の広範囲に渡って放射性物質が拡散し、現在も環境修復のため様々な努力が払われているが、未だ多くの住民の方々が避難生活を余儀なくされるなど、収束への道のり半ばである。

このような原子力災害における対策の第一歩は精密な空間線量マップを作ることである。原子力災害時の空間線量率は実質的にその地域へ放出された放射性物質からの γ 線が支配する事になる。そのため、 γ 線測定器を用いて空間線量マップを作成する事は、住民の被曝状況や環境の汚染実態を把握、被曝低減のための適切な行動計画の作成、さらに環境修復を行うための基礎データとしてきわめて重要である。

原子炉実験所は、国内大学最大の原子炉を保有し、多数の原子力や放射線に関連する分野の専門家を有する研究所として、事故直後よりスクリーニング作業への所員の派遣、関係機関への提言、専門家・講師の派遣など様々な活動を行って来た。

そのような活動の一つとして、迅速かつ精密な把握を目的とした空間線量率分布計測システムである KURAMA (Kyoto University RAdiation MApping system)¹⁾を開発、福島県や文科省の空間線量測定等で活用いただいている。この KURAMA の開発の経緯やあらまし、活用の状況、今後の展開についてご紹介したい。

2. 開発の経緯

空間線量率マップをつくるためには、原理的には測定者が対象区域を一点一点測定器で線量を測定すればよい。しかし実際にこれを行うのはきわめて効率が悪いので、移動体に測定器を搭載、移動しながら測定する手法がとられる。一般に航空機サーベイ、自動車走行サーベイなどと呼ばれるものである。航空機サーベイはカバー範囲が広いが、機材手配や航路調整、測定時の位置分解能や高度補正の問題があり、地上をくまなく走る自動車走行サーベイは迅速に精緻なマップを作る上で極めて重要な手法である。この自動車走行サーベイは当時の原研がチェルノブイリの事故に際して現地で行った実績もある手法である。

さて、今回の事故では放射線のモニタリング体制が十分機能したとは言えない。先に述べた通り、原子力災害が発生した際には迅速なモニタリングによるマップの作成が重要であることから、原子力発電所を持つ自治体では緊急時に備えてモニタリングポストやモニタリングカーの整備やネットワーク化、データセンターの設置などのモニタリング体制を整えている。福島県でも原子力発電所から 5 km ほどはなれた場所にあるオフサイトセンターを拠点として様々なモニタリングデータを収集・配信する体制が整えられていた。しかし、まず地震により専用回線や電源、モニタリングポストなどが大きな被害を

受け、続く東電福島第一原発事故により、オフサイトセンターからの撤退を余儀なくされた。この時点で福島県のモニタリング体制は拠点を喪失した。県がただ一台保有していたモニタリングカーも汚染されたためモニタリングに供することが出来なくなった。他県から応援に来たモニタリングカーも空間線量率、中性子線、ダストサンプリング、気象観測に対応するがゆえに重装備で、震災で損傷の激しい被災地の道路の走行は困難であった。航空機サーベイは3月下旬には始まっているが、機材手配や航路調整の問題で測定地域が広がらなかった。結局、県職員が毎日全県 60 ヶ所弱の測定点を1日2回定時巡回する状態であった。

当時、原子炉実験所では対策チームが編成され、様々な提言や問い合わせ対応、状況分析が行われていた。そこで福島県の発表する定点の空間線量率をもとに空間線量率マップの作成にも着手していた。しかし、原子炉実験所からスクリーニングのために現地入りしていた作業班が県内の移動中にサーベイメータで連続測定した空間線量率はより複雑で局所的な分布を示唆しており、迅速に精緻な空間線量率マップの作成を行う必要性は明らかであった。2011年4月上旬のある日の関係者のコーヒータイトムでのそのような状況についての議論がきっかけとなり、KURAMAの開発に着手することとなった。

3. KURAMA について

KURAMA のシステム構成を図1に示す。自動車に搭載され移動しながら空間線量率を測定する車載機、車載機が測定したデータの保存や可視化のための処理等を行うサーバがあり、これらが携帯回線を通じてネットワークで結ばれている。KURAMA では汎用機器をベースにしたγ線測定システムとしたため、一般の乗用車に容易に積み込めるサイズかつ安価なシステムに仕上がった(図2)。車載機のサーベイメータで測定された空間線量率は、インターフェースボックス(MAKUNOUCHI)を介してPCへ送り込まれ、一定の周期でGPSの緯度経度、時刻他の情報とともにテキストファイルに記録する。このテキストファイルはDropboxにより遠隔地のサーバとリアルタイムで共有している。測定周期は任意に設定できるが、通常3秒ないし10秒間隔で運用される。測定データはPC上で線量値と測定場所が

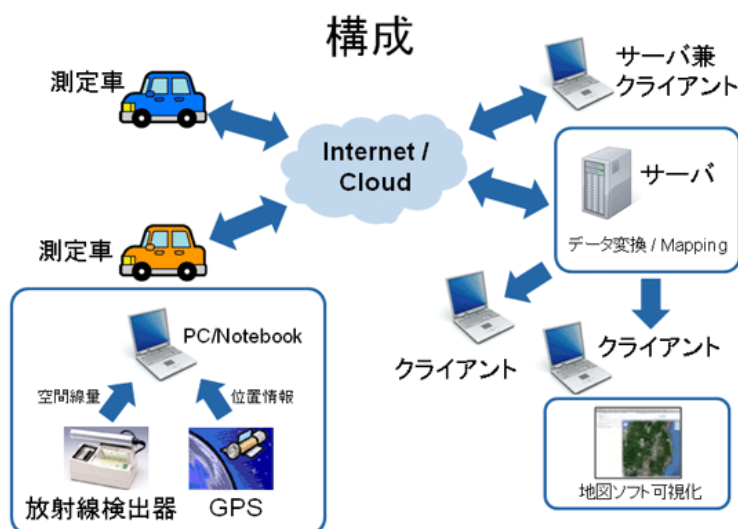


図 1 KURAMA の構成図



図 2 KURAMA 車載機第一号

グラフィックで表示され、測定車内でも自車の測定状況が容易に把握できるようになっている。車載機のソフトはすべて LabVIEW で開発されている。

車載機が測定したデータの蓄積や処理を行う PC をサーバと呼んでいる。サーバは Apache、PHP ベースで、クライアントからのリクエストに応じて動的に KML ファイルを生成する機能を有している。サーバに接続してデータを閲覧するための PC をクライアントと呼んでいるが、実際は Google Earth がインストールされている普通の PC である (図 3)。Google Earth 上では放射線量に応じた色の丸として測定位置に表示され、この丸をクリックすると測定データの詳細が判るようになっている。

KURAMA はデータを Dropbox で共有しているため、システムのネットワーク構成が非常に柔軟であり、サーバとクライアントを同居させる事も可能なため、いつでもどこでも「測定本部」が開設可能である。実際、福島へ向かう新幹線の中から測定車の状況をリアルタイムで監視したりしている。このような自由度の高さが KURAMA の使い勝手の良さにつながっている。



図 3 クライアント PC 上の Google Earth による表示例

4. 運用の実際

KURAMA は 2011 年 5 月に行った福島県との試験運用²⁾のあと、6 月の文科省非常災害対策センター (EOC) による測定事業³⁾より本格的な測定作業に活用され始めた。

KURAMA では車内にサーベイメータを設置するため、車体の遮蔽効果が問題となる。周囲 10 m 程度の範囲に障害物のない、アスファルト等で舗装された平地の中央部を遮蔽効果の校正ポイントとし、1 m 高さでの空間線量率の測定を行ったあと、KURAMA 搭載車で空間線量率を測って遮蔽効果を求めた。これを様々な線量率の地点で行い、一般乗用車における遮蔽効果は、広い線量率の範囲で車外の線量率が車内計測値の 1.3 倍程度となることを確認している。

路面状況や高速道路の利用の有無にもよるが、測定車は 1 日 1 台当たり 200~300 km 程度を走行する。被災で地図通りに走れない事も多いため、対象地域内の走行ルートは基本的に測定車側が判断する。現地の測定本部、大阪府熊取町の京大原子炉のサポートグループ他関係者が常時測定状況を監視し、必要に応じて携帯電話での指示をしている。

KURAMA 自身の位置分解能の高さは、文科省が行った福島県内の小中学校の校庭での空間線量調査の結果と KURAMA の測定結果の相関でも明らかになっている¹⁾。半径 50 m 程度のホットスポットがあれば KURAMA でも相応の線量変化として捉えられると考えられる。

福島県では走行サーベイ班を組織され、各市町村の協力のもと 20 台の車載機を活用して極めて綿密なマップを作成、データを公開されている⁴⁾。KURAMA は文科省 EOC の放射線量等分布マップ作成でも活用いただいている。航空機サーベイでは見えなかった局所的な線量の高低を捉える事に成功している。その結果の概要は航空機サーベイや土壌測定の結果と併せて放射線量等分布マップやデータベースとして公開されている⁵⁾。また緊急時避難準備区域の解除に向けた詳細調査他にも活用いただいている。これらの測定の際は、我々も現地入りして運用のサポートを行った。

5. KURAMA-II

これまでは事態の把握のための調査が中心であったが、今後は長期にわたる空間線量の推移の継続的な監視体制を構築して行く必要があるが、福島県全域を綿密にカバーするモニタリングポストの数は相当なものとなり、費用や運用の負担が極めて大きくなる。事故直後には活用された KURAMA も複数の



図 4 KURAMA-II 車載機

機材の寄せ集めとも言える状態であり、それらを結ぶ配線の複雑さやその信頼性、習熟した測定者による操作が必要なものであるため、KURAMA による測定活動を継続しようにも調査のための専用の人員確保する必要があり、長期的な運用が困難となる。そこで、現行 KURAMA を小型化・ブラックボックス化して完全自律測定を実現する KURAMA-II を開発した⁶⁾。これを路線バスやコンビニ配送車のような生活圏に密着した定期的な走行ルートを持つ移動体に搭載、専用の測定員なしで生活圏で継続的な走行サーベイを行うことを提案している。

