

ISSN 1342 -0852
KURRI-KR - 200

京都大学原子炉実験所
「第 49 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 49th KURRI Scientific Meeting

開催日：平成 27 年 1 月 28、29 日
(January 28 & 29, 2015)

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ことが開催の趣旨です。第49回京都大学原子炉実験所学術講演会は、平成27年1月28日と29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)	新人講演	1件
3)	プロジェクト研究成果報告	6件
4)	特別講演（定年退職教員による）	2件
5)	ポスター講演	37件

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

平成27年1月

学術広報室講演会チーム 茶竹俊行、佐野忠史、八木貴宏、志賀大史、
芝原雄司、伊藤大介、仲川洋介、檜林正流、金山雅哉、
大野和臣、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 several results of joint usage and collaborative researches performed in the institute. The 49th KURRI Scientific Meeting will be held for two days on January 28 and 29 in 2015. The contents of the meeting are as follows (the numbers of the right column are those of the presentations):

1)	Topic lectures	4
2)	New comer lectures	1
3)	Presentations of the results of the project researches terminating this fiscal year	6
4)	Special lectures given by retiring faculty members	2
5)	Poster presentations	37

We hope that this proceedings book will contribute to keep records of and let the public know of research activities in the institute.

January, 2015

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

Toshiyuki Chatake, Tadafumi Sano, Takahiro Yagi, Hiroshi Shiga, Yuji
Shibahara, Daisuke Ito, Yousuke Nakagawa, Masaru Narabayashi, Masaya
Kanayama, Kazuomi Oono, Yuuichi Iijima, Yuusaku Hayashi

Support Office on Academic Information

Kaori Yokota

目 次

1) B2 実験孔を利用したユニークな中性子照射実験の創出	1
京大原子炉 高宮幸一	
2) 長寿命核廃棄物の中性子捕獲反応断面積に関する実験的研究	4
京大原子炉 堀順一	
3) 蛋白質分子内のプロトン・プロトン化の直接観察	7
京大原子炉、関学理工 ¹ 、茨城大応用理工 ² 、鳥取大医 ³ 、千葉科学大薬 ⁴ 、原子力機構 ⁵ 、 近大理工 ⁶ 森本幸生、山口宏 ¹ 、細川桂一 ¹ 、村上琢人 ¹ 、喜田昭子、海野昌喜 ² 、久留一郎 ³ 、茶竹俊行、 柳澤泰任 ⁴ 、藤原悟 ⁵ 、田中伊知朗 ² 、日高雄二 ⁶ 、島本茂 ⁶ 、藤原充俊 ⁶ 、中西健祥 ⁶	
4) 再発悪性脳腫瘍に対するほう素中性子捕捉療法 of 臨床研究	12
大阪医大がんセンター、大阪医大脳神経外科 ¹ 、京大原子炉 ² 宮武伸一、川端信司 ¹ 、平松亮 ¹ 、黒岩敏彦 ¹ 、鈴木実 ² 、小野公二 ²	
5) 局所腫瘍制御と転移抑制を同時に目指す治療法開発のためのがん微小環境解析とその応用	13
京大原子炉、岐阜薬科大薬 ¹ 、京大医学研 ² 、放医研 ³ 、広島国際大薬 ⁴ 、大阪市大工 ⁵ 、 徳島大ソシオテクノサイエンス ⁶ 、北大獣医学研 ⁷ 、国立がん研セ ⁸ 、筑波大医脳外 ⁹ 、 筑波大放腫 ¹⁰ 増永慎一郎、永澤秀子 ¹ 、原田浩 ² 、平山亮一 ³ 、笠岡敏 ⁴ 、長崎健 ⁵ 、宇都義浩 ⁶ 、 安井博宣 ⁷ 、益谷美都子 ⁸ 、中井啓 ⁹ 、松本孔貴 ¹⁰	
6) 原子力・BNCT・・・そして ー理 学・工 学・・・人間学ー	16
京大原子炉 古林徹	
7) 集光型中性子共鳴スピネコー装置と集光ミラー開発の現状	19
京大原子炉、京大工 ¹ 、高エネ機構 ² 、北大 ³ 、理研 ⁴ 日野正裕、小田達郎 ¹ 、吉永尚生、金山雅哉、杉山正明、川端祐司、遠藤仁 ² 、山田悟史 ² 、 武田晋 ³ 、古坂道弘 ³ 、細島拓也 ⁴ 、森田晋也 ⁴ 、郭江 ⁴ 、加藤純一 ⁴ 、山形豊 ⁴ 、瀬戸秀紀 ²	
8) 中性子共鳴スピネコー分光器のための光学系の数値シミュレーション	20
京大院工、京大原子炉 ¹ 小田達郎、日野正裕 ¹ 、川端祐司 ¹	
9) 中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置による計測評価	21
京大原子炉、理研 ¹ 吉永尚生、金山雅哉、細島拓也 ¹ 、森田晋也 ¹ 、山形豊 ¹ 、日野正裕	
10) X 線ラジオグラフィによる水平管群を横切る気液二相流の流路内ボイド率分布計測	22
神戸大院工、京大原子炉 ¹ 三上昂太、馬場実咲、村川英樹、杉本勝美、竹中信幸、伊藤大介 ¹ 、齊藤泰司 ¹	

11)	LC-MS を用いた皮膚蛋白質中におけるアスパラギン酸(Asp)残基の異性体分析	23
	京大院理、国際医療福祉大 ¹ 、京大原子炉 ² 鈴木結、坂上弘明 ¹ 、藤井紀子 ²	
12)	アスパラギン酸残基の異性化が引き起こす水晶体タンパク質凝集	24
	京大原子炉 高田匠、藤井紀子	
13)	ストロンチウム及びカルシウムの化学交換法における同位体分別研究	25
	大産大、東工大原子炉 ¹ 、京大原子炉 ² 裕隆太、佐久間洋一 ¹ 、伊藤彩、藤井俊行 ² 、福谷哲 ² 、芝原雄司 ²	
14)	シェール岩石中のヨウ素濃縮機構の解析によるスイートスポット探査手法の確立	26
	京大原子炉 関本俊	
15)	γ 線照射反応場での生成反応種制御による純銅ナノ粒子の合成	27
	大阪府大工、京大原子炉 ¹ 堀達朗、岩瀬彰宏、阪本雅昭 ¹ 、堀史説	
16)	中性子照射したタングステンにおける照射欠陥分布と水素同位体滞留挙動に関する研究	28
	静大理、静大院理 ¹ 、富山大水素研 ² 、東北大金研 ³ 、原子力機構 ⁴ 藤田啓恵、佐藤美咲 ¹ 、湯山健太 ¹ 、Xiao-Chun Li、波多野雄治 ² 、外山健 ³ 、太田雅之 ⁴ 、 落合謙太郎 ⁴ 、近田拓未 ¹ 、大矢恭久 ¹	
17)	重金属吸着に伴う界面活性剤のナノ構造変化の KUR-SANS を用いた観測と解析	29
	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	
18)	メカニカルアロイング法で作製した Li-Ge-P-S 系のイオン伝導空間解析	30
	京大院工、京大原子炉 ¹ 笠井拓矢、小野寺陽平 ¹ 、森一広 ¹ 、福永俊晴 ¹	
19)	中性子/X線回折による Na-P-S 系超イオン伝導体の構造研究	31
	京大原子炉、京大院工 ¹ 小野寺陽平、中島広志 ¹ 、森一広、福永俊晴	
20)	結晶解析のためのタンパク質の重水素化	32
	京大原子炉 喜田昭子、森本幸生	
21)	極低温下での陽子照射による銅の電気抵抗変化測定のための装置開発	33
	原子力機構、京大原子炉 ¹ 、高エネ研 ² 岩元洋介、義家敏正 ¹ 、吉田誠 ² 、中本建志 ² 、阪本雅昭 ¹ 、栗山靖敏 ¹ 、上杉智教 ¹ 、石禎浩 ¹ 、 徐虬 ¹ 、八島浩 ¹ 、高橋史明、森義治 ¹ 、荻津透 ²	
22)	液体鉛ビスマスの单相および気液二相流れの乱流計測	34
	京大院エネ、京大原子炉 ¹ 、INSS ² 有吉玄、伊藤大介 ¹ 、齊藤泰司 ¹ 、三島嘉一郎 ²	

23) 強制対流サブクール沸騰におよぼす伝熱面濡れ性の影響	35
京大院エネ、京大原子炉 ¹ 加藤真裕、伊藤大介 ¹ 、齊藤泰司 ¹	
24) 牛肝臓カタラーゼの重水調製結晶による構造解析	36
京大院理、京大原子炉 ¹ 上村拓也、喜田昭子 ¹ 、森本幸生 ¹	
25) U-Zr 系燃料デブリから実海水への核種溶出挙動	37
京大院工、東北大多元研 ¹ 佐々木隆之、竹野佑、桐島陽 ¹ 、佐藤修彰 ¹	
26) Li ₂ S-GeS ₂ 系超イオン伝導ガラスの構造と電気伝導特性	38
京大院工、京大原子炉 ¹ 古田幸三、森一広 ¹ 、小野寺陽平 ¹ 、福永俊晴 ¹	
27) Li ₂ S-P ₂ S ₅ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン伝導経路評価	39
京大院工、京大原子炉 ¹ 延壽寺啓悟、森一広 ¹ 、市田智晴、小野寺陽平 ¹ 、福永俊晴 ¹	
28) 4 価金属水酸化物および酸化物溶解度における温度影響	40
京大院工、京大原子炉 ¹ 小林大志、佐々木隆之、上原章寛 ¹ 、藤井俊行 ¹ 、山名元 ¹ 、森山裕丈 ¹	
29) 中性子共鳴濃度分析法における中性子輸送系の開発	41
原子力機構、京大原子炉 ¹ 北谷文人、小泉光生、土屋晴文、高峰潤、呉田昌俊、原田秀郎、瀬谷道夫、堀順一 ¹ 、 佐野忠史 ¹	
30) ²³⁵ U 熱中性子核分裂における即発ガンマ線スペクトルの測定	42
原子力機構、京大原子炉 ¹ 牧井宏之、西尾勝久、西中一朗、廣瀬健太郎、Riccardo Orlandi、James Smallcombe、 Romain Leguillon、関本俊 ¹ 、高宮幸一 ¹ 、大槻勤 ¹	
31) 新型の固体トリチウム増殖材からのトリチウムの放出挙動	43
秋田大、九大 ¹ 、京大原子炉 ² 、KIT ³ 宗像健三、中村彩乃、和田孝平、竹石敏治 ¹ 、藤井俊行 ² 、上原章寛 ² 、山名元 ² 、 Regina Knitter ³	
32) ラット水晶体タンパク質に対するγ線照射の影響	44
京大院理、京大原子炉 ¹ 、広島大 ² 金仁求、齊藤毅 ¹ 、藤井紀子 ¹ 、金本尚志 ²	
33) 環境試料中の放射性核種分析への同位体比分析法の適用性の検討	45
京大原子炉、京大地熱 ¹ 芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、高宮幸一、柴田知之 ¹ 、芳川雅子 ¹ 、山名元	
34) KUCA と FFAG 加速器を組合せた加速器駆動システムにおける遅発中性子実効割合の検討	46
京大院エネ科、京大原子炉 ¹ 山中正朗、三澤毅 ¹ 、卞哲浩 ¹ 、八木貴宏 ¹	

35) 土壌から植物へのセシウムの移行に土壌中の微生物が及ぼす影響	47
京大農、京大原子炉 ¹ 服部友紀、木野内忠稔 ¹ 、藤原慶子 ¹ 、福谷哲 ¹ 、高橋知之 ¹ 、高橋千太郎 ¹	
36) 中性子捕捉反応を利用した植物におけるホウ素の動態について	48
京大原子炉、京大院農 ¹ 、 木野内忠稔、田中浩基、小野公二、小林優 ¹	
37) 水耕栽培における Te と Cs の植物への移行と pH の影響	49
京大原子炉、京大院農 ¹ 藤原慶子、高橋知之、木野内忠稔、福谷哲、服部友紀 ¹ 、高橋千太郎	
38) 血液中の D-アミノ酸含有ペプチド探索	50
京大院理、京大原子炉 ¹ ハソンミン、藤井紀子 ¹	
39) B - 3 小型多目的中性子回折計の建設状況	51
京大原子炉、高エネ研 ¹ 、東北大金研 ² 、茨城大工 ³ 、京大院工 ⁴ 森一広、吉野泰史、川端祐司、福永俊晴、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 、古田幸三 ⁴ 、村田峻 ⁴ 、高橋佑理子 ⁴	
40) 放射性エアロゾル製造装置の開発	52
京大院工、京大原子炉 ¹ 、京大工 ² 田中徹、高宮幸一 ¹ 、糸洲慧視 ² 、新田真之介、関本俊 ¹ 、沖雄一 ¹ 、大槻勤 ¹	
41) 溶媒抽出を用いたマクロ量 Mo からの ^{99m} Tc の分離	53
阪大院理、阪大院医 ¹ 、京大原子炉 ² 林良彦、高橋成人、中井浩二、笠松良崇、池田隼人 ¹ 、堀次元気 ¹ 、渡部直史 ¹ 、金井泰和 ¹ 、 畑澤順 ¹ 、高宮幸一 ² 、篠原厚	
42) 加速器質量分析を用いた陽子誘起核反応における Be-10, Al-26 の生成断面積の測定	54
京大原子炉、京大防災研 ¹ 、東大タンデム加速器 ² 、高エネ研 ³ 、清水建設 ⁴ 、原子力機構 ⁵ 、 アトックス ⁶ 、フェルミラボ ⁷ 、阪大院理 ⁸ 、阪大核物理研究センター ⁹ 、Purdue 大 ¹⁰ 、 カリフォルニア大学バークレー校 ¹¹ 、理研 ¹² 奥村慎太郎、関本俊、八島浩、松四雄騎 ¹ 、松崎浩之 ² 、松村宏 ³ 、豊田晃弘 ³ 、大石晃嗣 ⁴ 、 松田規宏 ⁵ 、春日井好己 ⁵ 、坂本幸夫 ⁶ 、中島宏 ⁵ 、D. Boehnlein ⁷ 、R. Coleman ⁷ 、G. Lauten ⁷ 、 A. Leveling ⁷ 、N. Mokhov ⁷ 、E. Ramberg ⁷ 、A. Soha ⁷ 、K. Vaziri ⁷ 、二宮和彦 ⁸ 、嶋達志 ⁹ 、 高橋成人 ⁸ 、篠原厚 ⁸ 、M. W. Caffee ¹⁰ 、西泉邦彦 ¹¹ 、柴田誠一 ¹² 、大槻勤	
43) 中性子反射率法によるトライボロジー現象理解のための展開	55
同志社大理工、京大原子炉 ¹ 平山朋子、秋元翔太、藤森慎、山下直輝、松岡敬、日野正裕 ¹	
44) 関東地方に降下した福島第一原発由来の ¹³⁷ Cs の移行挙動	56
京大原子炉、北大院工 ¹ 、京大 ² 窪田卓見、太田朋子 ¹ 、馬原保典 ² 、五十嵐敏文 ¹	
45) 加速器施設の高線量場における放射性核種の挙動に関する研究	59
京大原子炉、藤田保衛大 ¹ 、高エネ研 ² 沖雄一、横山須美 ¹ 、別所光太郎 ²	