KURAMA-II の車載機の様子は図 4 の通りである。KURAMA で採用したノートパソコンをやめ、National Instruments 社の Compact RIO を採用した。CompactRIO は小型かつ耐環境性の高い LabVIEW の実行可能な組み込み PC である。Compact RIO では LabVIEW が動くため、実績のある KURAMA のソフトをベースに開発することができた。また、KURAMA-II では検出器に浜松ホトニクス社の CsI 検出器 C12137 を採用し、検出器内部で線量率に換算させるのではなく、この γ 線のエネルギー情報を取得し、G 関数法による線量率の決定をするように変更した。G 関数の評価は JAEA の津田らがおこなった⁷⁾。これにより空間線量だけでなく γ 線エネルギースペクトルの測定も可能となり、空間線量率の原因となっている核種の同定も可能になっている。ただ、VxWorks ベースの Compact RIO では Dropbox が使えないため、RESTful によるファイル転送プロトコルを開発した。

6. KURAMA-II の活用と展開

KURAMA-II は 2011 年 9 月に原理検証機による福島での試験、12 月からは福島交通の路線バスによる実証試験を行った。検出器周りの動作不安定性への対処などをすすめ、2012 年 12 月からは福島県内の主要都市である福島市、郡山市、いわき市、会津若松市とその周辺地域に実証試験の範囲を拡大した。この実証試験で測定されたデータは 1 週間ごとに総務省 1/8 地域メッシュ単位で平均化して一般向けに web ページで公開している⁸⁾。この測定結果の蓄積から、積雪による遮蔽効果や、除染の進展に伴う地域の線量率低減の状況やその後の推移が明らかとなり、継続して面的に観測を行う意義が明らかとなっている。2013 年 11 月現在、JAEA、福島県と協力し、2013 年 12 月に 30 台体制での本格測定開始を目指している。京大原子炉の KURAMA 開発グループは全体の技術指導、JAEA はデータ処理と web などの情報発信、福島県は事業の予算措置やバス事業者との調整による機材配備などを担当する。



図 5 福島交通のバスに搭載した KURAMA-II

この KURAMA-II の成功を受け、2012 年 3 月には文科省が 100 台導入して東日本一帯での自治体による走行サーベイ事業に利用されている。KURAMA-II は完全自動測定であり、車中の定位置に設置して電源をつないで走行すればだれでも測定を実施できる。そのため、専門の測定員を確保する必要がなくなって自治体に任せる事ができ、その結果各自治体で一番測りたい場所を納得いくよう測ってもらえるようになった。

その他にも KURAMA-II の小型で操作不要な特徴を活かし、バイクや歩行サーベイなどへの展開も進められている。特に歩行サーベイでは農地や宅地の除染のための汚染分布測定への応用が期待されている。



図 1 会津若松市内を走行中の KURAMA-II 搭載バイク

謝辞

今回の KURAMA の開発・試験運用では、福島県原子力安全対策課の小山課長（当時）、福島県原子力センターの水野氏、阿部氏（両氏とも現在は県原子力災害対策本部）に多大なるご配慮ご協力を頂いた。日本ナショナルインスツルメンツ社には「ものづくり復興支援助成プログラム」で機材の提供や技術的支援を頂いた。福島交通、新常磐交通、会津乗合自動車には路線バスでの実証試験や基礎データ収集にご協力頂いている。KURAMA や KURAMA-II の開発や運用に伴う出張、物品購入、契約他では難しい問題もしばしば発生しているが、原子炉実験所の事務部の迅速かつ適切な対応に大変助けられている。最後に、飯坂温泉の松島屋旅館には、福島での原子炉実験所の活動拠点として震災直後の大変な時期から現在に至るまで快く受け入れて頂いている。深くお礼を申し上げたい。

参考文献

- 1) M. Tanigaki, R. Okumura, K. Takamiya, N. Sato, H. Yoshino, H. Yamana, Nucl. Instr. Meth. A 726 (2013) 162-168.
- 2) <http://www.pref.fukushima.jp/nuclear/info/110615.html>
- 3) http://radioactivity.mext.go.jp/ja/distribution_map_around_FukushimaNPP/の「東電福島第一原発の事故に伴い放出された放射性物質の分布状況等に関する調査研究結果」
- 4) <http://www.pref.fukushima.jp/j/soukoukekka.htm>
- 5) <http://ramap.jaea.go.jp/map/>
- 6) http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2011/120126_2.htm
- 7) 津田 修一、Isotope News No. 706 2013 年 2 月号 p. 59-61
- 8) http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/kurama/kouiki/kurama2_test.html

Development of KURAMA

Minoru Tanigaki, Koichi Takamiya, Ryo Okumura, Nobuhiro Sato, Hirofumi Yoshino, Hajimu Yamana
tanigaki@rri.kyoto-u.ac.jp

(T4) 飯舘村での放射能汚染調査と初期被曝量評価

(京大原子炉、広大工学院¹、金沢星稜大²、東北大医学³、國學院大⁴、エコロジー・アーキスケーブ⁵、オフィスブレーン⁶)

○今中哲二、遠藤暁¹、沢野伸浩²、林剛平³、菅井益郎⁴、小澤祥司⁵、市川克樹⁶

1. はじめに

飯舘村は、なだらかな阿武隈山地に乗っかるように位置している人口約 6000 人の農村である。いわゆる“平成の大合併”には加わらず、“までいな（ゆっくりていねいな）暮らし”をスローガンとして独自の村興しを行っていた。福島第 1 原発からは北西 30~45km の距離にあるが、2011 年 3 月まで原子力とは無縁の村であった。その飯舘村の役場の傍らに可搬型の NaI モニタリングポスト (MP) が設置されたのは 3 月 14 日だった。福島第 1 原発では、14 日の午後 2 号機の炉心崩壊が始まり、深夜には格納容器内圧が設計耐圧を越え、15 日未明に格納容器破損が起きて今回の事故で最大の放射能放出に至ったと考えられている。15 日午前中の放射能プルームは南の方向に流れ、東京都では午前 10 時から 11 時にかけて放射線量率のピーク (0.5-1.0 μ Sv/h) が観察された。午後になって風向きが北西方向に変わり、放射能プルームは浪江町、飯舘村、福島市の方向に向かった。15 日午前中の飯舘村 MP は 0.12 μ Sv/h 程度の値が続いていたが、15 時に 3.44 μ Sv/h と上昇しはじめ、18 時 20 分に 44.7 μ Sv/h という最大値が記録された。放射能プルームの到着と降雪が重なり飯舘村で大量の放射能沈着が生じた。

我々が飯舘村の放射能汚染調査に入ったのは約 2 週間後の 3 月 28 日だった。その時の役場周辺の空間線量率は 5~7 μ Sv/h であった。信じがたいようなレベルの放射能汚染が一面に拡がっており、そうした中で人々が普通の暮らしを続けているのをみて、我々は啞然とするしかなかった。飯舘村のような福島原発から 20km 圏外の高レベル汚染地域が (概ね 1 カ月を目途に避難を実施するという) 『計画的避難区域』に指定されたのは 4 月 22 日のことだった。結局、飯舘村の人々は高濃度放射能汚染の中で数カ月間の生活を続けたため、3 月 12 日の段階で避難指示が出た 20km 圏内の人々に比べ大きな被曝を受けたと考えられる。昨年度、『福島第 1 原発事故による飯舘村住民の初期被曝放射線量評価に関する研究』という我々の申請が環境省公募研究として採択された。これまでに飯舘村全体のセシウム 137 沈着量マップを作成し、飯舘村内全戸位置において放射能沈着後の地上 1 m での放射線量を推定する手法を開発した。現在、放射能汚染が起きてから避難するまでの間の飯舘村村民の具体的な“初期被曝量”を見積もるため、村民の当時の行動の聞き取り調査を実施している。

飯舘村で行ってきた放射能汚染調査と『初期被曝評価プロジェクト』の現状について報告しておく。

2. 放射能汚染状況調査

➤ 空間線量率測定

飯舘村で大変な放射能汚染が起きているというニュースが流れはじめたのは 3 月 20 日頃であった。長年にわたって飯舘村の村興し活動に協力してきた日本大学グループの小澤から放射能汚染についての相談が今中にあり、広島大学の遠藤らと一緒に現地調査に入ったのが 3 月 28 日であった。放射線測定器としては、CsI ポケットサーベイメータ (アロカ PDR-101)、電離箱 (アロカ ICS-131) に個人用電