46) 気液二相流用高精度 4 センサ・プローブ計測法の開発	64
京大原子炉、原子力機構 ¹	
沈秀中、中村秀夫 ¹	
47) 中小型中性子源を用いた散乱分光法システムの開発	67
京大原子炉、京大院農 ¹ 、北大院工 ² 、茨城大工 ³	
杉山正明、大場洋次郎、佐藤信治、日野正裕、森一広、裏出玲子 ¹ 、大沼正人 ² 、岩瀬健二 ³	
48) 中性子スピネコー法によるタンパク質のドメイン運動の観察	70
京大原子炉、Forschungszentrum Jülich ¹ 、ILL ²	
井上倫太郎、R. Biehl ¹ 、M. Monkenbusch ¹ 、B. Farago ² 、D. Richter ¹	
49) 硼素中性子捕獲反応(BNCR)誘発粒子線の特性利用の新展開	73
京大原子炉、放医研 ¹ 、徳島大 ² 、大阪府大 ³	
木梨友子、高橋千太郎、小野公二、岡安隆一 ¹ 、久保田善久 ¹ 、堀均 ² 、宇都義浩 ² 、多田竜 ² 、森川利信 ³ 、切畑光統 ³ 、服部能英 ³ 、岩本千里 ³ 、谷本秀夫 ³ 、高井雄一郎 ³	
50) 放射性物質の性質と振る舞いについて	77
京大原子炉	
森山裕丈	

CONTENTS

1) Creation of unique neutron irradiation experiments using B-2 beam hole of KUR	1
Koichi Takamiya	
2) Experimental study on neutron capture cross section for long-lived nuclear waste	4
Jun-ichi Hori	
3) Structural studies on proton/protonation of the protein molecule	7
Yukio Morimoto	
4) Clinical study of BNCT for recurrent malignant brain tumors	12
Shin-Ichi Miyatake, Shinji Kawabata, Ryo Hiramatsu, Toshihiko Kuroiwa, Minoru Suzuki and Koji Ono	
5) Analyzing tumor microenvironment and exploiting its characteristics for controlling malignant solid tumors and distant metastatic potential	13
Shin-ichiro Masunaga, Hideko Nagasawa, Hiroshi Harada, Ryoichi Hirayama, Satoshi Kasaoka, Ken Nagasaki, Yoshihiro Uto, Hironobu Yasui, Mitsuko Masutani, Kei Nakai and Yoshitaka Matsumoto	
6) Atomic power · BNCT · · · · and then --- science · engineering · · · · and anthropology	16
Tooru Kobayashi	
7) Current status of development of focusing neutron resonance spin echo spectrometer and supermirrors ·	19
Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Hisao Yoshinaga, Masaya Kanayama, Masaaki Sugiyama, Yuji Kawabata, Hitoshi Endo, Norifumi Yama-da, Shin Takeda, Michihiro Furusaka, Takuya Hosobata, Shin-ya Morita, Jin Guo, Junichi Kato, Yutaka Yamagata and Hideki Seto	
8) Numerical simulation of neutron optics for neutron resonance spin echo spectrometers	20
Tatsuro Oda, Masahiro Hino and Yuji Kawabata	
9) First evaluation of CNC machining instrument for fabrication of neutron optical elements	21
Hisao Yoshinaga, Masaya Kanayama, Takuya Hosobata, Shin-ya Morita, Yutaka Yamagata and Masahiro Hino	
10) Measurement of void fraction distribution in two-phase flow across a horizontal tube bundle by using X-ray radiography	22
Kota Mikami, Misaki Baba, Hideki Murakawa, Katsumi Sugimoto, Nobuyuki Takenaka, Daisuke Ito and Yasushi Saito	
11) Analysis of aspartyl isomers in skin proteins by LC-MS	23
Yui Suzuki, Hiroaki Sakaue and Noriko Fujii	
12) Asp isomerizations caused lens protein insolubilization	24
Takumi Takata and Noriko Fujii	
13) Study of isotope separation of strontium and calcium via chemical exchange reaction	25
Ryuta Hazama, Yoichi Sakuma, Aya Ito, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani and Yuji Shibahara	
14) Radiochemical neutron activation analysis for halogens (Cl, Br and I) in shale rock samples	26
Shun Sekimoto	
15) Synthesis of pure copper nanoparticles by controlling generated reactive species under γ -ray irradiation reaction field	27
Tatsuro Hori, Akihiro Iwase, Fuminobu Hori and Masaaki Sakamoto	

16) Study of irradiation defect distribution and deuterium retention behavior for neutron-irradiated tungsten	28
Hiroe Fujita, Misaki Sato, Kenta Yuyama, Xiao-Chun Li, Yuji Hatano, Takeshi Toyama, Masayuki Ota, Kentaro Ochiai, Takumi Chikada and Yasuhisa Oya	
17) KUR-SANS observations and analyses of surfactants' nano-structural change by capturing heavy metal	29
Kazuhiro Hara, Tomohiro Miyazaki, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka and Hirotaka Okabe	
18) Ionic conduction pathway of Li-Ge-P-S system prepared by mechanical alloying	30
Takuya Kasai, Yohei Onodera, Kazuhiro Mori and Toshiharu Fukunaga	
19) Structural study of Na-P-S superionic conductors by neutron/X-ray diffraction	31
Yohei Onodera, Hiroshi Nakashima, Kazuhiro Mori and Toshiharu Fukunaga	
20) Protein deuteration for crystallographic analysis	32
Akiko Kita and Yukio Morimoto	
21) Development of the device for electrical resistivity measurements for proton irradiation under cryogenic condition	33
Yosuke Iwamoto, Toshimasa Yoshiie, Makoto Yoshida, Tatsushi Nakamoto, Masaaki Sakamoto, Yasutoshi Kuriyama, Tomonori Uesugi, Yoshihiro Ishi, Qiu Xu, Hiroshi Yashima, Fumiaki Takahashi, Yoshiharu Mori and Toru Ogitsu	
22) Measurements of turbulence in lead-bismuth single-phase and gas-liquid two-phase flows	34
Gen Ariyoshi, Daisuke Ito, Yasushi Saito and Kaichiro Mishima	
23) Effect of surface wettability on forced convection subcooled boiling	35
Masahiro Kato, Daisuke Ito and Yasushi Saito	
24) Three-dimensional structural studies on deuterated catalase from bovine liver	36
Takuya Uemura, Akiko Kita and Yukio Morimoto	
25) Study on behavior of radionuclides leached from U/Zr oxide simulated fuel debris into fresh seawater	37
Takayuki Sasaki, Yu Takeno, Akira Kirishima and Nobuaki Sato	
26) Local structures and electrical conduction properties of lithium ion conductors: Li ₂ S–GeS ₂ glasses ..	38
Kozo Furuta, Kazuhiro Mori, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga	
27) Conduction pathways of lithium ions in Li ₂ S-P ₂ S ₅ superionic conducting glasses	39
Keigo Enjuji, Kazuhiro Mori, Tomoharu Ichida, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga	
28) Temperature effect on the solubility of tetravalent hydroxide and oxide	40
Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama	
29) Development of a neutron transport system for neutron resonance densitometry	41
Fumito Kitatani, Mitsuo Koizumi, Harufumi Tsuchiya, Jun Takamine, Masatoshi Kureta, Hideo Harada, Michio Seya, Jun-ichi Hori and Tadafumi Sano	
30) Measurement of prompt γ -ray spectrum for thermal neutron induced fission of ²³⁵ U	42
Hiroyuki Makii, Katsuhisa Nishio, Ichiro Nishinaka, Kentaro Hirose, Riccardo Orlandi, James Smallcombe, Romain Leguillon, Shun Sekimoto, Kouichi Takamiya and Tsutomu Ohtsuki	
31) Tritium release from new types of ceramic breeder materials	43
Kenzo Munakata, Ayano Nakamura, Kohei Wada, Toshiharu Takeishi, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Hajimu Yamana and Regina Knitter	

32) Oxidation of amino acid residues of γ -crystallin induced by ionizing radiation	44
Ingu Kim, Takeshi Saito, Noriko Fujii and Takashi Kanamoto	
33) Applicability of isotopic ratio measurement for analysis of radionuclide in environmental samples from fukushima	45
Yuji Shibahara, Takumi Kubota, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani, Koichi Takamiya, Tomoyki Shibata, Masako Yoshikawa and Hajimu Yamana	
34) Study on the effective delayed neutron fraction in accelerator-driven system at the Kyoto University critical assembly coupled with the fixed-field alternating gradient accelerator	46
Masao Yamanaka, Tsuyoshi Misawa, Cheolho Pyeon and Takahiro Yagi	
35) The effect of soil microbes on the transfer cesium from soil to plant	47
Yuki Hattori, Tadatoshi Kinouchi, Keiko Fujiwara, Satoshi Fukutani, Tomoyuki Takahashi and Sentaro Takahashi	
36) Boron dynamics in plant using neutron capture radiography	48
Tadatoshi Kinouchi, Hiroki Tanaka, Koji Ono and Masaru Kobayashi	
37) Effect of pH on the uptake and retention of tellurium and cesium in radish (<i>raphanus sativus var. sativus</i>) cultured under hydro-ponic condition	49
Keiko Fujiwara, Tomoyuki Takahashi, Tadatoshi Kinouchi, Satoshi Fukutani, Yuki Hattori and Sentaro Takahashi	
38) Search of the D-amino acids included peptide in human blood	50
Seongmin Ha and Noriko Fujii	
39) Current states of the compact multipurpose neutron diffractometer on the B-3 beam port	51
Kazuhiro Mori, Hirofumi Yoshino, Yuji Kawabata, Toshiharu Fukunaga, Setsuo Sato, Haruhiro Hiraka, Yasuo Yamaguchi, Kenji Iwase, Keigo Enjuji, Kozo Furuta, Shun Murata and Yuriko Takahashi	
40) Development of radioactive-aerosol-production apparatus	52
Toru Tanaka, Koichi Takamiya, Satoshi Itosu, Shinnosuke Nitta, Shun Sekimoto, Yuichi Oki and Tsutomu Ohtsuki	
41) Preparation of ^{99m}Tc from macro amounts of Mo using liquid-liquid extraction	53
Yoshihiko Hayashi, Naruto Takahashi, Kozi Nakai, Yoshitaka Kasamatsu, Hayato Ikeda, Genki Horitsugi, Tadashi Watabe, Yasukazu Kanai, Jun Hatazawa, Koichi Takamiya and Atsushi Shinohara	
42) Measurements of ^{10}Be and ^{26}Al production cross sections with 120 GeV, 400 MeV protons by accelerator mass spectrometry	54
Shintaro Okumura, Shun Sekimoto, Hiroshi Yashima, Yuki Matsushi, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Matsumura, Akihisa Toyoda, Koji Oishi, Norihiro Matsuda, Yoshimi Kasugai, Yukio Sakamoto, Hiroshi Nakashima, David Boehnlein, Rick Coleman, Gary Lauten, Anthony Leveling, Nikolai Mokhov, Eric Ramberg, Aria Soha, Kamran Vaziri, Kazuhiko Ninomiya, Tatsushi Shima, Naruto Takahashi, Atsushi Shinohara, Marc. W. Caffee, Kunihiko Nishiizumi, Seiichi Shibata and Tsutomu Ohtsuki	
43) Recent approach for understanding of tribological phenomena by neutron reflectometry	55
Tomoko Hirayama, Shota Akimoto, Makoto Fujimori, Naoki Yamashita, Takashi Matsuoka and Masahiro Hino	
44) Migration of ^{137}Cs from fukushima daiichi nuclear power plant in kanto loam soil	56
Takumi Kubota, Tomoko Ohta, Yasunori Mahara and Toshifumi Igarashi	

45) Behavior of radionuclides in intense radiation fields in accelerator facilities	59
Yuichi Oki, Sumi Yokoyama and Kotaro Bessho	
46) Development of four-sensor probe method for gas-liquid two-phase flow measurement	64
Xzhong Shen and Hideo Nakamura	
47) Development and feasibility study with small-angle neutron scattering by small or middle size neutron source	67
Masaaki Sugiyama, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masahiro Hino, Kazuhiro Mori, Reiko Urade, Masato Ohnuma and Kenji Iwase	
48) Domain motion of protein as studied by neutron spin echo	70
Rintaro Inoue, Ralf Biehl, Michael Monkenbusch, Bela Farago and Dieter Rcihter	
49) The new paradigms of the usage of the boron neutron capture reaction	73
Yuko Kinashi, Sentaro Takahashi, Koji Ono, Ryuichi Okayasu, Yoshihisa Kubota, Hitoshi Hori, Yoshihiro Uto, Ryu Tada, Toshinobu Morikawa, Mitsunori Kirihata, Yoshihide Hattori, Chisato Iwamoto, Hideo Tanimoto and Yuichiro Takai	
50) On the properties and behaviors of radioactive materials	77
Hirotake Moriyama	

(PJ1) B-2 照射孔を利用したユニークな中性子照射実験の創出

(京大原子炉) ○高宮幸一

1. はじめに

2012年に京都大学研究用原子炉(KUR)に導入されたB-2実験孔照射装置は、KURに設置されている圧気輸送管照射設備、水圧輸送管照射設備、傾斜照射孔といった既存の中性子照射設備では照射することができない、大きな試料、溶液試料などへの広いダイナミックレンジでの中性子の照射や、中性子を照射しながらのリアルタイムでの測定を可能にすることを目的として設置された。本プロジェクト研究では、放射化学、基礎化学、生物学、医学、物理学、環境科学といった多様な分野の研究者により、B-2実験孔照射装置を用いたユニークな中性子照射実験を創出することを目的として研究を行った。

プロジェクト研究期間の初年度は、それぞれの照射実験を行うための実験手法を検討し、必要な基礎データの取得を行った。2年目以降は、それらの基礎データをもとに照射実験を行い、各実験手法の有効性の検証を行うことを計画していたが、プロジェクト研究期間の2-3年目にかけて十分なマシンタイムを確保することができなかつたため、最終的な照射実験を完了するには至らなかつた。しかし、それぞれの基礎実験により今後本装置を用いて新たな中性子照射実験を行うための有用な結果が得られたので報告する。

2. B-2 実験孔照射装置の概要

B-2実験孔照射装置の全体図をFig. 1に示す。B-2実験孔はKURの生体遮へいの床上約90cmの位置に、炉心に向けて水平に貫通している実験孔である。実験孔内は炉心に近い側で狭くなっており、内径が15cmとなっている。このような構造の実験孔において、炉心からの中性子線やガンマ線の装置外部への漏洩

を抑制しつつ照射試料の出し入れをするために、試料の取り付け位置から照射位置までの運搬経路はクランク状となっている。

B-2実験孔内への試料の運搬にはポリエチレン製の試料輸送台を用いる。試料輸送台に設置できる試料の大きさは、最大で60mm×60mm×300mmとなっており、最大10kgまでの試料を照射位置まで運搬可能である。輸送台の底面には6個のPEEK製のコマが設置されており、クランク状に設置されているレールとコマが噛み合っており装置内を移動する。B-2実験孔内での輸送台の停止位置(照射位置)は、炉心に最も近い場所から約3.7mの間で任意に設定することができる。照射位置によって中性子線束が変化するため、実験に適した中性子照射を行うことができる。また、試料輸送台と測定室をチューブや信号線で接続することにより、試料を循環させながら中性子を照射したり、試料に中性子を照射しながらその物性の変化をリアルタイムに測定したりすることもできる。