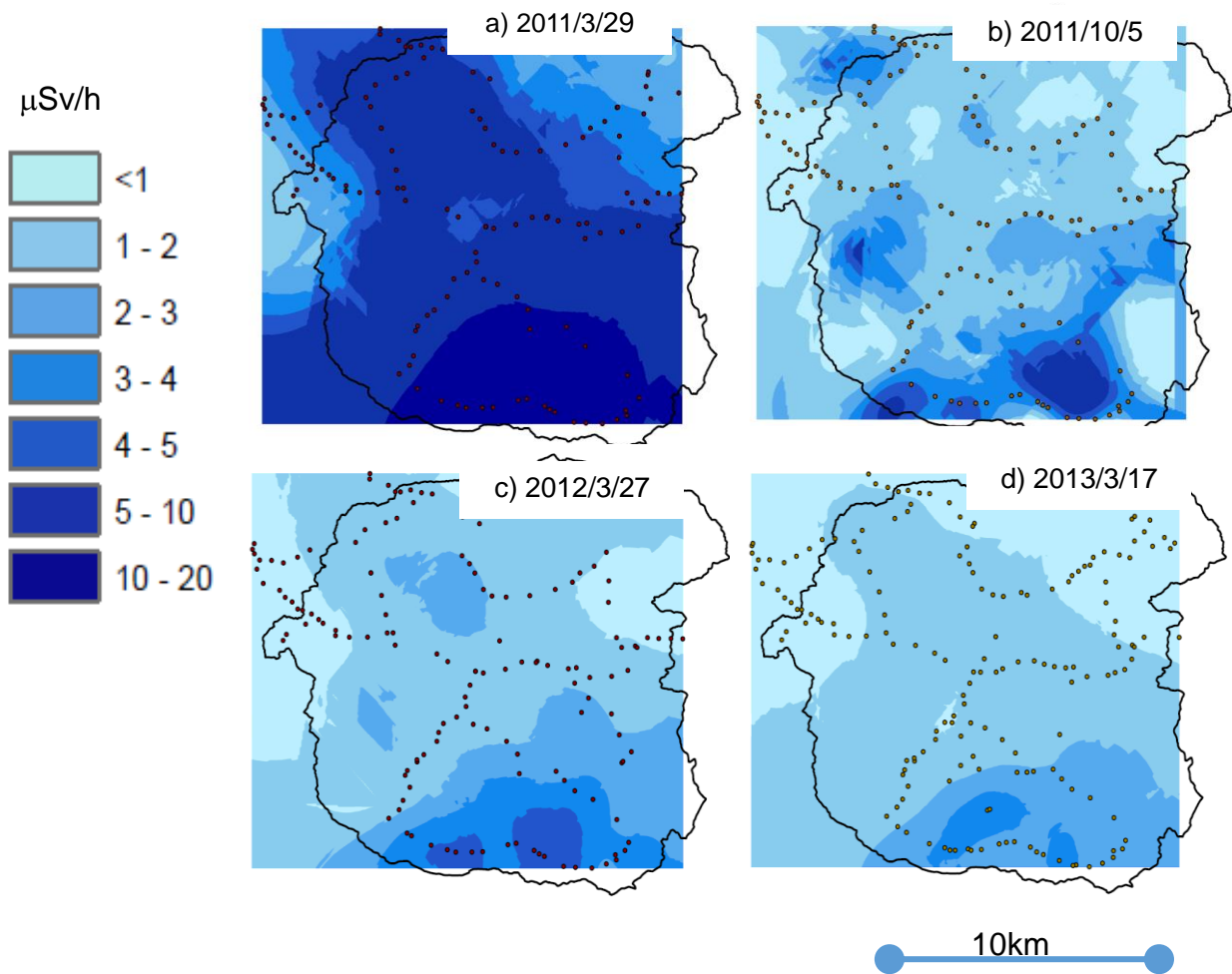


図1. 飯舘村内の放射線量率分布の推移 (2011年3月、10月、2012年3月、2013年3月)。村内主要道路をワゴン車 (日産エルグランド) で走行し、約130カ所の定点 (図中の点) で停車して車内放射線量率をポケットサーベイメータで測定した。ArcGISを用いて測定値を内挿マップに変換した。

子線量計 (アロカマイドーズミニ) を持参した。翌3月29日、村当局の協力を得て村内主要道路を公用ワゴン車で走りながら村内約130カ所での放射線量率を測定した^{1、2)}。図1aは2011年3月29日の飯舘村の放射線量率 (車内測定値: 車の低減率は約0.6) の分布である。5μSv/h以上の線量率が飯舘村のほぼ全域に拡がっており、ホットスポットのような汚染ではなく地域全体が丸ごと汚染され、それも福島第1原発に近い南の方ほど強かった。この日に測定した野外空間線量率の最大値は南部の長泥曲田地区のたんぼの中で30μSv/h (地上1m) であった。図1のb、c、dは、それぞれ半年後、1年後、2年後の線量率分布の測定結果である。大ざっぱに言えば、初回 (2011/3/29) に比べ、線量率は半年で約半分、1年後に約3分の1、2年後に約4分の1に減少した。

➤ 土壌汚染核種

2011年3月末の調査の際に、村内5カ所で土壌サンプリング (深さ5cm) を行い、広島大学に持ち帰ってGe測定を行った。図2にガンマ線スペクトルの一例を示す。Te-129m/Te-129、Te-132/I-132、I-131、Cs-134、-136、-137、La-140といった核種が同定された。Mo-99/Tc-99やBa-140らしきピークも認められた。表1に主なガンマ線核種の沈着密度を示す。

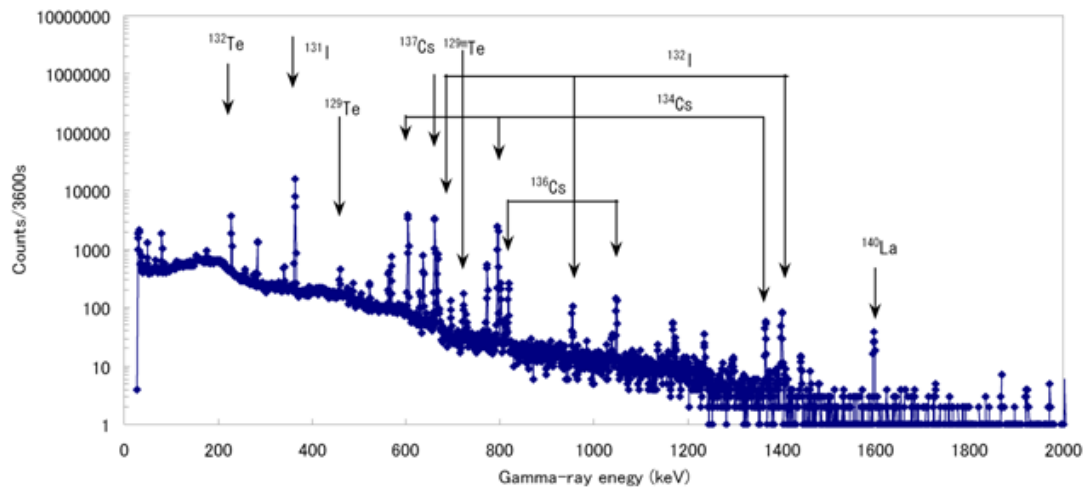


図2. 飯舘村白石地区土壌のガンマ線スペクトル. 測定日: 2011年3月31日.

表1. 飯舘村土壌サンプルの汚染密度. 2011年3月31日午前8時換算値.

核種	半減期	放射能汚染密度 (kBq/m ²)											
		白石		佐須		山津見神社		村役場		曲田			
Te-129m	33.6 日	570	± 20	570	± 10	550	± 10	540	± 7	1600	± 20		
Te-129	69.6 分	440	± 9	460	± 9	340	± 8	370	± 4	1200	± 10		
I-131	8.04 日	2400	± 6	2300	± 4	1900	± 3	1600	± 2	3600	± 5		
Te-132	3.20 日	150	± 20	230	± 10	170	± 8	150	± 6	490	± 20		
I-132	2.28 時	140	± 19	150	± 9	120	± 7	140	± 6	520	± 20		
Cs-134	2.06 年	890	± 1	710	± 1	510	± 1	590	± 5	2100	± 2		
Cs-136	13.2 日	59	± 1	47	± 1	35	± 1	44	± 1	150	± 1		
Cs-137	30.0 年	1000	± 2	840	± 2	590	± 1	740	± 1	2200	± 2		

表1に明らかなように、飯舘村の放射能汚染は、セシウム、テルル、ヨウ素といった揮発性の核種が主体である。一方、チェルノブイリ事故の場合の原発周辺汚染では、Zr-95/Nb-95、Ce-141、Ba-140/La-140といった核種の汚染がCs-137を越えている。このことは、出力暴走により炉心そのものが爆発炎上したチェルノブイリでは、炉心に近い組成で放射能放出が起きたが、福島では冷却能力の喪失によってメルトダウンした炉心からセシウムやヨウ素が揮発し気相経路で放出されたことを示している。表2は、表1のサンプルのうち3つについてSr-90とPu同位体を測定し、チェルノブイリの文献値³⁾と比較したものである。Sr-90の測定は(財)九州環境管理協会に、Puの測定や金沢大学の山本⁴⁾に依頼した。飯舘村土壌のSr-90とPuの汚染レベルは、Cs-137に比べそれぞれ1000分の1以下と100万分の1以下である。

表2. 土壌中のCs-137、Sr-90、Pu-239,240汚染: 飯舘村とキエフ市

	土壌の汚染密度, Bq/m ²		
	Cs-137	Sr-90*	Pu-239, 240**
<飯舘村: 福島第1原発北西 30-45km>			
白石	1,000,000	390	0.01
山津見神社	590,000	300	0.07
長泥曲田	2,200,000	790	0.2
<キエフ市: チェルノブイリ原発南 110km>			
市内6カ所平均	25,000	5,800	160

*Global fallout を含む値. **Pu-238 との比から、Global の寄与を差し引いた値.