3. 実験と結果

3-1. 照射特性評価

B-2実験孔照射装置での中性子照射条件を明確にするために、実験孔内における中性子線束およびスペクトルの測定を行った。まず、金線を用いた放射化学法を用いて、B-2実験孔内の最も炉心に近い位置から300cmまで50cmごとの照射位置において熱中性子線束の測定を行った。その結果、 $10^8 \sim 10^{12}$ n/cm²/sの広いレンジの熱中性子線束での中性子照射が可能であることがわかった。次に、照射される中性子スペクトルの評価を行うために、カドミウムで被覆した金線の照射実験も行い、各照射位置での金

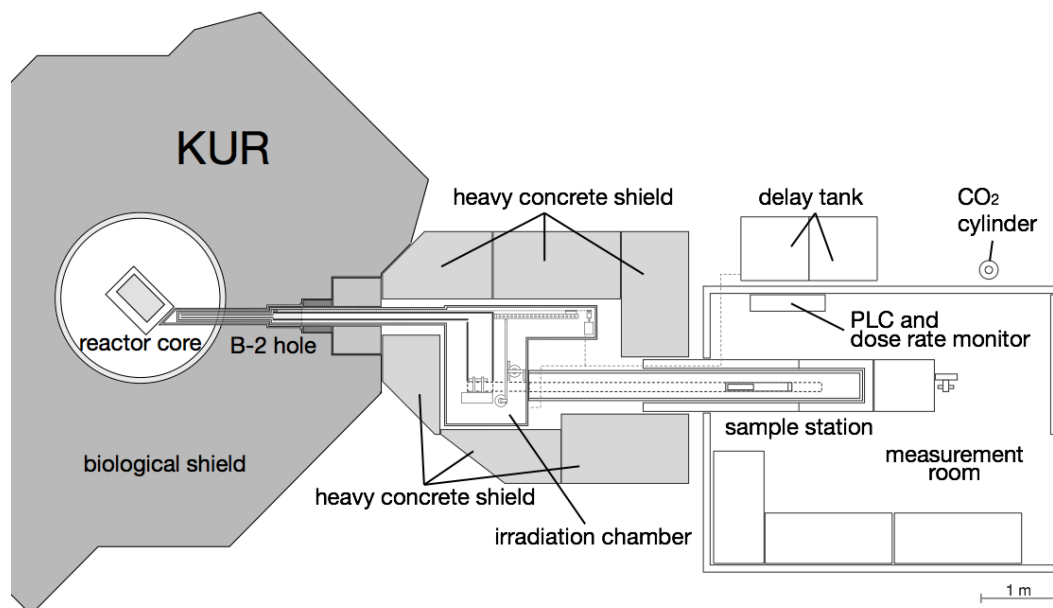


Fig 1. Overview of B-2 hole irradiation apparatus.

のカドミウム比の測定も行った¹⁾。さらに、中性子線束分布を測定するために PET フィルムを照射し、イメージングプレートを用いてフィルム中に生成した放射能の分布を測定した²⁾。その結果、実験孔内の各照射位置における試料輸送台内部での中性子線束の垂直分布はほぼ均一であることがわかった。

また、本照射装置では大きな試料を運搬できることを利用して、試料輸送台にポリエチレン製の減速材を設置し、その中に照射試料を設置することにより、減速させた中性子を照射する環境の構築を試みた。この結果、5 cm × 5 cm × 20 cm のポリエチレン製の減速材を用いることで、100 cm の照射位置におけるカドミウム比を 10 から 20 まで変化させ得ることが明らかとなった。このことは、スペクトルの異なる中性子による照射が一度の照射実験で可能であることを示しており、照射条件の再現性が重要となる核データ測定などにおいて非常に有用な照射手法となることを示している。また、PHITS³⁾を用いて実験孔内の中性子輸送計算を行い、この照射方法のより定量的な検討も行った⁴⁾。

3-2. 大量試料・液体試料の照射実験

本照射装置を用いることで、圧気輸送管照射設備 (Pn) では照射することができない大きな試料や液体試料の照射を行うことができる。そこで、通常は Pn において数 mg ~ 数 g の固体試料を用いて行う中性子放射化分析を、数十 g の固体試料および液体試料に対して行うことを試みた。

中性子放射化分析ではわずかな試料であっても高感度で定量できることがひとつの特徴である。しかし、環境試料のように不均一な試料を分析する際に、照射に供する試料が全体のごくわずかな一部である場合においては、照射試料が試料全体の元素組成を代表しているかが問題となる。そこで、十分な量の試料を用いて分析を行うことで、代表性を保證することができる考えた。実験では 1.0, 10, 40 g の石英砂をポリエチレン容器に封入したものを B-2 実験孔照射装置で 2 分間照射し、Pn-2 においても 138 mg の同試料を 30 分照射した後に、それぞれ Ge 半導体検出器を用いてガンマ線分光分析を行い、得られるガンマ線スペクトルの比較を行い考察した⁵⁾。

一般的な化学実験において溶液中に微量に存在する元素を非破壊分析によって定量する場合には、イオン交換法や沈殿法によって目的元素を回収し、蒸発乾固を行うことで分析試料として調製する必要がある。しかし、B-2 実験孔照射装置を用いれば、分析を行うための試料調製を行うことなく、溶液に含まれる元素に対して直接中性子放射化分析による定量が可能となる。しかし、中性子は水素を大量に含む水溶液もしくは有機溶媒中で散乱、減速されるため、定量的に放射化分析を行うためには試料中の中性子の散乱による減衰などを考慮する必要がある。そこで、溶液試料の中性子放射化分析を行うための基礎実験として、水を封入したポリエチレン容器を試料輸送台上に 6 個 (2×3) 設置し、それぞれの

容器の周囲に金箔を配置して照射を行うことで、試料中での中性子の減衰の効果を評価した。この結果、炉心から 150 cm の位置での照射においては、最も炉心に近い試料容器の上流側に比べ、最も炉心に遠い容器の下流側では中性子線量が約 1/10 に減衰することがわかった⁶⁾。また、容器の周囲に金線を環状に配置することで、より詳細に中性子の分布を得ることが可能となり、液体試料中に存在する微量元素の定量を行う際の中性子モニターとして有効であることがわかった。

3-3. オンライン照射実験

溶液や気体状の試料を循環させながら中性子を照射したり、試料に中性子を照射しながら物性の変化をリアルタイムに観測したりといった、B-2 実験孔照射装置を用いたオンライン実験の有効性についての検証を行った。

ひとつは短寿命の放射性核種を生成する元素を含んだ溶液を循環させながら中性子を行い、その半減期の測定を行う Fig. 2 のような照射装置⁷⁾を想定し、試料を循環させるためのチューブや溶液を効率的に照射するための照射セルの材質の検討を行った。試料を循環させるためのチューブの材質は試料輸送装置の運搬経路の構造を考慮して柔軟な PFA を選択し、照射セルには PTFE、ETFE、PEEK を選択して中性子照射に対する耐性試験を行った。PFA については Pn-2 による中性子照射後、引張試験機を用いて劣化の程度を測定し、PTFE、ETFE、PEEK については同様に Pn-2 による中性子照射後に折り曲げ試験を行った。その結果、PFA は溶液の輸送チューブとして適していることがわかり⁸⁾、照射セルの材質には PTFE は不適であり ETFE と PEEK が適していることがわかった⁷⁾。今後、これらの材質の照射装置を作成し、純水を用いた循環照射試験を行い、安全性を確認した後に目的元素を用いた実験を行う予定である。

もうひとつは中性子を照射しながら試料の物性変化を観察する実験として、永久磁石に中性子を照射しながら磁力の変化を観測する実験を試みた。B-2 実験孔内において試料輸送台に固定された永久磁石に中性子照射を行い、試料輸送台と測定室内の測定器を信号線で接続し、Vibration wire 法によって磁力

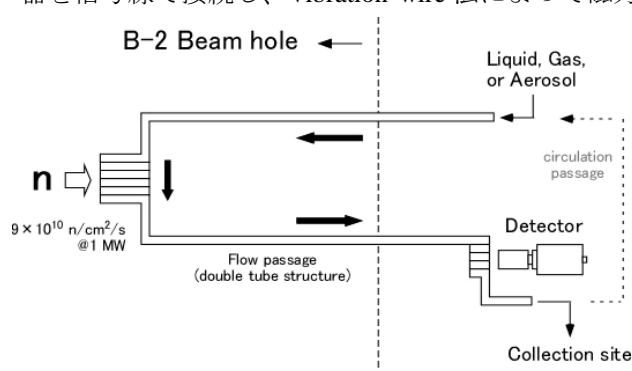


Fig. 2 Schematic diagram of on-line irradiation apparatus at B-2 hole.

の変化を観測した。その結果、わずかではあるが磁力が減衰していく様子をリアルタイムで観測することに成功した。

3-4. 生物試料の照射実験

B-2 実験孔照射装置の生物学への適用のひとつとして、細胞内に取り込まれたホウ素の分布をアルファオトラジオグラフィによって測定する試みを行った。まず、高速中性子成分が Pn と比べて少ない $TC-Pn$ を用いた照射実験によってその有効性を確認し⁹⁾、この手法をより大きな試料にも適用するために、本装置を用いた際の照射条件について検討した。その結果、炉心に最も近い照射位置において中性子減速材を用いることで $TC-Pn$ と同様に細胞内のホウ素分布の測定が可能であることがわかった。¹⁰⁾

4. まとめ

本プロジェクト研究では上記の研究以外にも、医学への応用として、生きたままの生物に対して中性子照射を行うための環境構築を試みる研究、基礎化学への応用として、溶液中に存在する金属ナノ粒子に中性子照射を行い物性の変化を調べる研究、生物学への応用として、植物組織におけるホウ素の *in situ* 可視化法の開発、放射化学および核データ測定への応用として、銅の高速中性子誘起核反応の励起関数の測定実験なども計画していたが、いずれも十分なマシンタイムを確保することができなかつたため実施することができなかつた。しかし、本プロジェクト研究で得られた成果をもとに、これらの研究を実施する際に必要な多くの基礎データが得られた。今後は本プロジェクト研究で実施もしくは計画してい

た研究テーマのみならず、多くの研究分野において **B-2 実験孔照射装置の特徴を活かした研究を実施できるように、さらなる基礎データの蓄積や装置の改良を行っていく予定である。**

謝辞

本プロジェクト研究を進めるにあたっては、**B-2 実験孔照射装置の導入、運用、保守において、実験設備管理部および研究炉部をはじめとする多くのみなさんのご協力をいただいた。**本装置およびプロジェクト研究に関わっていただいたすべての皆様に感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] K. Takamiya et al., KURRI Progress Report 2012, PR10-1 (2013).
- [2] K. Takamiya, et al, Proc. Radiochim. Act. **1** (2011) 63-66.
- [3] K. Takamiya et al., KURRI Progress Report 2013, PR10-1 (2014).
- [4] T. Sato et al. J. Nucl. Sci. Technol., **50**, 913 (2013).
- [5] S. Fukutani et al., KURRI Progress Report 2012, PR10-4 (2013).
- [6] T. Fujii et al., KURRI Progress Report 2013, PR10-4 (2014).
- [7] H. Kikunaga et al., KURRI Progress Report 2013, PR10-3(2014).
- [8] H. Kikunaga et al., KURRI Progress Report 2012, PR10-3 (2013).
- [9] H. Tanaka et al., KURRI Progress Report 2012, PR10-2 (2013).
- [10] H. Tanaka et al., KURRI Progress Report 2013, PR10-2 (2014).

(T1) 長寿命核廃棄物の中性子捕獲反応断面積に関する実験的研究

(京大原子炉) ○堀 順一

1. はじめに

核分裂炉で生成される長寿命核廃棄物の処理・処分については、他の放射性核種と共にガラス固化し地中埋設することが今日の我が国の国策となっている。しかし、長寿命核廃棄物を分離・抽出して安定核種に核変換処理できれば、環境負荷を低減することが期待できるため、加速器駆動未臨界炉や高速炉を用いた核変換処理システムが世界中で提案・研究されている。核変換処理の対象として考えなければいけない長寿命核種としては、核分裂収率が大きく毒性の高いマイナーアクチニド核種 (MA : Np-237, Am-241, Am-243, Cm-244, Cm-246 等) 及び長寿命核分裂生成物 (LLFP : Se-79, Zr-93, Tc-99, Pd-107, Sn-126, I-129, Cs-135 等) が挙げられる[1]。核変換処理では、MA 核種の核分裂反応、中性子捕獲反応、LLFP 核種の中性子捕獲反応が重要な核反応である。核変換処理シナリオの成立性を評価するためには、これらの核種の精度の良い中性子核データが必須である。また、現在考えられている同位体分離を行わない核変換処理システムでは、核分裂炉で生成される LLFP の安定同位体もまた LLFP に同伴して処理システムに装荷されることにより処理システム特性に影響を与えるため、これら安定同位体の核データもまた重要である。

しかしながら、MA 核種及び LLFP 核種の中性子核データ (特に中性子捕獲断面積データ) の測定は極めて少なく、その精度も十分ではないのが現状である[2]。このような現状の主な理由は、高純度且つ適量の密封サンプルの入手が困難であること、サンプル自身が強い放射能を持っているため即発ガンマ線測定におけるバックグラウンドが大きくなり、中性子捕獲断面積の測定が難しいことが挙げられる。

そこで、これらの問題を解決するために、東京工業大学、北海道大学、日本原子力研究開発機構等の他機関と共同で「MA 及び LLFP の中性子捕獲断面積測定に関する系統的な研究」に関連した大型研究プロジェクトが継続的に実施されている。一連の研究プロジェクトでは、高純度な RI サンプルの整備、高エネルギー分解能を有する高効率ガンマ線検出器の開発、データ収集系の高度化、大強度パルス中性子源ビームラインの開発が行われた。RI サンプルの整備は京大炉が中心となって、アメリカ、ロシア、オランダの研究機関から主要な MA、LLFP 核種サンプルを入手し、その同位体組成について詳細な分析が行われた。検出器開発は日本原子力研究開発機構が中心となって行われ、多数の Ge 結晶から成る全立体角 Ge スペクトロメータ及びデータ収集系が整備された[3, 4]。中性子源開発は北海道大学、日本原子力研

究開発機構、東京工業大学の研究グループが、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に核データ測定用の中性子ビームラインを整備し、世界最高水準のパルス中性子束を有する中性子核反応測定装置 (ANNRI) を利用可能にした[5, 6]。このように核データの測定環境は最近の 10 年間で飛躍的な進歩を遂げている。本講演会では、共同研究の推進において著者が実験・解析に主体的に取り組んだ核種の研究成果の一部を紹介する。

2. 京大炉ライナックを用いた実験

平成 14~18 年度にかけて実施された文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「高度放射線測定技術による革新炉用原子核データに関する研究開発」(研究代表者: 東京工業大学 井頭政之教授) では、全立体角 Ge スペクトロメータが開発された。本検出器は京大炉ライナックに設置され、Np-237, Am-241, Am-243 の中性子捕獲断面積の測定が行われた。MA 核種の一つである Am-243 測定の結果[7]の一例を図 1 に示す。本実験に用いた Am-243 サンプルはロシア原子炉研究所から入手した密封 RI であり、その公称放射能は 950MBq である。Am-243 の中性子捕獲断面積を 0.01~400eV の範囲で求めた。実験で得られた相対断面積は評価済核データライブラリー JENDL-3.3[8]の熱中性子捕獲断面積値に対して規格化した。本実験からは共鳴積分値と熱中性子捕獲断面積の比率を求めることができた。

平成 17~21 年度にかけて実施された文部科学省原子力システム研究開発事業「高強度パルス中性子源を用いた革新的原子炉用核データの研究開発」(研究代表者: 北海道大学 鬼柳善明教授) では、J-PARC 実験の補完データを取得することを目的として、京大炉ライナックを用いて Pd 同位体 (Pd-105, 106, 108) 等の安定核種の中性子捕獲断面積測定を行った。Pd-105 測定の結果の一例を図 2 に示す。本研究ではガンマ線検出器として 12 台の BGO 結晶から成る全吸収型 BGO 検出器[9]を用いた。光中性子源からのガンマフラッシュの影響をデジタル波形処理によって補正することにより、測定可能なエネルギー上限値を 40keV まで拡張することができた。得られた中性子捕獲断面積に対して SAMMY コード[10]を用いたフィッティングを行い、共鳴パラメータを導出した。

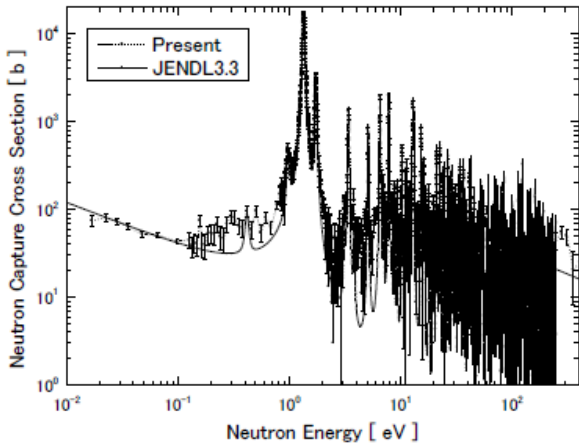


図1 京大炉ライナックで取得した ^{243}Am の中性子捕獲断面積^[7]

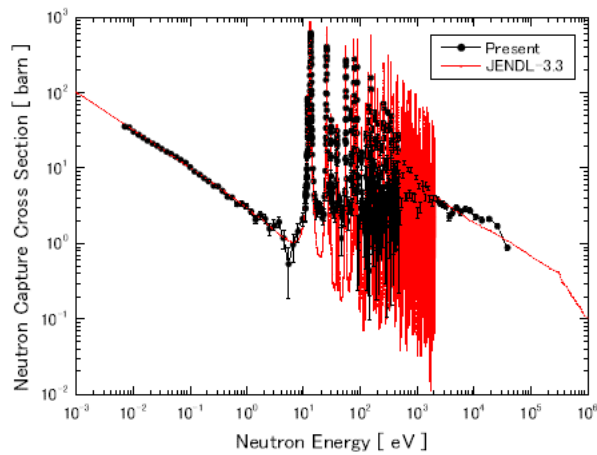


図2 京大炉ライナックで取得した ^{105}Pd の中性子捕獲断面積

3. J-PARC を用いた実験

平成 17~21 年度にかけて実施された文部科学省原子力システム研究開発事業「高強度パルス中性子源を用いた革新的原子炉用核データの研究開発」(研究代表者: 北海道大学 鬼柳善明教授) では、J-PARC の MLF 棟に設置された ANNRI の全立体角 Ge スペクトロメータを用いて、LLFP 核種の Zr-93 の中性子捕獲断面積測定を行った。本実験で用いた Zr-93 サンプルは、米国オークリッジ国立研究所から入手した密封 RI である。京大炉の藤井俊行氏、福谷哲氏が表面電離型質量分析装置 (TIMS) を用いて同位体分析を行ったところ、Zr-93 の同位体純度は 18.9% であり、Zr-91, Zr-96 等の安定同位体不純物を多く含むことが分かった。これらの不純物が断面積測定に及ぼす影響を取り除くために、中性子捕獲断面積導出のために基底遷移法を適用した。基底遷移法とは中性子捕獲ガンマ線遷移のうち基底準位へ遷移するガンマ線遷移 (基底遷移) の事象を抽出することにより捕獲反応収率を求める方法である。本手法を適用する

ことによって、対象核種の中性子捕獲事象を選択的に抽出し、捕獲事象の絶対収率を決定することができる。残留核 Zr-94 の励起状態の大部分は、919keV の第一励起準位を経てガンマ線崩壊をするため、本手法は断面積の導出に有効であった。Zr-93 測定の結果の一例^[11]を図 3 に示す。Zr-93 に関する過去の測定値は、熱領域では Pomerance によるパイルオシレータ法による測定^[12]と中村らによる原子炉での即発ガンマ線法による測定^[13]の 2 件しかなく、それらのデータ間には大きな差異があった。最新の評価済核データライブラリーの JENDL-4.0^[14]では Pomerance のデータを再現するように評価されていたが、本研究では中村らの実験値を支持する結果を得た。熱外~keV 領域では Macklin の測定^[15]が唯一の実験データであったが、今回の測定では熱~keV 領域の中性子捕獲断面積の絶対値を得ることができ、14eV 近傍に未報告の共鳴が存在することが分かった。また、110eV の s 波共鳴と 225eV の p 波共鳴からの中性子捕獲ガンマ線スペクトルを世界で初めて測定し、225eV 共鳴のスピンのミスアサインされている可能性についても示唆する結果を得た^[16]。Zr 安定同位体の Zr-91、Zr-96 の共鳴からの中性子捕獲ガンマ線スペクトルの測定を行った。Zr-96 の測定から、残留核の Zr-97 に未報告のエネルギー準位が存在することを示唆する結果を得た^[17]。

平成 22~26 年度にかけて実施された科研費基盤 (S) 「長寿命核廃棄物の核変換処理技術開発のための中性子捕獲反応断面積の系統的研究」(研究代表者: 東京工業大学 井頭政之教授) では、Se 安定同位体 (Se-74, 76, 77, 78) の中性子捕獲ガンマ線スペクトル及び中性子捕獲断面積の測定を行った。Se-74 の測定では 99% 以上に同位体濃縮された 0.25mg と 89mg の二種類の重量のサンプルを用いた。

結果の一例として、Se-74 の 27eV 共鳴からの正味の中性子捕獲ガンマ線波高スペクトルを図 4 に示す。Se-74 の中性子捕獲ガンマ線スペクトルにおいては、287keV の基底遷移ガンマ線の強度が非常に大きいことが分かった。図 5 には厚さの異なる Se-74 サンプルに対する TOF スペクトルを示す。厚いサンプルの測定では未報告の 4 つの共鳴を 6eV, 123eV, 436eV, 640eV に観測した。Se-74 の中性子捕獲反応を特徴づける 287keV のガンマ線ピークに対する正味の TOF スペクトルを求めることによって、これらの 4 つの共鳴が Se-74 起因のものであることを確認した^[18]。

4. まとめ

核変換処理の成立性評価に重要な長寿命核廃棄物核種の中性子捕獲断面積の系統的研究を継続的に実施してきた。高効率・高分解能を有するガンマ線

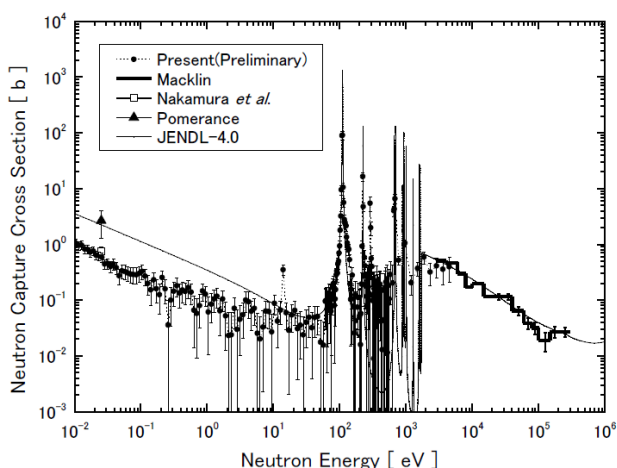


図3 J-PARCで取得した⁹³Zrの中性子捕獲断面積^[11]

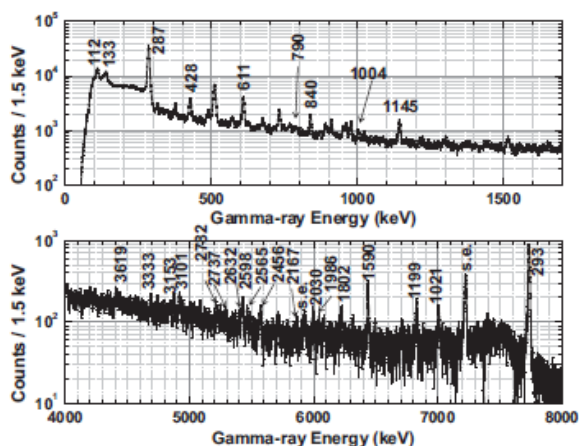


図4 J-PARCで取得した⁷⁴Seの27eV共鳴からの正味の中性子捕獲ガンマ線波高スペクトル^[18]
 図中には基底遷移の始状態又は一次遷移の終状態のエネルギー値を示す。

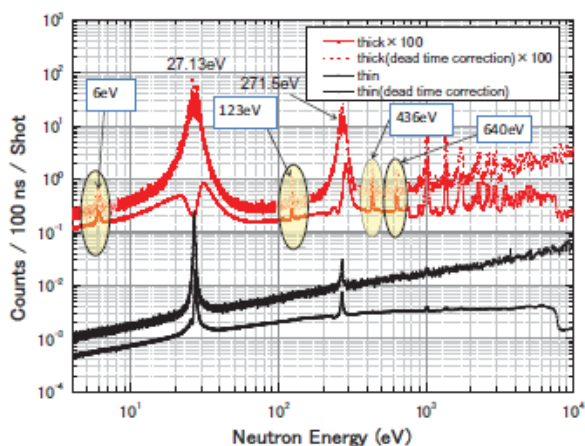


図5 J-PARCで取得した⁷⁴SeのTOFスペクトル^[18]

検出器システムの開発、大強度パルス中性子源ビームラインの開発により、核データ測定を取り巻く実験環境は最近の10年間で飛躍的に進歩した。

そのような状況の中で、京大炉ライナック及びJ-PARCのANNRIを用いて、MA核種のAm-243、LLFP核種のZr-93、Pd、Zr、Se等の安定同位体核種の中

性子捕獲断面積及び中性子捕獲ガンマ線スペクトル測定を行った。また、ANNRIの高いガンマ線エネルギー分解能特性を生かすことで、新たな共鳴の発見やスピンの決定が可能であることを示した。

今後は断面積測定における絶対値の決定の不確かさの要因を明らかにし、核データの精度向上を目指した研究を進めていく予定である。

謝辞

本稿は、東京工業大学、北海道大学、日本原子力研究開発機構との共同研究による成果の一部を紹介したものである。この場を借りて、関係の皆様には心から御礼申し上げます。

本報告は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの委託事業として、国立大学法人東京工業大学が実施した「高度放射線測定技術による革新炉用原子核データに関する研究開発」、及び、国立大学法人北海道大学が実施した「高強度パルス中性子源を用いた革新的原子炉用核データの研究開発」の成果を含む。本研究の一部は科研費(22226016)の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] H. Harada *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Suppl. **2**, 366 (2002).
- [2] G. Aliberti *et al.*, *Ann. Nucl. Energy*, **33**, 700 (2006).
- [3] M. Koizumi *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, A **562**, 767 (2006).
- [4] A. Kimura *et al.*, NSS-MIC 2008, Dresden, Germany, 19-25 Oct. 2008, pp. 2107-2111, 2009.
- [5] M. Igashira *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, A **600**, 332 (2009).
- [6] Y. Kiyonagi *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.*, **59**, 1781 (2011).
- [7] J. Hori *et al.*, JAEA-Conf 2009-004, 123 (2009).
- [8] K. Shibata *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 1125 (2002).
- [9] S. Yamamoto *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 815 (1996).
- [10] N. M. Larson, Oak Ridge National Laboratory Rep. ORNL/TM-9179/R7, 2006.
- [11] J. Hori *et al.*, JAEA-Conf 2011-002, 29 (2011).
- [12] H. Pomerance, *Phys. Rev.*, **88**, 412 (1952).
- [13] S. Nakamura *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 21 (2007).
- [14] K. Shibata *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, 1 (2011).
- [15] R. L. Macklin, *Astrophys. Space Sci.*, **115**, 71 (1985).
- [16] J. Hori *et al.*, KNS-AESJ Joint Session on Nuclear Data, Reactor Physics and Computational Science, Korean Nuclear Society Spring Meeting, Taebaek, Korea, May 25-27, 2011.
- [17] J. Hori *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.*, **59**, 1777 (2011).
- [18] J. Hori *et al.*, *Nucl. Data Sheets*, **119**, 128 (2014).