る。一方、キエフの場合はそれぞれ Cs-137 の 23% と 0.6% であり被曝評価において無視できない。

3. 初期外部被曝量評価

➤ 空間線量率の再現計算

図3は、役場横にある“まていな家”の花壇の土壤測定データを用いて、放射能沈着が起きた3月15日18時以降の地表1mでの空間線量率の推移を計算し、測定値と比較したものである。単位沈着量から線量率への換算には Beck の値⁵⁾を用いた。沈着14日後の測定値(◆)と計算値 Total (太線)はよい一致を示した。また、MP reading と計算値 Total の減衰傾向がほぼ平行していることは、沈着時の組成が分かれば、その後の空間線量率変化が計算可能なことを示している。

➤ 積算外部被曝量の計算

図3を眺めると、空間線量に寄与している汚染放射能は、実質的に Te-132/I-132、I-131、Cs-134、Cs-137 の5核種であることが分かる。一方、表1の汚染密度データを分析してみると、Cs-137 の沈着密度では長泥曲田と山津見神社で3.8倍の違いがあるものの、Te-132/Cs-137 沈着比や I-131/Cs-137 沈着比には大きなバラツキはなく、沈着比の平均は、3月15日18時換算でそれぞれ 8.3 ± 1.2 、 9.2 ± 1.5 となった。この沈着比を村内全域に適用できると仮定すると、Cs-137 の初期沈着量さえわかれば、飯舘村のどんな場所でも空間放射線量を計算できることになる(Cs-134 と Cs-137 の沈着比は1である)。図4は、Cs-137 の初期沈着量が 100 Bq/m^2 の場合について、3月15日18時以降の地上1mでの積算空間線量を計算したものである。6月30日12時までの積算空間線量は 32.6 mGy となった。この値は、四六時中野外のその場所にいたという仮想的被曝に対応するもので、具体的な個人の被曝に適用するには、家屋での遮蔽や個人の行動パターンなどを考慮する必要がある。

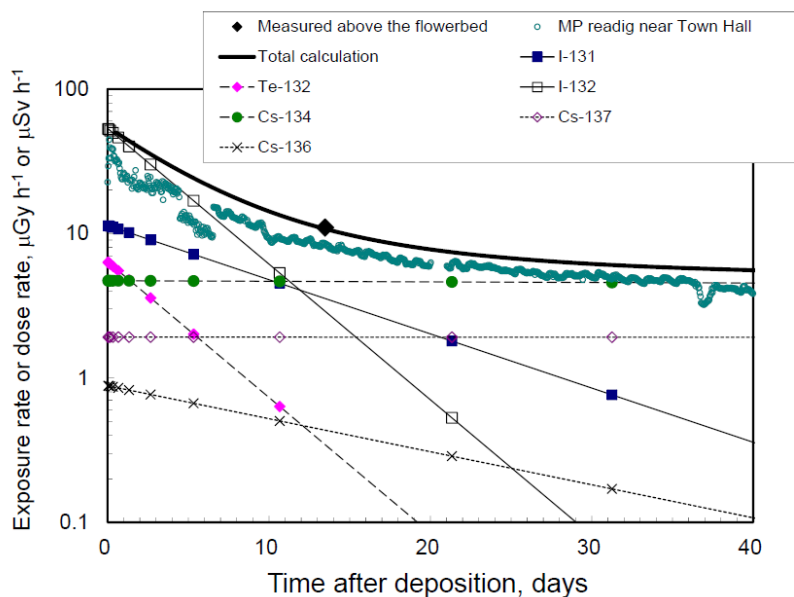


図3. “まていな家”の花壇土壤測定データに基づく地上1m空間線量率の計算値(点線、実線、 $\mu\text{Gy/h}$)と測定値(◆、 $\mu\text{Sv/h}$)。MP reading は約100m離れたモニタリングポストの記録、 $\mu\text{Sv/h}$ 。

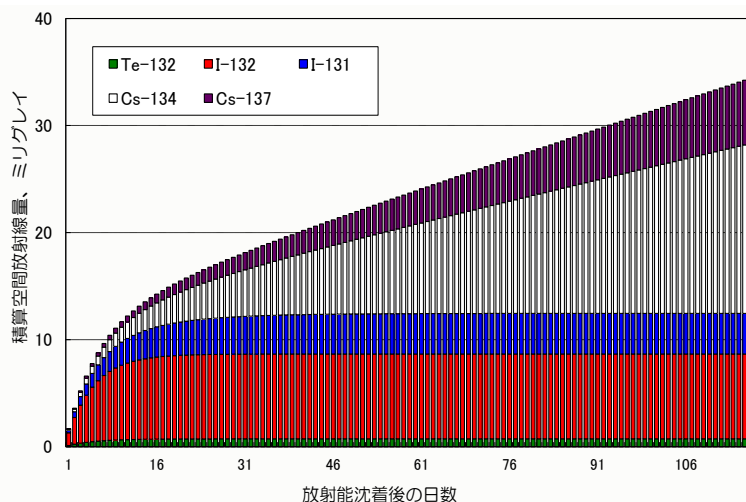


図4. Cs-137 の初期沈着量が 100 Bq/m^2 の場合の地上1mでの積算空間線量。

➤ Cs-137 汚染マップの作成と飯舘村全戸位置の初期沈着量

米国 NNSA（核安全保障局）の放射能モニタリングチーム 33 人が大量の機材とともに輸送機で米軍横田基地に到着したのは3月16日未明だった。翌17日からヘリコプターや飛行機で福島県上空の放射能測定を開始し、NNSA の測定結果は生データの形で WEB に公開されている⁶⁾。金沢星稜大の沢野は、そのデータを使って汚染地域の詳細な Cs-137 沈着量マップを作成した⁷⁾。国土地理院地図や市販住宅地図などを併用して飯舘村全戸位置の緯度経度を割り出し、Cs137 汚染の等高線マップにプロットしたものが図5である⁸⁾。図6は全戸位置での Cs137 初期沈着量推定値のヒストグラムである。

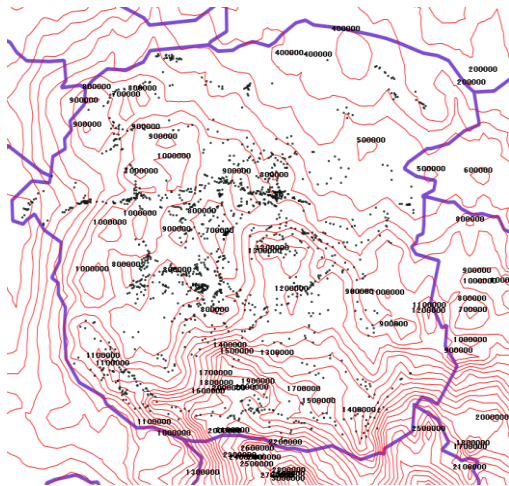


図5. NNSA データから作成した Cs-137 初期沈着量マップと全戸の位置（黒点）。

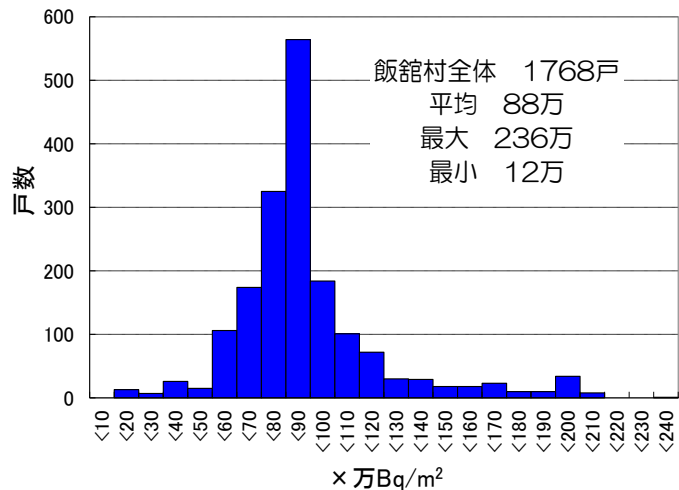


図6. 飯舘村全戸位置での Cs-137 初期沈着雨量分布。

➤ 避難までの行動パターン聞き取り調査

飯舘村の人たちが受けた具体的な初期外部被曝量を推定するため、計画的避難区域に指定され村から実際に避難するまでの行動パターンについての村民聞き取り調査『飯舘村初期被曝評価プロジェクト』を2013年7月から開始した。プロジェクトのメンバーが家族の一員に面接し家族全員の行動を聞き取るという形で作業をすすめ、10月31までに498家族1812人分の行動パターンデータが入手できた。現在、以下の仮定の下に7月31日までの外部被曝量を推定している：①生活スタイルは屋内16時間・屋外8時間とし、家屋の放射線低減係数は0.4とする。②被曝計算は飯舘村内に滞在していた時のみを対

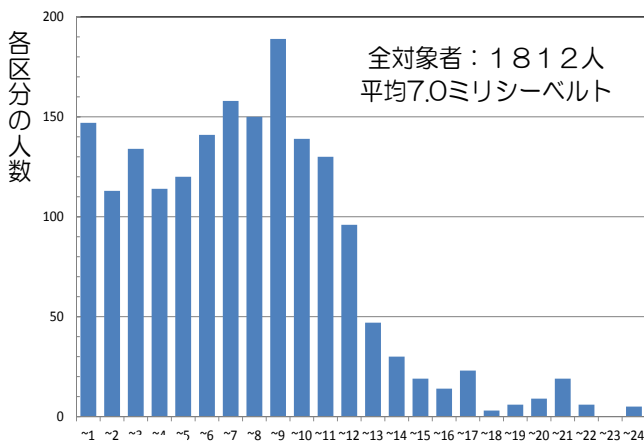


図7. 7月31日までの外部被曝量、ミリシーベルト

表3. 年齢区分別の平均初期外部被曝量

年齢区分	人数	平均初期外部被曝量 mSv
10歳未満	155	3.8
10歳代	128	5.1
20歳代	139	6.3
30歳代	171	5.5
40歳代	151	7.6
50歳代	315	8.1
60歳代	262	8.5
70歳代	292	7.5
80歳以上	194	7.3