(PJ2) 蛋白質分子内のプロトン・プロトン化の直接観察

(京大原子炉、関学理工¹、茨城大応用理工²、鳥取大医³、千葉科学大薬⁴、原子力機構⁵、近大理工⁶)
○森本幸生、山口宏¹、細川桂一¹、村上琢人¹、喜田昭子、海野昌喜²、久留一郎³、
茶竹俊行、柳澤泰任⁴、藤原悟⁵、田中伊知朗²、日高雄二⁶、島本茂⁶、藤原充俊⁶、中西健祥⁶

1. はじめに：本プロジェクトは、蛋白質分子内で生理的な機能を発揮するアミノ酸、活性部位、分子表面などでの、プロトン・プロトン化について、その解析方法、準備方法、機能解析などについて計画し、各テーマ分担者によって上記の研究計画を推進した。

2. 主な研究成果：ここでは以下に述べる3課題について報告する。

2-1：酵母プロテアソームの高次構造形成と活性化動作機構の解明（森本幸生）

超分子複合体と呼ばれるサブユニットが数十種類から成るタンパク質複合体および会合体を対象にして、その複合体形成のメカニズム・会合形態の素過程を、中性子を利用したコントラスト変調法によって明らかにする。生体内、細胞内に近い条件での溶液には、pH、温度、塩濃度などさまざまな外的因子が存在し、その変化によってタンパク質分子、サブユニットの挙動はダイナミックに変化する。対象分子を選択的に重水素置換し中性子ビームを利用することで、対象となったサブユニットの溶液中あるいは結晶中でのトレースが容易になる。これとともに粒子内に存在する活性部位に結合する阻害剤、特に臨床手術時に用いる薬剤が非常に有効であることを見出し、これを用いて複合体の解析を行うことで、今までに報告のなかった薬理活性を明確にし、抗がん剤としての活用を図ることが可能となる。ここでは前者として小角散乱を用いた26S全体構造の形状解析と両端調節因子の複合体形態、後者として触媒本体である20Sプロテアソーム部分の活性部位と活性阻害を見出した化合物（薬剤）との結晶構造解析について報告する。

プロテアソームは後述するようにがん細胞に対する効果も考慮し、真核細胞である酵母由来を研究対象とした。数十種類、百個近いサブユニットの集合体であるので、精製の段階ではサブユニットが外れたり複合体を正常に形成しない場合も多い。従って不安定な部分をサブユニット融合した遺伝子改変型酵母を用いた。10Lジャーファーメンターによる大量培養を行い、マルチビーズショッカーによる酵母破碎を行って、比較的短時間（約20時間）で約5mgの26Sあるいは20Sプロテアソームを得ることができた。これには高速液体クロマトグラフィーと各種アフィニティークラムを利用した。

26S全体粒子の解析では主にX線小角散乱法を

用いた。実験室X線発生装置およびミラー集光系、CCD検出器を用いて散乱データを収集し、小球集合による形状解析を行った。それによると20S触媒本体粒子の両端に、調節因子が結合することが明らかとなった。この状態で蛋白分解機能を有することから、分解されるべき基質蛋白質を、6His+ユビキチン+wtCPという遺伝子融合を設計し、大腸菌による形質転換、発現を行って混合、その後の分解過程の追跡を進めている。この場合の基質蛋白質の重水素化を行った。また高速AFMによる動画解析を進めている。

分解機能の本体である20S粒子について、臨床薬剤との複合体の解析を進めた。

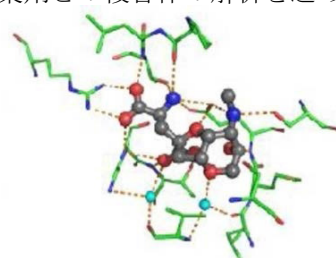


Fig.1 Inhibitor molecule in the active site of the 20S proteasome: dashed line shows hydrogen bondings

左(図1)に阻害剤がサブユニット境界で結合しているところを示した。この結合では、点線で示された水素結合が大きく寄与している。X線・放射光では水素位置の決定は困難であるため、詳細な原子座標

は中性子による解析が必要である。この阻害剤を含め新規に見出した化合物の複合体解析より、化合物中の芳香環が、サブユニットのTyrの芳香環と π ・ π 相互作用により結合していることを明らかにした。これは弱い相互作用であるため、活性の全阻害を誘起せず副作用がほとんど表れない。このことより既成薬剤のdrug-repositioningについての可能性を提案した。 π スタッキングの相互作用解析には、途中に介在する水素原子の役割が大きいため、中性子による解析が待たれる。現在はこの阻害結合が蛋白側に強く依存するのかが、依存するとすればどのアミノ酸残基であるのかが、ヒト由来プロテアソームでの阻害効果など、遺伝子改変変異体20Sを調製して阻害効果を確認している。

以上に連動して、重水素化蛋白質の調製方法、完全重水素化に向けた重水培養、重水回収方法の検討、重水化交換効率の向上とその評価などについて推進した。2, 3の例として、牛肝臓由来のカタラーゼを重水溶媒で結晶化し、その放射光構造解析を進めた。分子内の水分子を含めた水素結合網の解析により、基質である過酸化水素水の不均化分解反応の機

構をプロトン移動の観点から考察した。また完全重水素化蛋白質の創出を目的として、重水による大腸菌の純化および水素を含まない塩試薬のみによる最少培地培養の方法を考案し、そこから得られた酸化還元酵素についての結晶化を行い放射光による構造解析を進めた。さらに高価な重水の再利用を目的として、培養後培地の回収方法についても検討した。

2-2: 納豆菌由来生理活性物質をはじめとした生体分子の中性子実験の基礎研究 (茶竹俊行)

納豆は日本古来の栄養食品であり、多くの生理活性物質を含んでいる。その中でも、ナットウキナーゼとビタミン K₂(メナキノ-7)は食品、医薬の分野で注目されている物質であり、サプリメントとして市販されている。しかしながら、両者の構造は、我々が研究を開始するまでは予測構造しか報告されていなかった。これらの構造と機能を明らかにして、食品栄養学、医薬学への応用を行うために、柳澤、藤原との共同研究で、本研究を進めてきた。

(1) ナットウキナーゼの結晶学的研究

ナットウキナーゼは、納豆菌が大量に生産する蛋白質であり、納豆菌の長期間培養液からかなりの収量で得ることができる。ナットウキナーゼは、自分自身および、他の蛋白質との協同で、血栓溶解効果を持つことが知られており、血栓症に対する予防サプリメントおよび診断薬としての応用が模索されており、一部市販されている。先のプロジェクトで、ナットウキナーゼの精製、結晶化、X線解析実験を行い、本プロジェクトではX線結晶構造の報告を行った(Yanagisawa et al., 2013)。また、納豆菌の重水耐性株の作成を行い、重水素化ナットウキナーゼの生産と精製を行った。これまでのナットウキナーゼの精製は、納豆菌培養液の濃縮液もしくは市販されているナットウキナーゼ粉末(賦形剤入りで純度10%程度)から行っていた。しかしながら、粉末からの精製の場合には最終純度が大型結晶には不十分であると考えられた。重水耐性株を長期間培養した液体培地を濃縮して、これを疎水性クロマトグラフィーとゲル濾過クロマトグラフィーで精製することにより、高純度ナットウキナーゼの精製に成功した。また、活性試験により重水素化ナットウキナーゼが血栓溶解活性を維持していることを確認した。現在は、中性子結晶解析に必要な大型結晶作成のための、ナットウキナーゼの大量培養を計画している。

(2) メナキノ-7の高純度精製と溶液実験

メナキノ-7は納豆菌内で生産される高分子複合体(分子量約10万)である。ビタミン K₂は骨形成に関わるビタミンであり、ビタミン K₂単体では脂溶性であるのに対して、納豆菌が生産するメナキノ-7は水溶性の性質を示すことから、骨粗鬆症などに対す

るサプリメントとしての利用が進められている。しかしながら、メナキノ-7は高純度での単離の報告が非常に少なく、構造研究は殆ど行われていなかった。

我々は、納豆菌培養液の濃縮物から、イオン交換クロマトグラフィー4回とゲル濾過クロマトグラフィーを1回、合計5回のFPLCを行うことにより、高純度のMK-7を0.25mg得ることに成功した。先の報告で、MK-7の構成物として50kDaの蛋白質の可能性を指摘していたが、高純度精製の電気泳動を行った結果(Fig. 2)、過去に報告されているように、MK-7はペプチドのミセル化により形成されている可能性が高いと結論した。

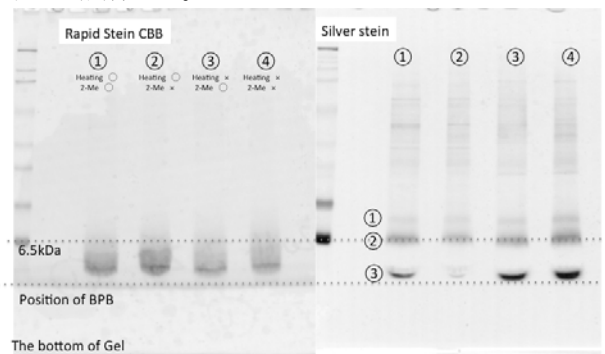


Fig. 2 15% SDS gel electrophoresis of MK-7. CBB stain indicates <6.5kDa peptide, while silver stain show three peptides with different molecular weights.

精製されたMK-7を用いて動的光散乱実験を行った(Fig. 3)。その結果、MK-7は(1)粒径約40Åの単分散であり、(2)温度により粒径に差異がある可能性がある、(3)一定量の凝集体を形成していることが観測された。現在、本格的な溶液実験を行うための大量生産法の確立と実施を進めている。

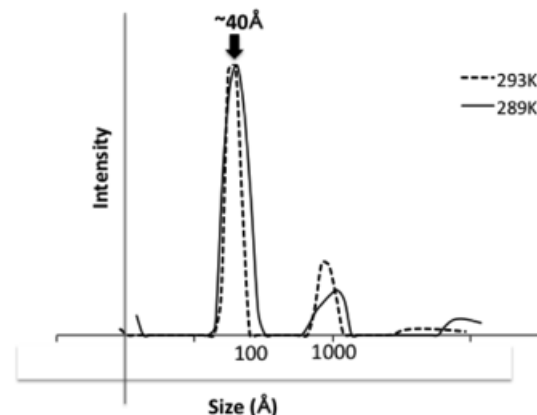


Fig. 3 Structural analysis of MK-7 by DLS.

(3) その他の生体分子についての構造研究

DNAの中性子結晶解析に関連したZ-DNAの結晶構造研究で、特殊環境下のZ-DNAのX線結晶構造を二種類決定した。アルカリ土類金属イオンが高濃度に

存在下(Ca^{2+} 500 mM および Mg^{2+} 500mM)では Z-DNA は金属配位による高度な分子会合を形成しており、これが生物学的、工学的に意味のある構造であることを報告した(Chatake & Sunami, 2013)。また、逆に低金属イオン濃度(Na^+ 45 mM) 存在下では、Z-DNA はリン酸基及び水和構造に構造揺らぎを引き起こしていることも報告した(Chatake, 2013)。

茨城大学の田中との共同研究では、主に偏極中性子関連の研究を進め、偏極用ドーパ剤の蛋白質結晶への導入について、結晶化とマスペクトルの実験を行い、その成果が一連の研究の一つとして報告された(Tanaka et al., 2013)。

原子力機構の藤原との共同研究では、リボヌクレアーゼ A の大型結晶の作成と、蒸気置換による蛋白質結晶の重水素化を行った。これにより得られた、大型結晶を用いて JRR-3 で中性子実験が行われた。

2-3: ジョロウグモ由来消化酵素の機能評価 (日高雄二)

我々は、分子進化機構に基づき、蛋白質・ペプチドの立体構造形成と機能発現の関連を明らかにするため、非アンフィゼン型の蛋白質・ペプチドに焦点を当てて研究を行っている。具体的には、1)神経変性疾患アルツハイマー病原因子 β -アミロイドの構造とその多量体形成機構、2)その前駆体蛋白質の構造解析、3)ペプチドホルモンのプロ領域の分子内シヤペロン機能による立体構造形成機構の解明、などである。これらの中で、アミロイド線維形成のモデルとして、ジョロウグモ牽引糸の構成蛋白質について、人工アミロイド線維の形成と線維形成機構の解明、及びその分解酵素の検索・機能評価について本プロジェクトを遂行してきた。

1) ジョロウグモ牽引糸の線維化および線維形成機構
 ジョロウグモの牽引糸は蛋白質からなり、現在存在する線維中で最も強く(ステンレスの約5倍、超強化人工線維と同程度)、超軽量かつ美観を有することから夢の繊維として期待されている。しかし、その基本ユニットとなる線維の形成機構は不明のままである。そこで、我々は、このクモの糸の強さを発揮する立体構造及び構造形成に興味を持ち、天然の牽引糸を用いて線維形成機構の解析を進めてきた。その結果、牽引糸は出糸に伴いランダムあるいは α -ヘリックス構造から β -シート構造への劇的な立体構造変化を起こすこと、即ち、アルツハイマー病などの神経変性疾患と同様な機構により線維化が起ることが分かってきた。そこで、牽引糸蛋白質の部分遺伝子配列から推測されるアミノ酸配列を基に、アミロイド線維形成能の高い部位を予測した。得られた幾つかの候補ペプチドを化学合成し、人工牽引糸およびアミロイド線維の形成条件等を調べ、 $\text{Leu-Leu-Glu-Val-Val-Ser-Ala-NH}_2$ の配列を有する人工クモ糸の作成に成功した(図4)。得られた線維

は、通常のアミロイド線維の1000倍以上の長さを有するものであり、それを用いたアミロイド線維形成機構についても明らかにすることができた。この人工ペプチド線維は、条件によって結晶性のものも得られており、アミロイドの水和構造と合わせて現在構造解析を進めている。



図4 ジョロウグモ由来化学合成ペプチドの線維
 2) ジョロウグモ消化酵素の機能解析

最近、我々は、クモがその糸を咀嚼なしに体内で消化していることに興味を持ち、その消化酵素を調べたところ、前述の化学合成ペプチド由来のアミロイド線維を分解する能力を有することを見出した。即ち、ジョロウグモは、固体状態のアミロイド線維を消化することができる酵素を持っていることを示唆している。現在、神経変性疾患の重要課題である細胞内アミロイド重合体を分解する手法は現在全く見つかっておらず、従って根本的な治療法は存在しない。上記の酵素は、アルツハイマー等の神経変性疾患の原因物質であるアミロイド線維をも分解することができる可能性を有していることから、その機能評価を行うことにした。特に、本プロジェクトでは、その酵素反応に液固反応が介在することから、水和状態での反応場の解析をおこなうこととした。

そこで、この消化酵素のプロテアーゼ活性を SDS-PAGE によるカゼイン分解アッセイ法により評価した。その結果、ジョロウグモ由来蛋白質分解酵素は主に分子量約 22kDa と 20kDa の 2 種類のものがあることがわかった(図5)。次に、化学合成ペプチド基質を用いて、その分解活性を評価したところ、その酵素はカルボキシペプチダーゼに属し、C 末端アミド体を分解でき、また塩基性アミノ酸の分解速度がわずかに低下することが分かった。これらのことから、現在、報告されているクモ由来蛋白質分解酵素の基質特異性と異なる性質を示すことが分かった。

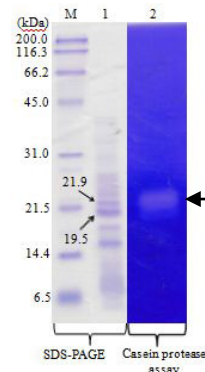


図5 カゼイン分解アッセイ

そこで、本酵素を精製し、その部分アミノ酸配列を決定したところ、そのN末端側6残基のアミノ酸配列は、これまでに知られているクモ消化酵素と同じであることが分かった。このことは、1)今回我々が取りだしたジョロウグモ由来タンパク質分解酵素が同じN末端配列を有しているが別の酵素である可能性、2)同じ酵素であるが、これまでの基質特異性に誤りがある可能性が考えられる。そこで、これらのことを明らかにするため、現在、消化酵素の遺伝子クローニングを行っている。今後、得られた遺伝子情報を基に、遺伝子組換え体を作成し、この酵素の活性部位の反応場のプロトンを詳細に解析することで、アルツハイマー疾患の原因因子であるアミロイド除去法の開発が可能になると考えている。

3. まとめ・考察：以上のように主に蛋白質の構造解析を中心にプロジェクトを進めた。蛋白質分子内で機能する活性部位では水素原子（プロトン・プロトン化）の役割が非常に大きい。放射光によってはこの水素原子の決定は超高分解能データ収集が必須であり、これは蛋白質結晶の調製も含め大きな難関である。原子炉あるいはパルス中性子線による構造決定が最も有効な手段であり、そのための重水置換型蛋白質の作成、評価などを進めた。一部には放射光による構造解析の結果、水素原子あるいは水素結合による相互作用様式の決定も行ったが、これらについても詳細な結合角、結合距離、相互作用力の解析には、重水置換した化合物の解析が必要である。中性子感受型低分子化合物あるいは重水置換型化合物のX線データを用いた重水位置の決定など、蛋白質分子に適用できる方法の確立が望まれる。同時に完全重水素化蛋白質の創出を図る。

以上のプロジェクト研究の成果として、下記に示した論文、学会発表を行った。

“Weak interaction of an inhibitor in the 20S proteasome“, T. Murakami, H. Yamaguchi, U. Bahrudin, A. Kita, I. Hisatome, Y. Saeki, K. Tanaka, M. Unno, and Y. Morimoto, The 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Montriel, Canada, 2014/8/5-12)

Increasing the electron-transfer ability of *Cyanidioschyzon merolae* ferredoxin by a one-point mutation - a high resolution and Fe-SAD phasing crystal structure analysis of the Asp58Asn mutant, Y. Ueno, T. Matsumoto, A. Yamano, T. Imai and Y. Morimoto, BBRC, 436, 736-739 (2013)

A liberal structure of the yeast 26S proteasome by small-angle scattering analysis

Y. Morita, K. Nishio, T. Inobe, M. Sugiyama, and Y. Morimoto, Neutrons in Biology and Biotechnology 2011 Grenoble, 2011/10/19

X-ray structure determination and deuteration of Nattokinase

Y. Yanagisawa, T. Chatake, S. Naito, T. Ohsugi, C. Yatagai, H. Sumi, A. Kawaguchi, K. Chiba-Kamosida, M. Ogawa, T. Adachi, Y. Morimoto, *J. Synchrotron Rad.* **20**, 875-879 (2013).

Fundamental studies for the proton polarization technique in neutron protein crystallography

I. Tanaka, K. Kusaka, T. Chatake, N. Niimura. *J. Synchrotron Rad.* **20**, 958-961 (2013).

Structural fluctuation observed in Z-DNA d(CGCGCG)₂ in the absence of divalent metal cations and polyamines.

T. Chatake. *J. Synchrotron Rad.* **20**, 864-868 (2013).

Direct interactions between Z-DNA and alkaline earth cations, discovered in the presence of high concentrations of MgCl₂ and CaCl₂.

T. Chatake, T. Sunami. *J. Inorg. Biochem.* **124**, 15-25 (2013).

Overview of the Regulation of Disulfide Bond Formation in Peptide and Protein Folding.

Yuji Hidaka
Current Protocols in Protein Science, **76**, 28.6.1-28.6.6 (2014)

Chemical Methods and Approaches to the Regioselective Formation of Multiple Disulfide Bond., S. Shimamoto, M. Okumura, H. Katayama, and Y. Hidaka, Current Protocols in Protein Science, **76**, 28.8.1-28.8.28 (2014)

Disulfide-mediated Peptide and Protein Folding., M. Okumura, S. Shimamoto, and Y. Hidaka, Current Protocols in Protein Science, **76**, 28.7.1-28.7.13 (2014)

Folding of Peptides and Proteins: Role of Disulfide Bonds, Recent Developments.

Y. Hidaka and S. Shimamoto *BioMolecular Concepts*, **4**(6), 597-604 (2013)

Effects of positively charged redox molecules
on disulfide-coupled protein folding
M. Okumura, S. Shimamoto, T. Nakanishi, Y.
Yoshida, T. Konogami, S. Maeda, and Y.
Hidaka
FEBS Letters, 586(21), 3926-3930 (2012)

Disulfide-coupled protein folding: Looking
back, Looking forward (Invited Organizer)
Y. Hidaka
FEBS Journal, 279(13), 2261-2261 (2012)

Chemical Method for investigating disul-
fide-coupled peptide and protein folding
M. Okumura, S. Shimamoto, and Y. Hidaka
FEBS Journal, 279(13), 2283-2295 (2012)

Stem-forming regions that are essential for
the amyloidogenesis of prion proteins
M. Saiki, Y. Hidaka, M. Nara, and H. Morii
Biochemistry, 51(8), 1566-1576 (2012)

Acceleration of Disulfide-Coupled Protein
Folding Using Glutathione Derivatives
M. Okumura, M. Saiki, H. Yamaguchi, and Y.
Hidaka
FEBS Journal, 278(7), 1137-44 (2011)

Fiber Formation of a Synthetic Spider Pep-
tide Derived from Nephila Clavata
Y. Hidaka, K. Kontani, R. Taniguchi, M. Saiki,
S. Yokoi, K. Yukuhiro, H. Yamaguchi, and M.
Miyazawa
Biopolymers, 96(2), 222-227 (2011)

(T2) 再発悪性脳腫瘍に対するほう素中性子捕捉療法の臨床研究

(大阪医科大学がんセンター、同脳神経外科¹、京大原子炉実験所粒子線腫瘍学研究センター²)
○宮武伸一、川端信司¹、平松亮¹、黒岩敏彦¹、鈴木実²、小野公二²

1 はじめに：再発悪性神経膠腫に対する BNCT は優れた治療効果を示すことを報告してきた(1)。一方ですでに full dose の X 線治療を受けており、細胞選択性を有する BNCT と言えど、正常脳のある程度の被曝は避けられず、脳放射線壊死 (RN) や症候性 pseudoprogression (PsPD) が大きな問題となる。(2) われわれはこれら病態に対して VEGF の抗体製剤であり、抗血管新生薬である Bevacizumab (BV) を積極的に利用してきたので(3, 4)、その治療効果を報告する。

2. 2009 年までに BNCT で加療した再発悪性グリオーマ 22 例に対して、全生存期間を JCO の RPA 分類により JCO の original data と比較した(4)。全生存は JCO の data より顕著な延命を示し、ことに予後不良群でその差は大きかった。

しかしながら、多くの症例で脳放射線壊死が問題となった。その後の症例で脳放射線壊死に対して BV を使用した症例を Fig.1 に示す。JCO の分類によれば、RPA class 3 に分類され、平均余命が 3.8 ヶ月と予想された症例である。BNCT10 ヶ月経過時点で脳浮腫の悪化をきたしたが、F-BPA-PET によれば腫瘍の悪化ではなく脳放射線壊死と診断された。最終的には BNCT28 ヶ月後に死亡されたが、顕著な余命改善を認めた。

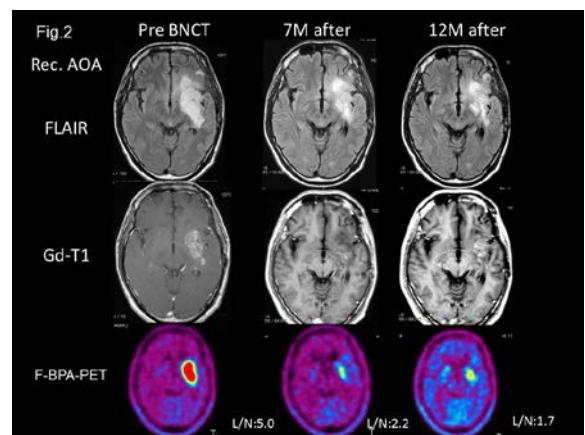
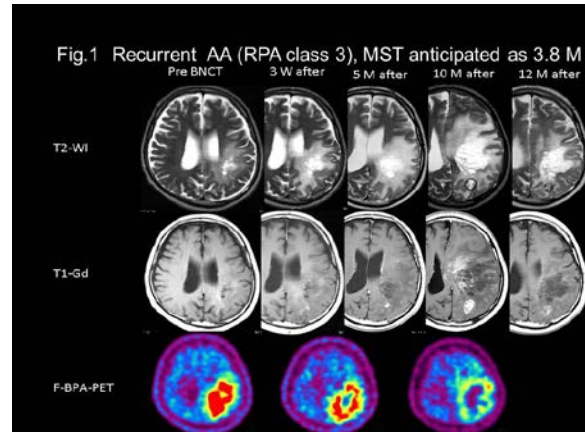
以上の結果を踏まえ、以下に新規プロトコルを紹介する。

3. 再発悪性神経膠腫に対する新規プロトコル Ava-Boron

上述のごとく、再発悪性グリオーマは既に 60Gy 程度の X 線照射が先行され、細胞選択的な粒子線治療である BNCT といえども、RN や症候性 PsPD が必発である。これら病態に BV が有効であるので、BNCT 直後から BV を併用することで RN や PsPD の出現自体を防ぎ、かつ抗腫瘍効果をも期待した臨床試験を 2013 年より TMZ (標準治療化学療法剤) 不応性の再発悪性グリオーマ 7 例に対して行っている。その代表例を Fig.2 に提示する。再発時 BNCT 照射後 17 ヶ月が経過しているが、RN, PsPD 双方とも出現せず、主訴であった痙攣発作も抑制され、腫瘍の再発も認めてい

ない。

現在まで他の 6 例も含めて、RN, PsPD 双方とも出現していない。



参考文献

- [1] S. Miyatake, et al., J Neuro-Oncol **91** (2009) 199-206
- [2] S. Miyatake, et al., Neuro-Oncology **11**, (2009).430-436
- [3] S. Miyatake, et al., Neuro-Oncology **15**, (2013).650-655.
- [4] S. Miyatake, et al., Radiation Oncology **9**, (2014) 6

(PJ3) 局所腫瘍制御と転移抑制を同時に目指す治療法開発のためのがん微小環境解析とその応用 (平成 24~26 年度プロジェクト研究課題成果報告)

(京大原子炉、岐阜薬科大薬¹、京大医学研²、放医研³、広島国際大薬⁴、大阪市大工⁵、徳島大ソシオテクノサイエンス⁶、北大獣医学研⁷、国立がん研セ⁸、筑波大医脳外⁹、筑波大放腫¹⁰) ○増永慎一郎、永澤秀子¹、原田浩²、平山亮一³、笠岡敏⁴、長崎健⁵、宇都義浩⁶、安井博宣⁷、益谷美都子⁸、中井啓⁹、松本孔貴¹⁰

1. はじめに

治療対象となる腫瘍内の低酸素領域、腫瘍細胞の増殖状況、癌幹細胞分画の存在の可能性の検索などの腫瘍内微小環境の解析を組織的に進め、得られた所見に基づき、悪性腫瘍制御を目指す治療法開発に応用することを目的とした。代表者のこれまでの研究結果では、低酸素領域、休止期腫瘍(Q)細胞領域の悪性腫瘍細胞の制御は従来の癌治療法では非常に困難であり、現在施行される癌治療法施行後の再発の大きな原因の一つとされる。これらの領域の腫瘍細胞を少しでも効率的に制御できる中性子捕捉療法(BNCT)を含む各癌治療法の改良、最適化を目指した。特に BNCT では、従来の¹⁰B 化合物からの¹⁰B が極めて分布しにくく、再発・再増殖の原因ともなっていた低酸素領域、Q 細胞領域への分布を目指す低酸素指向性¹⁰B 化合物開発も積極的に継続した。また腫瘍へのターゲティングを駆使する¹⁰B 化合物開発研究班も順次加え、生存率に大きく影響する各治療法の転移抑制効果に関する解析も平行して進めた。

2. 各研究班の研究成果

2-1. 腫瘍内特定細胞集団の制御と転移抑制をも目指す癌治療(特に BNCT)の最適化(増永)

遠隔転移抑制効果及び Q 腫瘍細胞に対する殺細胞効果も加味した局所腫瘍制御効果を同時に評価できる *in vivo* 動物実験アッセイ系に関しては、ほぼ確立でき、従来の γ 線照射だけでなく、ベバシツマブ併用 γ 線照射、臨床現場で用いられる sodium borocaptate-¹⁰B (BSH) または *L*-para-boronophenylalanin-¹⁰B (BPA) を用いた BNCT 後の局所腫瘍制御及び局所腫瘍からの遠隔転移能に関して解析された。ベバシツマブの併用では、局所腫瘍内の急性低酸素細胞分画が解除され効率的に酸素化され、その結果、局所腫瘍からの肺への遠隔転移能も抑えられることが判明した。BSH または BPA を用いた BNCT では、局所腫瘍制御のためには、慢性低酸素細胞の多い Q 腫瘍細胞により効率的に分布できる BSH を使用する方が、遠隔転移能の抑制のためには、急性低酸素細胞分画に比較的よく分布可能な BPA を用いる方が有用であった。局所腫瘍の制御には BSH-BNCT が、局所腫瘍からの遠隔転移抑制には BPA-BNCT が有用であり、疾患全体の制御・治療のためには、BSH と BPA の両者を使用する BNCT が有望であろうと思えた。

低温度温熱処置を併用した低酸素細胞毒の Tirapazamin 投与を γ 線照射と組み合わせた際、及び、DNA 依存性タンパクリン酸化酵素を抑えるウォルトマニンの分割投与を γ 線照射に組み合わせた際の、遠隔転移抑制効果及び Q 腫瘍細胞に対する殺細胞効

果を加味した局所腫瘍制御効果が解析された。低温度温熱処置と Tirapazamin 投与を併用した際には、連続的 Tirapazamin 投与に低温度温熱処置を組み合わせると、遠隔転移抑制効果及び Q 腫瘍細胞に対する殺細胞効果を加味した局所腫瘍制御効果が最も高かった。分割ウォルトマニン投与を γ 線照射に組み合わせた際には、局所腫瘍内の急性低酸素細胞分画が解除され効率的に酸素化され、その結果、局所腫瘍からの肺への遠隔転移能も抑えられることが判明した。さらに、ベバシツマブを併用する BSH または BPA を用いた BNCT 後の局所腫瘍制御及び局所腫瘍からの遠隔転移能に関して解析され、ベバシツマブの併用はさらに遠隔転移能抑制に貢献し得る可能性が示された。

局所腫瘍内の Q 腫瘍細胞分画内のさらに酸素化された分画の γ 線照射に対する感受性を選択的に検出する手法も確立した。この細胞分画の感受性といわゆる癌幹細胞との類似性を検討したところ、休止性、DNA 損傷からの回復能の高さ、の 2 点では共通性が認められたが、低酸素環境に存在するという癌幹細胞の特性には合致しなかった。これらの感受性の変化は高線エネルギー付与放射線の加速炭素イオン線ビームの照射で効率よく抑えられた。また、¹⁰B 化合物、特に BPA を用いた中性子捕捉反応では、Q 腫瘍細胞分画内のさらに酸素化された分画の感受性を効率よく高めた。さらに γ 線照射直後にウォルトマニンを投与すると、酸素化 Q 腫瘍細胞分画の DNA 損傷からの回復を非常に効率よく抑えた。

¹⁰B を含む中性子捕捉化合物の腫瘍における compound biological effectiveness (CBE) 値の大きさに及ぼす中性子捕捉化合物の種類及びその投与濃度に関する解析を行った。その結果、CBE 値は、全腫瘍細胞よりも休止期細胞において、BSH より BPA を使用した際に大きい事が判明した。さらに、投与濃度が高くなるにつれて、CBE 値は小さくなり、BSH より BPA を使用した際にこの傾向が顕著になった。腫瘍内不均一性により依存して分布する中性子捕捉化合物の CBE 値は変化しやすい事が判明した。

2-2. 低酸素微小環境を標的とするボロンキャリアの開発(永澤)

我々は、がん微小環境を標的とするボロンキャリアの開発を目指して、ホウ素クラスターを基盤とする分子設計を行っている。まず GPCR モジュレーター作用を有するリポ化ペプチド、pepducin の構造に着目し、細胞内透過のメカニズムを解明して、薬物送達キャリアに応用することを目指して、研究を行った。pepducin の細胞膜透過を可視化するために、