象とし、村外への避難後の被曝はゼロとする。③空気吸収線量から実効線量への換算係数 (Sv/Gy) は、10歳未満は0.8とし10歳以上は0.7とする。

1812人の初期外部被曝量推定値の分布を図7に示す。平均被曝量は7.0mSvで、最大値は長泥地区の60歳代男性の23.5mSvである。福島県による県民健康管理調査結果(被曝は7月11日まで)の図を基に、飯舘村3102人の初期外部被曝量の平均を求めると約3.6ミリシーベルトになるので、我々の見積もりはその2倍に相当している。表3は年齢別平均値で、10歳未満の被曝量が小さく、子ども達の避難が大人に比べて早かったことを反映している。図8は、3月11日以降の村民の村内残留割合の推移であるが、いち早く避難した村民が3月20日以降に一旦村に戻り、計画的避難区域に指定された後に再び避難したという興味深い傾向が認められる。避難した人々が一旦村に戻った理由としては、①避難先での生活が様々な意味で困難になった、②当局主催の放射能講演会で安心した、③村内の職場から帰村を要請されたことなどが聞き取りによって明らかになっている。

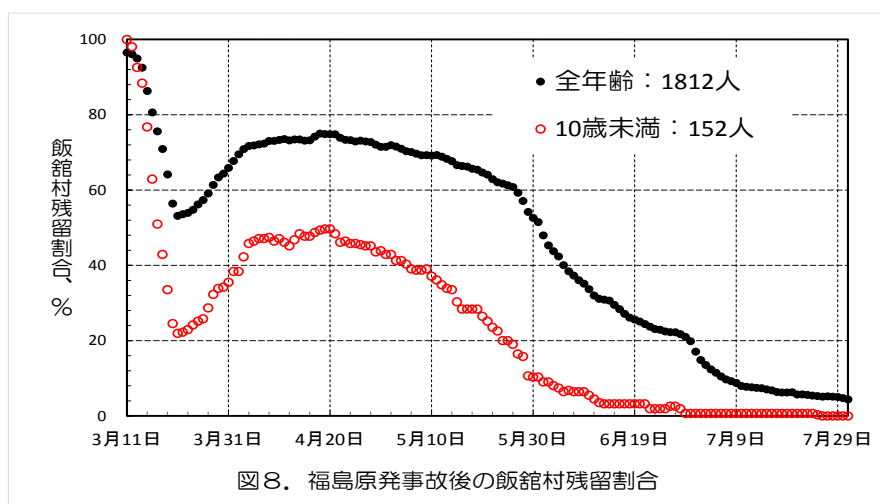


図8. 福島原発事故後の飯舘村残留割合

調査対象1812人に対する集団線量は12.6人・Svとなった。この値を飯舘村全体(6132人)に換算すると42.7人・Svとなる。被曝にともなうガン死リスク係数を、ICRP107に従って 0.055 Sv^{-1} とすると2.3件、Gofman⁹⁾に従って 0.4 Sv^{-1} とすると17件のガン死が飯舘村の人々にもたらされるという評価になる。

文献

- 1) 今中哲二ほか、科学、81、595-600、2011.
- 2) T. Imanaka, et al., Health Physics, 102, 680-682, 2012.
- 3) E. K. Garger, et al., Health Physics, 70, 18-24, 1996.
- 4) M. Yamamoto, et al., Geochemical Journal, 46, 341-353, 2012.
- 5) H. L. Beck, EML-378, 1980.
- 6) National Nuclear Security Administration, <http://nnsa.energy.gov/mediaroom/pressreleases/japandata>
- 7) 沢野伸浩ほか、Proc 14th Workshop on Environmental Radioactivity, 136-144、2013.
- 8) 今中哲二ほか、Proc 14th Workshop on Environmental Radioactivity, 145-150、2013.
- 9) ゴフマン、「人間と放射線」、明石書店、2011.

Dose Assessment of Residents in Iitate Village during the Initial Period after the Fukushima-1 NPP Accident
Tetsuji Imanaka, Satoru Endo, Nobuhiro Sawano, Gohei Hayashi, Masuro Sugai, Shoji Ozawa, Katsuki Ichikawa
imanaka@rri.kyoto-u.ac.jp

プロジェクト研究成果講演

(PJ4) 不安定原子核の理工学と物性応用研究

(京大原子炉、名大 RIC¹、名大院工²、金沢大理工³、金沢大院自然⁴、九大院理⁵、九大基幹教育院⁶、東大院総合⁷、京大院理⁸)

○大久保嘉高、谷口秋洋、瀬戸 誠、北尾真司、小林康浩、柴田理尋¹、小島康明¹、嶋 洋佑²、佐藤 渉³、小松田沙也加⁴、大場正昭⁵、横山拓史⁵、大橋弘範⁶、小島憲道⁷、北川 宏⁸、山本貴之⁸

1. はじめに

標記のプロジェクト研究の趣旨は次のとおりである。

原子核研究において不安定核ビームは非常に有用である。それは、安定領域から離れたところにある核を研究対象とすることが多いからである。原子炉実験所には、不安定核ビームを供給するオンライン同位体分離装置 (KUR-ISOL) があるが、これをより高度化する開発研究を行うとともに、得られる不安定核ビームを用いた核構造研究をさらに進める。また、ビームとして得られる不安定核とともにオフラインで得られる不安定核をプローブとする物性応用研究もさらに進める。不安定原子核の理工学としては、ビームの高度化、計測法の開発、将来の加速器利用にむけた ISOL 開発研究を行う。不安定核プローブ応用としては摂動角相関 (PAC) 法・メスバウアー法を用いた物性研究を行う。RI をプローブとして利用すると、物質に関する微視的情報が、高いエネルギーのガンマ線や X 線を検出することによって得られるので、情報を損なうことなく、また感度も高い。研究対象を選択することによって、他の方法では得がたい情報が得られる。

本プロジェクトの研究分担代表者と研究題目を以下に列挙する。

I	オンライン同位体分離装置における生成・利用核種の多様化に向けた基礎研究	谷口	(京大炉)	H23
II	オンライン同位体分離装置における生成核種の拡張と精密制御に関する開発研究	谷口	(京大炉)	H24
III	ドライアイス薄膜中に注入される RI の挙動及びそのコントロールに関する研究	谷口	(京大炉)	H25
IV	オンライン同位体分離装置を用いた核分裂生成物の崩壊核データ測定	柴田	(名大 RIC)	H23
V	全吸収検出器を用いた核分裂生成物の高励起準位の解明に向けた崩壊核分光研究	柴田	(名大 RIC)	H24
VI	オンライン同位体分離装置と全吸収検出器を用いた核分裂生成物の高エネルギー励起準位の解明	柴田	(名大 RIC)	H25

VII	核分裂生成物に対する励起準位寿命測定を中心とした崩壊核分光	小島 (名大 RIC)	H23-H25
VIII	PAC を用いた金属酸化物中の超微細場の測定	大久保 (京大炉)	H23
IX	超イオン伝導体 AgI 中の放射性核での電気四重極相互作用	大久保 (京大炉)	H24,H25
X	酸化亜鉛中の不純物が形成する局所構造観察	佐藤 (金沢大理工)	H24,H25
XI	メスバウアー分光による新材料研究	瀬戸 (京大炉)	H23
XII	メスバウアー分光による新規材料の物性研究	瀬戸 (京大炉)	H24,H25
XIII	磁気双安定な多孔性金属錯体における磁気特性とゲスト分子の相関の解明	大場 (九大院理)	H23
XIV	多孔性金属錯体におけるホスト-ゲスト相互作用と磁気特性の相関の解明	大場 (九大院理)	H24
XV	メスバウアー分光による吸着金化学種の状態分析	横山 (九大院理)	H23
XVI	メスバウアー分光による金触媒中の金化学種の状態分析	横山 (九大院理)	H24,H25
XVII	集積型 Fe(III)錯体におけるスピン平衡の強磁場下 ^{57}Fe メスバウアー分光研究	小島 (東大院総合)	H24
XVIII	^{197}Au メスバウアー分光法による Pd/Au ヘテロ金属クラスターの構造と電子状態の解明	小島 (東大院総合)	H25
XIX	ヨウ化銀ナノ粒子の相挙動の評価	北川 (京大院理)	H24

最終年度にあたる H25 年度の研究は進行中であり (KUR の運転は 6-7 月に実施され、ライフライン工事のため、工事終了後に運転が行われる予定である。また、トレーサ棟は耐震工事などのため、非密封 RI は 11 月から、密封 RI は 12 月から、両方とも H26 年 3 月頃まで使用できない予定である。)、報文集には H23、H24 年度の 2 年分の研究成果について報告する。以下に紹介する研究成果の題目は KURRI Progress Report 2011 と 2012 に掲載しているものである。上記研究題目との対応は丸括弧内のローマ数字を参照されたい。なお、角括弧内の数字は参考文献番号である。

2. 研究成果

1) Newly Available Fission Products at KUR-ISOL (II) (研究題目I) [1]

原子炉実験所のオンライン同位体分離装置 (KUR-ISOL) で利用できる短寿命核分裂生成核の種類を増やすため、原子炉実験所の谷口らは、中性子過剰の In 同位体の探索を行い、半減期が 1 秒程度の $^{126,127,128}\text{In}$ が核分光実験を行うのに十分な強度で分離できることを確かめた (ちなみに In の最も重い安定同位体は ^{115}In である)。

2) Extension of Usable Fission Products at KUR-ISOL (研究題目II) [2]

KUR-ISOL で利用できる短寿命核分裂生成核の種類を増やすため、原子炉実験所の谷口らは、中性子過剰の Sr と Y 同位体の探索を行い、半減期が 269 ms の ^{99}Sr (KUR-ISOL で分離同定された中で半減期の最も短い原子核) と ^{101}Y を分離同定した。

3) Coincidence Summing Correction of Total Absorption Clover Detector for Determination of γ -Ray Intensities of Fission Products (研究題目IV) [3]

崩壊熱の推定にとっても重要である核分裂生成核からの γ 線の強度を決定することを目的として、名古屋大院工の嶋らは、4つの大きなGe単結晶から成る全吸収型クローバー検出器の γ 線のピーク検出効率を、いくつかの γ 線源を用い、50-3200 keVのエネルギー領域で求めた。得られたピーク検出効率は、コインシデンスサム補正をしたGEANT4によるシミュレーション結果とよく一致することが確認された。