FRET システムを導入した pepducin 蛍光プローブを設計合成した。本分子は、pepducin のリポ化ペプチドにジスルフィドリンカーを介して、蛍光団フルオロセインと消光団ダブシル基が結合されている。MCF7 細胞に投与したところ、膜にアンカリングした後、フリップ運動して細胞内に移動し、その後細胞内のグルタチオンによってジスルフィド結合が切断され、蛍光団のフルオロセインを細胞質に放出する様子を共焦点顕微鏡で捉えることに成功した。この結果において、フルオロセインは陰イオン性色素で通常は膜透過性を持たないことから、本システムにより、膜透過性を持たない陰イオン性、ホウ素クラスターを細胞内に送達できると考え、細胞膜透過性 pepducin 結合 BSH の開発を行い、BNCT 効率を向上させるため、膜透過能のない BSH に直接膜透過ビークルであるリポペプチドを結合させることによって BSH の細胞内送達を目指している。

2-3. 低酸素誘導性因子(HIF-1)を活性化する新規遺伝子の探索と機能解析、および局所腫瘍制御への展開 (原田)

腫瘍内低酸素領域に局在するがん細胞は、低酸素誘導性転写因子 (HIF-1) を活性化して血管新生誘導能や、転移・浸潤能、さらには治療抵抗性を獲得することが知られている。HIF-1 はがん治療における治療標的として認識されているが、有効な治療法は未だ確立されていない。この様な背景の中で我々は、遺伝学的な独自のスクリーニング系を活用して、HIF-1 を活性化する新規遺伝子としてイソクエン酸デヒドロゲナーゼ 3・ (IDH3・)、Ubiquitin C-terminal hydrolase-L1 (UCHL1)、および Lymphocyte antigen 6 complex, locus E (LY6E)を同定している。本研究では、IDH3・が HIF-1 を活性化する作用機序と、その治療標的としての有用性を検証すべく実験を行った。まず、細胞生物学実験を通し、IDH3・の過剰発現によって VEGF など種々の HIF-1 下流遺伝子の発現が転写レベルで誘導されることを確認した。逆に IDH3・の発現をノックダウンした場合、HIF-1 遺伝子と HIF-1 下流遺伝子の低酸素依存的な発現が抑制されることを確認した。内在性の IDH3・を安定にノックダウンした移植腫瘍の中では腫瘍血管密度が有意に低下し、腫瘍増殖速度が遅延した。Micro Array Database 解析システムを利用することで、“肺がん・乳がん・卵巣がん患者の腫瘍内 IDH3・発現量”と“腫瘍切除後の生命予後不良”とが相関することを見出した。以上の結果から、IDH3・が HIF-1 の活性化を介して腫瘍増殖能を促進する重要な因子であり、新たな治療標的となり得ることが示された。

2-4. 中性子捕捉反応における細胞致死機構の放射線化学的解析 (平山)

我々は重粒子線がもたらす高 relative biological effectiveness (RBE)が放射線の直接作用に強く起因することを既に明らかにした。さらに、この実験で用いられた重粒子線は加速器によって提供されたものであるため高エネルギーであるが、そのエネルギー

を減少させていくと放射線の作用として間接作用よりも直接作用が細胞致死機序の主要因となり、RBE もエネルギーの減少に伴い上昇することを確認している。熱中性子との核反応によって生じる α 粒子と Li 原子核はエネルギーがそれぞれ 1.47 MeV と 0.84 MeV と非常に低エネルギーのため、これらの粒子線の細胞致死機序は直接作用によることが予想される。そこで我々は ^{10}B から発生する α 粒子と Li 原子核がもたらす細胞致死機序の機構解明について放射線作用別に解析し、ホウ素中性子捕捉反応がもたらす高い RBE を放射線作用の観点から明らかにすることを目的とする。中性子線に対する HSG 細胞の細胞生存率曲線は線量に対して直線的に減少する傾向を示し、X 線とは異なる線量効果関係を示した。10%細胞生存率を示す線量 (D_{10}) は、BPA 未処理で 2.8Gy、1、5 および 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 処理群で 1.7、1.0 および 0.2Gy であった。X 線に対する HSG 細胞の D_{10} は 4.7Gy であるので、中性子線の RBE は 1.7、さらに中性子捕捉反応による RBE は最大で 19.9 (25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ BPA 処理) であることがわかった。この結果から、BNCT にともなう低エネルギー粒子線は大きい細胞致死効果を示し、BNCT が癌治療に有効な治療法であることが基礎研究の観点から示唆された。

2-5. ヒアルロン酸修飾メラノーマ標的化ボロン送達システムを用いた中性子捕捉療法の開発 (笠岡)

ヒアルロン酸が持つ高い生体適合性と、腫瘍細胞が低電圧環境(LEF)では水素イオン濃度上昇に起因した腫瘍細胞膜表面に豊富に存在するアニオン脂質の膜構造変化に伴い、エレクトロエンドサイトーシスが引き起こされることを利用した BSH 結合ヒアルロン酸ナノパーティクル(B-HA-NP)の BNCT への応用研究をおこなった。B-HA-NP 存在下でエレクトロポレーションを行い LEF(20 V/cm)下に細胞をおくと、細胞内のホウ素濃度は 1.9~4.2 倍に上昇した。さらに、京大原子炉において熱中性子を照射したところ、高分子量の B-HA-NP においてエレクトロポレーション併用による高い抗腫瘍効果が認められた。

2-6. メラノーマ中性子捕捉療法への適応を目指した薬剤送達システムに関する研究 (長崎)

悪性黒色腫 (メラノーマ) はメラノサイトががん化することによって生じるがんである。このメラノーマは予後の悪いがんとされており、進行すると外科手術や化学療法では治療困難とされている。そこで従来、メラノサイトに対して特異的な親和性を有すると云われているコウジ酸をメラノーマに対するリガンドとして用いたメラノーマ細胞に対する効率的なホウ素デリバリーシステムの構築を目指した。コウジ酸構造にホウ素クラスターであるカルボランを修飾した CKA を用いて BNCT 用ホウ素薬剤としての評価を行った。難水溶性化合物である CKA をヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン (HP- β -CD) を用いて効率的に水溶化することに成功した。得られた水溶液の細胞障害性評価より B16BL6 (マウスメラノーマ細胞) 選択性を有することが明らかとなった。メラノーマ選択的な取り込みはコウジ酸構造に

依存することを競合阻害実験により確認した。CKA のカルボランを認識する抗体を用いた免疫染色によって細胞内動態を観察した結果、CKA の核集積性を見出した。さらに、CKA の HIF-1 発現抑制作用も確認することに成功した。メラノーマ担がんマウスに対して尾静脈投与後の体内動態評価を行い、腫瘍への集積性を確認後、中性子照射を行い、BNCT 効果を評価した。L-BPA と同程度あるいはそれ以上の延命効果を達成した。今後、CKA の安全性評価を行うと共に、細胞死メカニズムや細胞周期と薬効の相関性などを精査し、メラノーマ選択的 BNCT 薬剤としての基礎データの蓄積を進めていく予定である。

2-7. ホウ素を有する低酸素サイトトキシンの分子設計・合成と機能評価 (宇都)

糖尿病患者の症状の悪化や心臓疾患やアルツハイマー病に関与している最終糖化物 (AGE) に対する NDT 薬剤としてボロントレースドラッグ UTX-51 を分子設計・合成し、熱中性子照射による糖化 BSA の破壊能を評価した。また、低酸素選択的薬剤である Tirapazamin をリードとして TX-2137 および TX-2137 ボロン酸誘導体を分子設計・合成し、抗腫瘍効果および抗転移能を評価した。AGE モデルである糖化 BSA を標的とする NDT 評価の結果から、化学的手法だけでは困難であった凝集タンパク質の破壊を可能とし、糖化 BSA を標的とするボロントレースドラッグ UTX-51 は NDT 薬剤になりえることが期待できる。また、TX-2137 は抗癌剤・抗転移剤として有望であり、TX-2137 ボロン酸誘導体に熱中性子捕捉能が認められれば優れた BNCT 薬剤として期待できる。

2-8. 放射線照射による腫瘍細胞の浸潤能に与えるバイスタンダー効果に関する研究 (安井)

固形腫瘍内には血管からの距離に依存して起こる慢性低酸素とは異なり、周期的に低酸素-再酸素化サイクルを繰り返す間欠的低酸素領域が存在することが分かってきた。またこれまでの研究によって、間欠的低酸素曝露が慢性低酸素に比べ血管新生や遊走、浸潤といったがんの悪性化を引き起こすことや放射線感受性を低下させることも明らかになってきている。照射前の酸素環境がもたらすがん細胞の放射線感受性を様々な程度の生物効果を有する放射線を用いて評価することは、がん微小環境の制御に関する理解を深める上で重要である。BNCT 処置および X 線照射する際に、間欠的低酸素によるプレコンディショニングを行っておくと細胞の増殖能にどのような影響を及ぼすかを検討した。その結果、X 線では間欠的低酸素で曝露した細胞で有意な細胞生存率の上昇が観察され、放射線抵抗性が獲得されていることが示唆された。一方で、BNCT 処理後の細胞ではこの上昇が観察されなかったことから、低 LET 放射

線治療で抵抗因子となりうる間欠的低酸素環境に対しても BNCT 療法が有望であることが示唆された。

2-9. BNCT に対する悪性腫瘍の応答性解析 (益谷)

ホウ素中性子捕捉療法反応 (BNCR) 後のがん細胞の応答を治療奏功性と副作用の点から明らかにする目的で網羅的遺伝子発現解析及びプロテオーム解析を行った。BNCR は京大原子炉において、中性子線照射を行い、ホウ素化合物として BPA を用いた。BPA 存在下で中性子線照射を行った 24 時間後の SAS 細胞において、細胞死としてアポトーシスに伴う caspase3 の切断が認められた。mRNA 発現解析では細胞死、転写因子の他、炎症反応関連因子の発現増加が認められた。プロテオーム解析の結果、DNA 修復、RNA 制御、ミトコンドリア関連タンパク質の他に小胞体局在性の小胞融合関連タンパク質の変動が顕著に認められた。しかし、このタンパク質の mRNA レベルでの発現変動は認められず、培養上清への顕著な漏出は、認められなかった。他の変動を示したタンパク質についても mRNA 発現レベルでの顕著な変動は認めなかった。トランスクリプトーム解析の結果、BNCR 後に培養上清中で上昇が認められた因子について解析を行ったところ、照射 24 時間後に DAMPs (Damage-associated Molecular Patterns) 分子として知られる high-mobility group box 1 や炎症応答関連因子 colony stimulating factor 2 等の増加が、ELISA 法により検出された。従ってこれらの炎症関連因子の動態が早期の BNCT の応答に関連する可能性が考えられる。

2-10. 新規化合物および細胞内濃度変調を用いた中性子捕捉反応による細胞生存試験および腫瘍増殖抑制効果 (中井)

新規ホウ素化合物は i) ホウ素 lipopeptide およびまく通過ドメインを結合した lipopeptide 誘導体 ii) BSH 含有脂質から作成した liposome iii) ガドリニウムを内封した金属フラーレン Gd@C82、いずれも腫瘍集積 (EPR 効果) をみとめ、BSH BPA に比較して抗腫瘍効果が高い傾向にあった。CT26 および U251 を用いた細胞実験を、BSH および天然組成 Gd-DTPA を用いて行った結果、Gd-DTPA の 5 μ g/mL 添加によって、survival fraction でおよそ 10% と相加効果の傾向を示した。環状プラスミドと、電気泳動法を用いた DNA 二重鎖切断評価方法を開発し、ホウ素溶液中での切断頻度を計測した結果、¹⁰B 濃度 100 μ g/mL、¹⁰B 線量および物理線量が 200Gy 相当であるとき、その値は 1.9-3.4% であった。

2-11. ヒト乳癌及び膵臓癌由来細胞に対する BNCT の抗腫瘍効果と転移能抑制効果の検討 (松本)

平成 26 年度下半期からの参加で原子炉運転期間がなく、原子炉利用実験の施行が不可であった。

Analyzing tumor microenvironment and exploiting its characteristics for controlling malignant solid tumors and distant metastatic potential

Shin-ichiro Masunaga, Hideko Nagasawa, Hiroshi Harada, Ryoichi Hirayama, Satoshi Kasaoka, Ken Nagasaki, Yoshihiro Uto, Hironobu Yasui, Mitsuko Masutani, Kei Nakai and Yoshitaka Matsumoto
smasuna@ri.kyoto-u.ac.jp

(S1) 原子力・BNCT・・・そして

—理 学・工 学・・・人間学—

(京大原子炉) ○古林 徹

1. はじめに

定年時の特別講演で、何をお話するのが良いか、迷いました。私の世代では、特に珍しいという訳ではありませんが、それでも大学の平均的な研究者とは少し違う経歴を私は持っています。それ故に、個人的な研究、教育、管理の思い出や、研究業績をお話するだけでなく、今までの実体験を通じて身についた「ものの見方や考え方」などをお話する事は、先ゆくものの役割であると思いました。私自身、未熟で発展途上でありますので、口幅ったい感じは拭えませんが、定年という区切りを迎えることから、後からくる方々に「少しでも参考になることをお伝えしたい」という気持もあります。

私は、東京工業大学・理学部・応用物理学科を卒業した1972年4月から、「京大臨界集合体(KUCA)建設の助っ人を2年間だけする」という約束で実験所に来ました。卒業間際で就職も進学も決まっていなかった3月中旬に、柴田俊一先生の面接を東京で受け、その場で「来週から来てください」と言われたことを思い出します。2年間限定であり「実家に近づくので良いか」という軽い気持で、考えを整理する間もなく慌ただしく引っ越しました。その後の展開には、人生の不思議さを感じています。2年間の技術補佐員の後、技官、教官、教員とそれぞれの職位や職種、その呼び方は変わりましたが、原子炉実験所に来て43年になります。紆余曲折を経ながらも、研究面では畠中坦、三島豊両先生と出会い、ホウ素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy: BNCT)の物理工学を一筋にさせていただいたことに対して、心よりの感謝の意を表します。

特別講演では、その時々を感じました印象に残る体験などのお話をさせていただければと思います。

2. 研究、管理、教育

大学の研究者の仕事は、研究と教育が中心ですが、私の場合は、これに KUCA と京大研究炉 (KUR) の保守管理業務が加わりました。

表1 43年間の研究経過の概要

期 間	研 究 内 容
1972~1973	熱中性子領域の結晶性物質の全断面積の測定
1972~1976	臨界実験装置を用いた基礎研究
1972~1990	医療用低γ線熱中性子照射場の開発
1972~1983	熱中性子捕捉療法に関する熱中性子照射技術の開発
1973~1983	BNCTに関する細胞レベル吸収線量評価の理論的検討
1973~1988	熱中性子遮蔽材の開発
1975~1980	LiF タイルのトリチウム保持力に関する研究
1976~1987	熱中性子及び核分裂中性子の医学・生物学利用に関する研究
1978~1992	即発γ線測定法による生体中のppmオーダー ¹⁰ B濃度測定法の開発
1981~1987	ビーム状熱中性子入射時の生体内熱中性子束分布の研究
1983.7.31	工学博士[原子炉熱中性子の医学生物学利用に関する物理工学的基礎研究]
1983~1995	原子炉 BNCT 照射システムの研究開発
1990~1998	ハイパー熱中性子及び熱外熱中性子照射場に関する基礎研究
1990~2000	SPECT 法による同時線量測定評価システムに関する基礎研究
1992~1996	ガドリニウム熱中性子捕捉療法に関する物理工学的基礎研究
1996~2000	熱中性子及び熱外熱中性子照射場の医学生物学利用に関する基礎研究
1998~2006	Ti(p,n) ⁷ Be しきい値近傍中性子の BNCT 照射場に関する基礎研究
2007~	液体リチウムターゲットを用いた加速器 BNCT 照射システム開発