4) Determination of γ -Ray Intensities and Evaluation of β -Branching Ratios for the Decay of ^{147}La to ^{147}Ce (研究題目V) [4]

名古屋大院工の嶋らは、KUR-ISOLで分離された $^{147}\text{La}(\rightarrow^{147}\text{Ce})$ に対し、同軸型高純度Ge検出器(相対検出効率60%)を用いて244本の γ 線の相対強度と82個の β 線強度を決定し、 $^{147}\text{La} \rightarrow ^{147g}\text{Ce}$ の β 崩壊の強度は18%であると再評価した。

5) Half-Life Measurements of Excited Levels in ^{149}Nd (研究題目VII) [5]

原子核の励起準位の半減期は、核構造を理解するための重要な物理量の1つである。高純度 Ge 検出器、プラスチックシンチレーション検出器および LaBr_3 シンチレーション検出器から構成される放射線検出器系を使って、名古屋大アイソトープ総合センターの小島らは、KUR-ISOL で ^{148}Pr を分離し、 ^{148}Pr から生成する ^{149}Nd の 221 keV 準位、271 keV 準位、および他 3 つの準位の半減期の測定を行った(図1)。得られた 221 keV 準位の半減期は 1.60(4) ns であり、271 keV 準位の半減期は 450(15) ps である。

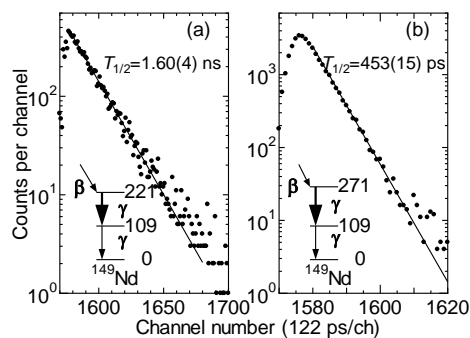


Fig.1. (a) Decay curves of the 221 keV level and (b) 271 keV level in ^{149}Nd . Gamma-rays gated by the LaBr_3 detector are shown by a thick arrows.

6) Half-Life Measurements of Excited Levels in ^{149}Pr (研究題目VII) [6]

名古屋大アイソトープ総合センターの小島らは、KUR-ISOL で ^{149}Ce を分離し、 ^{149}Ce から生成する ^{149}Pr の 58.2 keV 準位、86.5 keV 準位および 125.6 keV 準位の半減期の測定を、上記 5) で記載の検出器系を用いて行った。58.2 keV 準位の半減期は、7.2(6) ns であり、時間分解能のすぐれた検出器系を用いたことによって、以前に得た 10(2) ns に比べてより精度と信頼性の高い結果が得られた。86.5 keV 準位お

よび 125.6 keV 準位に対して得られた半減期は、それぞれ、4.2(5) ns、1.0(2)ns である。

7) Local Association of Aluminum Impurities Doped in Zinc Oxide (研究題目VIII) [7]

比較的大きなバンドギャップをもつ半導体 ZnO は種々の興味ある物性を示す。金沢大院自然科学の小松田らは、10 at.% の Al をドーブした ZnO および 10 ppm の Al をドーブした ZnO に、市販の放射性同位体 ^{111}In を熱拡散により導入し、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ の時間微分型摂動角相関 (TDPAC) 測定を室温で行った。得られた TDPAC スペクトルと 0.5 at.% の Al をドーブした ZnO に対する粉末 X 線回折測定結果から、ppm 程度の Al でも ZnO 中にスピネル ZnAl_2O_4 が形成されるという結論を得た。

8) Irradiation Effect on the Formation of Defects in Silicon Observed by the Positron Annihilation Spectroscopy (研究題目VIII) [8]

半導体中の不純物の存在状態や安定性を研究する目的で、金沢大理工研究域の佐藤らは、高純度単結晶 Si ウエハーに、原子炉実験所の ^{60}Co 線源から放射される γ 線を照射した試料と原子炉実験所の圧気輸送管照射設備を用いて熱中性子を照射した試料を作成した。照射しない試料とともに、金沢大学において、室温で陽電子消滅寿命測定を行い、中性子を照射した試料中の一部の陽電子は、他の試料中の陽電子と比較して、長い寿命をもつことを観測した。

9) Dynamic Perturbation to $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag})$ Doped in AgI Nanoparticles (研究題目IX) [9]

AgI の高温相 (> 419 K) は Ag^+ が電気を運ぶ超イオン伝導体である。高分子 poly-N-vinyl-2-pyrrolidone (PVP) で覆ったナノ粒子を作成すると、室温近くでも超イオン伝導性を示すという報告がある。 Ag^+ の運動を TDPAC で観測することを目的に、金沢大理工研究域の佐藤らは、原子炉実験所の水圧輸送管照射設備を用いて ^{111}Pd を製造し、化学分離により無担体の ^{111}Ag 水溶液を得た。PVP で覆った AgI と覆っていない AgI 試料を作製し、室温で $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag})$ の TDPAC 測定を行った。PVP で覆っていない AgI 試料に対しては、摂動のないスペクトルが得られ、PVP で覆った AgI 試料に対しては、動的摂動を示すスペクトルを得た。

10) Sites of Impurities (^{140}Ce) Implanted in Fe (研究題目IX) [10]

KUR-ISOL を用いて、原子炉実験所の久保らは、室温で ^{140}Cs を 100 keV の加速エネルギーで高純度 Fe 箔に打ち込み、 ^{140}Cs から多段階の崩壊で生じる ^{140}Ce (核スピン 4、半減期 3.5 ns) の TDPAC 測定を行った。Ce は Fe に固溶せず、冶金学的製法では Ce の入った Fe 試料を作成できないが、打ち込み法により、約 30% の Ce がまわりに欠陥のない Fe 置換位置を占めるという結果を得た。

11) Dispersion State of Al and Cd Impurities in ZnO (研究題目X) [11]

金沢大院自然科学の小松田らは、原子炉実験所の圧気輸送管照射設備を用いて ^{111m}Cd を製造し、2 at.% Cd を含む ZnO と 10 at.% Al を含む ZnO のそれぞれに ^{111m}Cd を焼成法により導入した。 ^{111m}Cd から生じ

^{111}Cd に対してTDPAC測定を行い、ZnO中のCdは分散して存在すること、他方、Alは凝集して存在するという結果を得た。CdやAlをドーブしないZnO中では、 ^{111m}Cd はZnOの置換位置を占める結果を得ている。

12) Irradiation Effect on the Formation of Defects in ^{57}Co -Doped ZnO Observed by the Mössbauer Spectroscopy (研究題目X) [12]

ZnO に希薄に Co、Fe、Mn などの磁性イオンをドーブすると強磁性が発現することが知られているが、格子欠陥などの導入によっても強磁性が発現するという報告がある。金沢大理工研究域の佐藤らは、 ^{57}Co をドーブした ZnO を作成し、原子炉実験所の電子線型加速器により、最大エネルギーが 20 MeV の電子線を照射した。照射により欠陥が生成され強磁性の発現を期待したが、金沢大での ^{57}Fe のメスバウアー効果の測定からは、強磁性の発現を示す結果は得られなかった。

13) ^{197}Au Mössbauer Study of Au Nanoparticles (研究題目XI) [13]

原子炉実験所の小林らは、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ (SG : glutathione) ナノ粒子およびこれらを Au 箔上に置いた試料を作製し、13 K で ^{197}Au のメスバウアースペクトルをとった (図 2)。ナノ粒子中の Au 原子間の結合およびナノ粒子間での Au 原子間の結合について調べることが目的である。Au 原子間の結合は弱く、またナノ粒子は容易に移動することを示す結果を得た。

14) Mössbauer Study of a Parent Material of Fe-Based Superconductors, FeTe (研究題目XII) [14]

原子炉実験所の北尾らは、5 K から 290 K までの温度範囲で、 $\text{FeTe}_{0.9}$ 中の ^{57}Fe のメスバウアースペクトルを測定した。磁気転移に伴う構造相転移があることを示す結果を得た。

15) Elucidation of a Correlation between Magnetic Properties and Guest Inclusion in Magnetically Bistable Porous Coordination Polymers (研究題目XIII) [15]

多孔性配位高分子 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (pz : pyrazine) は、室温付近で、ヒステリシス幅 20 K のスピン転移 ($T_c^{\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_c^{\downarrow} = 284 \text{ K}$) を示す。ヨウ素を高分子の空孔にゲスト分子として入れると、ヒステリシス幅が 117 K に増加する。九大院理の大場らは、原子炉実験所の原子炉で製造された ^{129}I を使い、15 K での ^{129}I メスバウアー効果の測定により、ヨウ素を包接する試料 (低スピン状態) と、これに類似する

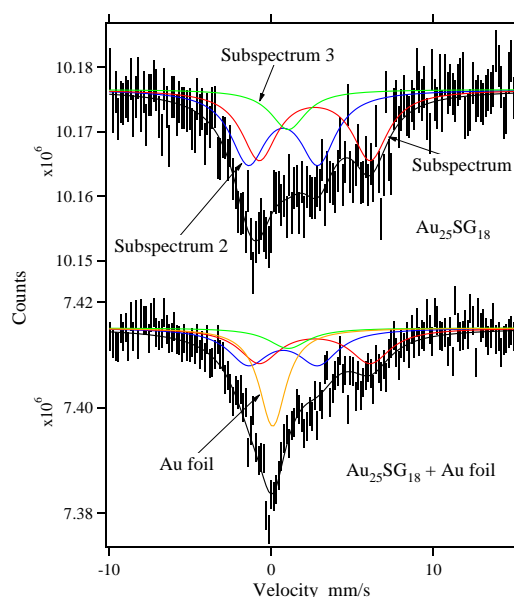


Fig. 2. ^{197}Au Mössbauer spectra for (a) $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ nanoparticles and (b) $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ nanoparticles placed on a 2.5 μm thickness Au foil.

ヨウ素を包接する $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (高スピン状態)におけるヨウ素の化学状態を調べた。ヨウ素は空孔中の種々のサイトと相互作用すること、また、ヨウ素の電荷のゆらぎは、異なるホスト-ゲスト間相互作用に由来することを示す結果が得られた。

16) Elucidation of a Correlation between Magnetic Properties and Host-Guest Interactions in Porous Coordination Polymers (研究題目XIV) [16]

九大院理の大場らは、 Fe^{II} の多孔性配位高分子(PCPs)を合成した。 ^{57}Fe のメスバウアースペクトルを測定することにより、ゲスト分子に依存して、PCPsが異なる磁氣的ふるまいをするなどの結果を得た。

17) Characterization of Gold Nanoparticles Supported on Nickel Oxide by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy: Detection of Gold Alloy (研究題目XV) [17]

担持型 Au 触媒の評価として、NiO 上に担持された Au ナノ粒子の化学状態に関する情報を得るため、九大基幹教育院の大橋らは、8-15 K での ^{197}Au メスバウアー効果の測定を行った。 $\text{Au}/\text{NiO}_x(\text{H}_2)$ に対するメスバウアースペクトルから AuNi_x 合金相は水素還元により形成されるという結果を得た。

18) Characterization of Gold Clusters Supported on Zinc Oxide by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy (研究題目XVI) [18]

$\text{ZnO}(\text{H}_2)$ に担持された Au ナノ粒子の研究に XAS と ^{197}Au メスバウアー分光法を適用して、九大基幹教育院の大橋らは、Zn は還元されない、また、Au の中には Au(0)として存在するものがあることと、比較的一様なクラスターを形成するという結果を得た。

19) Study on Rapid Spin Equilibrium and Magnetic Phase Transition for $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_3\text{S})_3]$ by Means of High Field ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy (研究題目XVII) [19]

東大院総合の小島らは、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_3\text{S})_3]$ に対する ^{57}Fe メスバウアースペクトルの温度依存性と磁場依存性の測定をし、以下の結果を得た。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_3\text{S})_3]$ は30 Kと23 Kで磁気相転移を起こすが、 $\text{Fe}(\text{III})$ のスピン状態は23 K以上の温度で常磁性であり、高スピン状態と低スピン状態間で速い平衡が成立する。23 K以下では $\text{Fe}(\text{III})$ スピンは秩序状態にある。 $\text{Fe}(\text{III})$ のスピンフロップ転移に対する臨界外部磁場は8 Tより大きい。

20) ^{129}I Mössbauer Spectroscopy of AgI Nanoparticles (研究題目XIX) [20]

PVP (poly-N-vinyl-2-pyrrolidone) で覆われた AgI ナノ粒子中の Ag の化学状態を調べるために、京大院理の山本らは、13 K での ^{129}I メスバウアー効果の測定を行った。ヨウ素の価数が-1 と異なるという結果から、ナノ粒子の表面と PVP 間の相互作用がヨウ素の価数が-1 と異なる原因であり、この相互作用が超イオン伝導に関わる高温相の安定化に寄与していると考察した。

参考文献

- 1) A. Taniguchi, Y. Ohkubo, M. Tanigaki, H. Hayashi, M. Shibata, and Y. Kojima, KURRI Prog. Rep. **2011**, 172 (2012).
- 2) A. Taniguchi, Y. Ohkubo, M. Tanigaki, M. Shibata, and Y. Kojima, KURRI Prog. Rep. **2012**, 108 (2013).
- 3) Y. Shima, Y. Kojima, H. Hayashi, A. Taniguchi, and K. Shibata, KURRI Prog. Rep. **2011**, 173 (2012).
- 4) Y. Shima, H. Hayashi, Y. Kojima, A. Taniguchi, and K. Shibata, KURRI Prog. Rep. **2012**, 109 (2013).
- 5) Y. Kojima, Y. Shima, H. Hayashi, A. Taniguchi, and M. Shibata, KURRI Prog. Rep. **2011**, 174 (2012).
Y. Kojima, H. Hayashi, M. Shibata, S. Endo, K. Shizuma, and A. Taniguchi, Nucl. Instr. Meth. A **659**, 193-197 (2011).
- 6) Y. Kojima, Y. Shima, H. Hayashi, A. Taniguchi, and M. Shibata, KURRI Prog. Rep. **2012**, 110 (2013).
Y. Kojima, Y. Shima, H. Hayashi, A. Taniguchi, and M. Shibata, Proc. Int. Conf. on Nucl. Data for Sci. Tech., New York, 2013, (in press).
- 7) S. Komatusda, W. Sato, S. Kawata, and Y. Ohkubo, KURRI Prog. Rep. **2011**, 175 (2012).
- 8) W. Sato, T. Togomitsu, R. Ono, and Y. Ohkubo, KURRI Prog. Rep. **2011**, 176 (2012).
- 9) W. Sato, R. Mizuuchi, S. Komatsuda, S. Kawata, A. Taoka, and Y. Ohkubo, KURRI Prog. Rep. **2012**, 111 (2013).
- 10) Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, and M. Tanigaki, KURRI Prog. Rep. **2012**, 112 (2013).
Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, N. Shimizu, and T. Otsuka, Phys. Rev. C **87**, 044324(1-5) (2013).
- 11) S. Komatsuda, W. Sato, and Y. Ohkubo, KURRI Prog. Rep. **2012**, 113 (2013).
W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, Hyperfine Interact. **221**, 79-84 (2013).
W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, Phys. Rev. B **86**, 235209(1-5) (2012).
- 12) W. Sato, T. Suzuki, Y. Kano, T. Takahashi, N. Abe, and Y. Ohkubo, KURRI Prog. Rep. **2012**, 114 (2013).
- 13) Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Negishi, T. Tsukuda, N. Kojima, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2011**, 177 (2012)).
- 14) S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, R. Masuda, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2012**, 115 (2013).
- 15) M. Ohba, R. Ohtani, M. Arai, S. Kitao, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2011**, 178 (2012).
- 16) M. Ohba, R. Ohtani, M. Arai, S. Kitao, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2012**, 117 (2013).
- 17) T. Yokoyama, Y. Okaue, D. Kawamoto, H. Ohashi, and Y. Kobayashi, KURRI Prog. Rep. **2011**, 179 (2012).
- 18) T. Yokoyama, Y. Okaue, D. Kawamoto, H. Ohashi, Y. Kobayashi, and S. Kitao, KURRI Prog. Rep. **2012**, 118 (2013).
- 19) N. Kojima, A. Okazawa, J. Yoshida, Y. Kobayashi, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2012**, 116 (2013).
- 20) T. Yamamoto, K. Otsubo, H. Kitagawa, S. Kitao, and M. Seto, KURRI Prog. Rep. **2012**, 119 (2013).

Unstable nuclei and their uses on condensed matter physics

Yoshitaka Ohkubo, Akihiro Taniguchi, Makoto Seto, Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Michihiro Shibata, Yasuaki Kojima, Yosuke Shima, Wataru Sato, Sayaka Komatsuda, Masaaki Ohba, Takushi Yokoyama, Hironori Ohashi, Norimichi Kojima, Hiroshi Kitagawa, and Takayuki Yamamoto

ohkubo@rri.kyoto-u.ac.jp

第 48 回京都大学原子炉実験所学術講演会プログラム

1 月 30 日(木) 10:30~17:30

開会の挨拶 (10:30~10:40) 所長 森山裕丈

プロジェクト研究成果講演

PJ1) 10:40~11:20 座長 高宮幸一

「f-元素の有効利用に関わる基礎及び応用研究」

原子力基礎工学研究部門 (量子リサイクル工学研究分野)

山名 元

新人講演

N1) 11:20~12:00 座長 山名 元

「軌道電子に影響を受ける半減期変化の系統的研究」

原子力基礎工学研究部門 (同位体製造管理工学研究分野)

大槻 勤

————— (昼 食) 12:00~13:20 —————

プロジェクト研究成果講演

PJ2) 13:20~14:00 座長 増永慎一郎

「放射線照射や酸化的ストレスによるタンパク質中のアミノ酸残基の修飾が誘起する

タンパク質の異常凝集—その防御・修復機構に関する研究」

放射線生命科学研究部門 (放射線機能生化学研究分野)

藤井紀子

新人講演

N2) 14:00~14:40 座長 川端祐司

「多次元的な気液二相流挙動の可視化」

粒子線基礎物性研究部門 (中性子応用光学研究分野)

伊藤大介

トピックス講演

T1) 14:40~15:20 座長 杉山正明

「 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光法の開発」

粒子線基礎物性研究部門 (核放射物理学研究分野)

増田 亮

- P14) 4 価 Zr 水酸化物固相状態および溶解度における温度影響
○小林大志、上村拓也、佐々木隆之（京大院工）、徐 虬、上原章寛、藤井俊行、山名 元、森山裕丈（京大原子炉）
- P15) 放射化金属から溶出した炭素 14 の化学形態に関する研究
○伊達海斗、高木郁二、秋吉優史（京大工）、福谷 哲、藤井俊行、上原章寛、奥村 良（京大原子炉） 小林大志、佐々木隆之（京大工）
- P16) 溶融 LiCl-KCl 共晶塩中における白金族元素の電気化学及び分光学研究
○刘晟初、上原章寛、藤井俊行、山名 元（京大原子炉）
- P17) 納豆由来水溶性ビタミン K₂ の研究
○茶竹俊行（京大原子炉）、柳澤泰任（千科大）、松尾龍人、藤原 悟（原研）、森本幸生（京大原子炉）
- P18) 長崎市内試料の放射化分析～長崎原爆中性子放射化物による空間線量率評価のため～
○白石浩太郎、田口優太（広島大院工）、福谷 哲、今中哲二（京大原子炉）、高辻俊宏（長崎大院環境） 梶本 剛、遠藤 暁（広島大院工）
- P19) 気泡微細化沸騰に及ぼす伝熱面濡れ性の影響
○長谷一毅（京大院）、伊藤大介、齊藤泰司（京大原子炉）
- P20) 管内沸騰流における多次元流動構造の計測
○足立侑右（京大院）、伊藤大介、齊藤泰司（京大原子炉）
- P21) 鉛ビスマス二相乱流の詳細構造に関する研究
○有吉 玄（京大院）、浅井勇吾（三菱電機株） 伊藤大介、齊藤泰司（京大原子炉） 三島嘉一郎（INSS）
- P22) 中性子スピンエコー法における位相補正のための共鳴スピンフリップパーについてのシミュレーション
○小田達郎（京大工）、日野正裕、川端祐司（京大原子炉）
- P23) Na-P-S 系固体電解質におけるイオン伝導空間の解析
○中島広志（京大院）、小野寺陽平、森 一広、福永俊晴（京大原子炉）
- P24) $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ のしきい値付近における励起関数の測定
○吉田悠矢（京大工）、高宮幸一、大槻 勤（京大原子炉）
- P25) 植物におけるホウ素の動態研究：ホウ素中性子捕獲反応を利用した α オートラジオグラフィの応用
○木野内忠稔、田中浩基、小野公二（京大原子炉）、小林 優（京大農学研究科）
- P26) 強磁場下メスバウアー分光による鉄系超伝導体母物質 FeTe の磁性
○北尾真司、黒葛真行、増田 亮、小林康浩、瀬戸 誠（京大原子炉）
- P27) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験
○吉田 誠、中本建志、荻津 透、菅野未知央、飯尾雅実、佐々木憲一、槇田康博、西口 創、三原 智（高エネ研）、吉村浩司（岡山大）、青木正治、板橋隆久、久野良孝、佐藤 朗（阪大理）、秦斌（華中大）、栗山靖敏、宮田清美、森 義治、佐藤紘一、徐虬、義家敏正（京大原子炉）

————— (休 憩) 15:20~15:30 —————

一般講演(ポスター発表) (15:30~17:30)

- P1) 中性子放射化分析による漢方薬及び生薬中に含まれる重金属の分析
○古田悦子、石原祥子 (お茶大)、奥村 良、飯沼勇人(京大原子炉)
- P2) 界面活性剤のナノ構造変化の KURSANS を用いた観測
○原 一広、宮崎智博 (九大工)、大場洋次郎、佐藤信浩、杉山正明(京大原子炉)、日高芳樹、岡部弘高 (九大工)
- P3) ガンマ線グラフト重合による PET の表面修飾
Nazia Rahman (九大工)、佐藤信浩、大場洋次郎、杉山正明 (京大原子炉) 日高芳樹、岡部弘高、○原 一広 (九大工)
- P4) 中小型冷中性子ビーム利用施設のための指向性冷中性子源の検討
○日野正裕 (京大原子炉)、小田達郎、安部 豊(京大工)、川端祐司 (京大原子炉)
- P5) 鉄クロム合金の相変化に及ぼす中性子照射の影響
○笠田竜太、小西哲之 (京大エネ理工研)、佐藤紘一、徐虬 (京大原子炉)
- P6) 包接化合物を利用した親水性高分子と金属塩とのコンポジットの作製 [IV]
~「疑似溶媒」としての高分子
○川口昭夫 (京大原子炉)
- P7) 共生に関与するサンゴ由来レクチンの結晶構造
○喜田昭子 (京大原子炉)、神保 充 (北里大海洋生命)、酒井隆一 (北大院水産)、森本幸生 (京大原子炉) 武内良太、田中浩士、高橋孝志* (東工大院理工)、三木邦夫 (京大院理)、*現所属：横浜薬科大学
- P8) B-3 小型多目的中性子回折計の新設計画
○森 一広、吉野泰史、日野正裕、川端祐司、福永俊晴 (京大原子炉)、武藤 豪、佐藤節夫、平賀晴弘 (高エ研)、山口泰男 (東北大金研)、岩瀬謙二 (茨城大)、延壽寺啓吾、富平昌吾、古田幸三 (京大院工)
- P9) 中性子放射化分析法を用いたマントル捕獲岩の化学組成に関する研究
○布村優太 (京大院工)、関本 俊、大槻 勤 (京大原子炉)
- P10) 急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の Li イオン可動空間の予測
○富平昌吾 (京大院工) 森 一広、福永俊晴 (京大原子炉)、Joan Siewenie (ロシアラモス国立研)
- P11) 燃料デブリ中 FP の海水混合系における挙動研究
○竹野佑、佐々木隆之 (京大工)、桐島陽、佐藤修彰 (東北大多元研)
- P12) トリウム-フミン酸錯体の見かけの溶解度とゼータ電位
○松浦由佳、佐々木隆之、小林大志 (京大院工) 藤井俊行、山名 元、森山裕丈 (京大原子炉)
- P13) BNCT 治療計画システムから等線量画像を生成するソフトウェアの開発
○竹田尚弘 (京大院工)、櫻井良憲、田中浩基 (京大原子炉)

P28)中性子反射率法による親油性濃厚ポリマーブラシの構造解析

○花本直哉 (同大院理工)、荒木千尋、平山朋子、松岡 敬 (同大理工)、山下直輝 (同大院理工)、辻井敬亘 (京大化研)、小田達郎 (京大院工)、日野正裕 (京大原子炉)

P29)クラウンエーテルによる同位体分離

○碓 隆太、伊藤 彩 (大産大)、佐久間洋一 (東工大原子炉)、藤井俊行、福谷 哲、芝原雄司 (京大原子炉)

P30)ZrCuAl バルク金属ガラスの構造緩和に及ぼす電子線照射効果

○石井康嗣、石山大志、小野寺直利、岩瀬彰宏 (大阪府大工) 今野豊彦、横山嘉彦 (東北大金研)、佐藤紘一、徐虬 (京大原子炉) 堀史説 (大阪府大工)

P31) γ 線照射還元を用いた金属ナノ微粒子の合成

○永田光一郎、堀達朗、小林直暉、岩瀬彰宏 (大阪府大工)、坂本雅昭 (京大原子炉) 堀史説 (大阪府大工)

P32)TIMS を用いた福島県環境試料中の Sr 同位体比分析

○芝原雄司、窪田卓見、福谷哲、藤井俊行 (京大原子炉)、芳川雅子、柴田知之 (京大地熱)、太田朋子 (北大)、高宮幸一、奥村 良 (京大原子炉) 水野 哲 (福島県)、山名 元 (京大原子炉)

P33)TIMS による福島県下で採取した環境試料の U 同位体比組成

○芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、太田朋子 (北大)、高宮幸一、奥村 良 (京大原子炉)、水野 哲 (福島県) 山名 元 (京大原子炉)

P34)新規含ホウ素化合物の設計・合成とホウ素 NMR の試み

○青木伸 (東京理大薬、東京理大がん基盤科学技術研究セ)、田中智博 (東京理大薬)、荒木力太 (ブルカー・バイオスピン)、西浦由紀子、澤本泰宏 (東京理大薬)、久松洋介 (東京理大薬、東京理大がん基盤科学技術研究セ)、鈴木利宙 (東京理大がん基盤科学技術研究セ、東京理大生命医科学研)、堀江和峰 (東京理大生命医科学研)、西道隆臣 (理研脳科学総合研究セ)、小野公二、櫻井良憲、増永慎一郎、近藤夏子、福井真澄 (京大原子炉) 安部良 (東京理大がん基盤科学技術研究セ、東京理大生命医科学研)

P35)BNCT の免疫系への影響に関する基礎検討

○堀江和峰 (東理大総研)、鈴木利宙 (東理大生命)、月本光俊、森 夏樹、西野圭祐 (東理大薬)、櫻井良憲、増永慎一郎、近藤夏子、福井真澄、小野公二 (京大原子炉)、青木 伸 (東理大薬)、安部良(東理大総研、東理大生命)

1月31日(金) 10:00~15:30

新人講演

N3) 10:00~10:40 座長 福谷 哲

「子供を対象にした微量元素の接触暴露」

原子力基礎工学研究部門 (放射性廃棄物安全管理工学研究分野)

池上麻衣子

プロジェクト研究成果講演

PJ3) 10:40～11:20 座長 齊藤泰司
「中性子イメージングの高度利用」
粒子線基礎物性研究部門（中性子応用光学研究分野）
川端祐司

トピックス講演

T2) 11:20～12:00 座長 櫻井良憲
「ホウ素中性子捕捉療法のための加速器中性子源」
粒子線腫瘍学研究センター（中性子医療高度化研究部門）
田中浩基

————— (昼 食) 12:00～13:20 —————

トピックス講演

T3) 13:20～14:00 座長 三澤 毅
「KURAMA の開発と展開」
粒子線基礎物性研究部門（核ビーム物性学研究分野）
谷垣 実

トピックス講演

T4) 14:00～14:40 座長 高橋千太郎
「飯館村での放射能汚染調査と初期被曝量評価」
原子力基礎工学研究部門（放射性廃棄物安全管理工学研究分野）
今中哲二

プロジェクト研究成果講演

PJ4) 14:40～15:20 座長 森本幸生
「不安定原子核の理工学と物性応用研究」
粒子線基礎物性研究部門（核ビーム物性学研究分野）
大久保嘉高

閉会の挨拶（15:20～15:30） 所長 森山裕丈