内容の粗密はありますが43年間の研究の概要を表1に示します。大学時代は理学的な発想の話が中心でしたが、KUCAの建設準備の打ち合わせ会議の席上で「お前の話には現実味が無い」と指摘された時に、初めて理学と工学の違いを意識させられました。これ以降、何事にも「実用化」を意識して取り組みました。私の研究者人生の前半の華は、原子炉を用いたBNCTの物理工学の研究によって、論文博士を取得した33歳までと思います。後半の華は、加速器BNCT照射システム開発であり、中でも⁷Li(p,n)⁷Beしきい値近傍反応中性子の直接利用法の成立性の研究、実用的な長寿命液体リチウム中性子発生ターゲットの開発でした。

管理業務の概要を表2に示します。KUCAの建設作業、KURの運転保守管理、京大2号炉建設の準備作業、そして、研究と管理が複合した業務であったKUR重水設備の復旧とその医学利用設備への改造、が主なものでした。

表2 管理業務の概要

臨界集合体(KUCA)の建設関係、運転、保守管理	
1972~1974	制御機器の設計検討、建屋建設立会、導入機器の検査
1974~1976	KUCA保安指示書整備、初期特性測定のための運転
1977~1988	KUCAの運転及び設備の保守管理
研究炉(KUR)の運転、保守管理	
1972~1974	KURの運転補助
1974~1997	KURの運転、計画、保守管理
1998~2002	KUR主任技術者、KUR用燃料計量管理責任者
京大2号炉建設の準備及び設計検討	
1977~1980	医療照射場及び重水反射体容器の設計検討
1978~1980	設計及び工事の方法の申請
KUR重水設備の復旧と医学利用設備への改造	
1988~1989	重水タンクの漏水復旧作業(1階部)
1990~1991	重水給排水設備の改造(地下部)
1992~1997	医学利用専用中性子照射設備への改造(1階部)

私にとっては、宝物のような貴重な経験となった改造後の重水中性子設備の概略図を図1に示します。この改造によって、設備の安全性、医療用中性子照射場の性能向上、そして原子炉連続運転中の医療照射を可能にした利便性の向上、を実現しました。

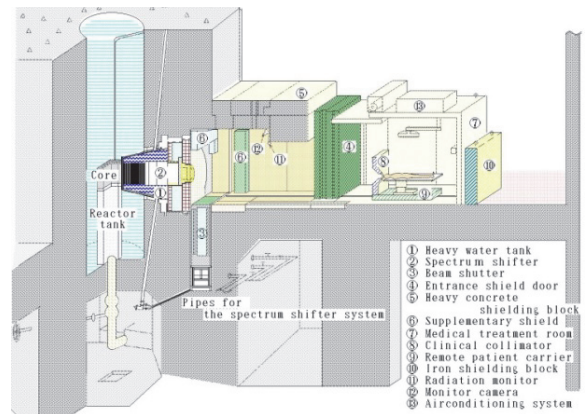


図1 医療照射専用KUR重水中性子照射設備

教育の概要を表3に示します。大学院での講義と学位の指導及び補助が中心でした。また、外国で講義をする機会も与えられました。

表3 (1) 大学院での講義

期間	講義の名称
1989.4 - 93.3	原子炉実験特論
1994.4 - 97.3	中性子源工学特論
1997.4 - 01.3	放射線医学物理特論
2002.4 - 04.3	先進中性子源工学特論
2004.4 - 14.3	放射線医学物理学特論

(2) 学位指導と補助

種類	人数	期間
修士	13	1981~2005
博士	6	1986~2007

(3) 外国での講義

The 2001 Frédéric Joliot/ Otto Hahn Summer School
--

教えることの喜びや楽しさという、とても貴重な体験をさせていただきました。講義をユニークなものにするための工夫の一端を表4に示します。

表4 大学院講義の方針と雑談

<p>[方針] 医学物理学の研究経過を通じて次のことを伝える</p> <p>(1) もの見方、考え方、アプローチの仕方など。</p> <p>a) 時間：過去、現在、未来 b) 空間：地域、日本、世界、宇宙 (1~4次元、n次元) c) 人間：技術、芸術、学術、思想文化など</p> <p>(2) 人類の生き残りに不可欠な条件</p> <p>① エネルギー：再生可能な利用技術 (太陽システムの活用) ② 食料の供給：バイオテクノロジー+エネルギー ③ 環境の保全：オゾン層、大気温暖化、水質</p>
<p>[雑談] 1回の講義に3つの雑談を入れる</p> <p>1) 理学と工学の違い (概念から実用へ)</p> <p>2) 楽しい仕事 (設計、実験、確認など) 夢を持つことの大切さ</p> <p>3) 地底探検 (研究者、開拓者としての心構え)</p> <p>4) ピラミッド (仕事、人間関係等の位置付け)</p> <p>5) 自分の乗ったじゅうたんの上げ方 (ポスト)</p> <p>6) 決心することの大切さ (実行への第一歩) 未来に対する責任</p> <p>7) 「3」という数字の不思議</p> <p>8) 博士課程への進学は、研究者という就職</p> <p>9) 「10%」は変化の入り口</p> <p>10) 人生における競争相手は、年齢 $N \pm N/10$ の範囲</p> <p>11) 若さの保ち方 (感動する心の大切さ) 若竹のような勢い</p> <p>12) 流れがある見方 (時間、社会の変化) (相対的見方)</p> <p>13) 崖や山の登り方 (問題解決のアプローチ)</p> <p>14) 情報の力 (独占ではなく共有)</p> <p>15) 神に近付こうとする人類 (独立へのもがき)</p>

3. 原子力から BNCT へ

中学時代に聞いた、日本のエネルギー問題を解決することに貢献できると思って、入所4年までに原子炉主任技術者と核燃料取扱主任者の国家資格を取得しました。しかし、関係させていただいた BNCT の魅力にひかれて、迷った末に、その物理学研究に進む決心をしました。今にして思えば、その時の自分の周辺状況と、表5の BNCT の歴史から、そうだった必然性もあったように感じます。

表5 ホウ素中性子捕捉療法の概略の歴史

(第1期：米国における原子炉熱中性子を用いた試験検討)	
1936	米国の物理学者が中性子捕捉療法の原理を提唱
1940-50	米国で加速器中性子を用いた細胞や小動物を用いた基礎データ収集
1951-61	米国の研究炉を用いて Sweet らが 63 例の試験治療を実施
1962-93	結果が思わしくなく、基礎研究中心で推移
(第2期：日本における発展)	
1968	脳腫瘍に対する日本で最初の治療が島中らにより日立炉で実施
1970	京大炉での物理学的基础研究及び動物を用いた基礎実験が始まる
1973	京大炉で中性子照射場を医療用熱中性子照射場へ改造する方法を確立
1977	武蔵工大炉を医療専用炉に改造。定期的に治療照射が可能に。
1983	京大炉で即発 γ 線測定法によるホウ素濃度分布測定法確立
1987	京大炉、武蔵工大炉を使用して三島らが世界初のメラノーマ治療実施
1990	京大炉、原研 JRR-2 を用いた治療照射がスタート。治療チーム増加
(第3期：世界的な再評価と熱外中性子利用)	
1983	第一回中性子捕捉療法国際研究集会(米国、欧州連合、日本が主導)
1988-91	米国 MIT、BNL、欧州連合 Petten に熱外中性子照射場設置
1994-99	米国の BNL と MIT で相次いで熱外中性子を用いて治療再開
1996	京大炉、重水熱中性子設備改造 (熱外中性子利用も可能に)
1997-02	欧州連合 Petten で、熱外中性子を用いて治療開始
1999	原研 JRR-4 を用いた定期的な治療照射がスタート
1999-12	フィンランド(1999)、チェコ(2000)、スウェーデン(2001)など治療開始
(第4期：加速器を用いた身近な放射線治療法への脱皮)	
2000	世界的に加速器 BNCT 照射システムの実現の機運が高まる。
2005	加速器 BNCT システムの実用化開発プロジェクトが日本主導で開始
2012	加速器 BNCT システムを用いた世界初の治療が京大原子炉で開始

4. 夢の中で研究三昧

私は、原子力の医学利用を通じて、原子力の平和利用を側面から推進しているという意識が強くなりました。1972年当時は、原子力発電の実用期に入り始めた時期であり、原子力は「安価で安定したクリーンなエネルギー源」という「夢」を見られた世代と言えると思います。夢の通りの原子力利用システムとバイオテクノロジーと組み合わせれば、「人類の最重要課題である、世界の食糧問題の解決に繋がる道が見える」と感じていました。

研究者として幸運だったのは、この時期が BNCT の黎明期であったことです。多くの重要な研究課題が手つかずであったし、関係する人も少なかったことから、大きな研究課題に取り組めた時代でした。その証拠の一例ですが、学位を取得した1983年の10月に、第一回中性子捕捉療法国際研究集会が米国のボストンで開かれ、学位で取り扱った2つの研究課題が旅費付で招待講演に選ばれて参加できたことがあります。この学会は1985年、1988年、その後は2年毎に開かれて、2014年に第16回目を迎えました。第一回から全てに出席している人は、ドイツの Detlef Gabel 氏と私だけですので、大変光栄なことと感じています。

5. パラダイムシフト

パラダイムシフト (paradigm shift) の定義から少し外れますが、ここでは個人として「想定していなかったことへ劇的に変化すること」とします。

最初のシフトは、2年間限定の約束が延長されて実験所に残れたことです。

次は、内容は省略しますが、1979年前後の2号炉の準備作業から博士号取得までの間にありました。

その次は、1988年に起こった熱交換器の不具合と KUR 重水設備からの重水漏れでした。それまで計画通りに順調に運転してきた KUR がこの時初めて1年半ほど停止しました。私は、重水設備の復旧作業の担当責任者に、それまで設備の管理などしていなかったにもかかわらず抜擢されました。理由は「関係者の中で最大の愛着を持っているから」ということでした。復旧作業は9月から始まり、結果的に翌年の4月に終わりました。この期間中に、丁度39歳の誕生日の日付で、技官から講師へ昇格しました。研究者として研究の仕事に打ち込めるという喜びと、責任がある管理的な仕事が増えるという予感の板挟みから、少し複雑な心境になりました。勿論、重水設備を復旧しないと KUR の運転が再開できないことから、大きなやり甲斐も感じていました。

次は、1995年1月17日の阪神淡路大震災に関連していました。それまで大きな地震が無かったこと、予想を超える揺れの大きさ、そして大都市神戸の被害の大きさには大きなショックを受けました。しかし、「何が起るかわからない」と実感したことは、当時の私にとっての最大関心事であった重水設備改造予算絡みの関係で起きました。1992年から先行的に業者と設計検討を行い、設計及び工事の方法の申請準備を進めてきた結果、1994年度に要求の半分ほど

でしたが改造予算が付き、年末の補正予算を上乗せして実施する計画でした。年末の補正が見送られた後に阪神淡路大震災が起り、年度末の補正予算も来ないと予想しました。案の定、3月の年度末の補正予算も見通しがなく、予算返上に追い込まれました。そのような状況で5月に補正予算が付いたという事務からの連絡は、にわかには信じられませんが、その1週間後に業者に計画断念を伝え、責任を取ることを考えていましたので、言い表せないくらいの安堵と嬉しさを感じました。今までの私の人生の中の最大の試練であったと思います。

そして、定義通りのパラダイムシフトが、2011年3月11日に発生した東日本大震災と、それに続く福島第一原子力発電所の事故で起こりました。この原発事故をきっかけに、未解決の技術的な課題、そして、政治や、利権絡みの状況を知らされました。このことから、2つのことを強く意識しました。一つは、自分が取り組んでいる課題を原点から見直し、長所と短所の再検討とその評価をすること、二つ目は、特に強く意識したことです。研究や技術開発に携わる科学者や研究者の社会的な役割や責任でした。これ以降、今までの発想と行動を変えようと思いました。一例ですが、(1) 科学者として、広い心、公平、正直 (open-mind, fair, honest) を実践すること、(2) 勇気を持って真実と信じられる情報を発信すること、を心がけてきています。

6. 社会貢献と人間学

我々の世代は、戦後の理想的な民主主義の環境で、福沢諭吉の「学問のすゝめ」の中の「天は人の上に人を造らず人の下に人を造らずといへり」と言う、人間が平等であることを教え込まれたと思います。幸い当時はおおらかな大学の雰囲気や充実していた職場でしたし、アイデアで勝負できる小集団の研究開発の中で、私は実に伸び伸びと育てられました。懐かしく感謝の気持ちを持って振り返っています。

組織の運用は、理想的には、人としての平等を維持しつつ、適材適所で役割と権限、義務や責任を分担しているはずですが、しかし、分かるのが遅いと言われそうですが、現実にはそうでないことに気がついたのは、重水設備を医療用に改造する前後からでした。どこにでもある学閥や、医学界の白い巨塔の問題が社会的に指摘され、この手の問題は無くなっていると思っていましたので、理解や納得できないまま悶々とした時が過ぎました。2007年から、「研究開発の成果を活かして社会貢献したい」と意識して行動した結果から、人間の本質として無くならない現象であることを実体験から感じました。現在は納得するまでには至っていませんが受け入れています。

工学を通じて社会貢献する場合に不可欠なことは、「社会を構成している人間の特性や本質を知ること」にやっと気がつきました。今の私の最大関心事は、

いろいろな角度から人間を知る「人間学」にあると感じています。

7. まとめ

人間関係が不得意であったことから理系の方面に進みました。大学時代までは理学的(哲学的)な発想と行動が中心でした。実験所に来てからは工学的な仕事を進めてきましたが、人間関係に馴染めなかった状態は続いていました。遅まきながら、工学を通じて社会貢献をしたいと意識した時に、それまで興味も関心もなかった「人間」について知ることの重要性を認識しました。独断はお許しいただくとして、人間の基本的な3つの特性は、「人は自分のことしか考えられない」、「人は評価されることだけを行う」、「人は常に不完全である」と仮定して、これに「基本的に人は皆それ程変わらない」を加えると、今までの自分の歴史の中で起こったことは、ほぼ理解できるし、受け入れられると感じました。このようなこともあり、自分の人生を自分で評価する方法の一つは、成功か失敗かに関わらず、経験したことの数とその密度の積分値であると理解して、これからも怯まずに挑戦し続けて行きたいと思っています。

【謝辞】

中性子捕捉療法に関する物理工学分野の研究開発は、全て医学生物学、化学薬学の中性子捕捉療法に関係した分野と協力関係の上で行われたものであり、ここで述べた研究成果を得る過程には、多くの方々の理解と協力がありました。特に、京都大学原子炉実験所で40年を超える期間の研究を実施させていただいたことに大きく依存しています。また、加速器を用いた実験研究では、広島大学の原爆医学放射能研究所、液体リチウム液膜流の実験研究では東京工業大学原子炉工学研究所から多大な便宜を受けました。関係した方々に、心より感謝の意を表します。

【参考文献】

- 2011年4月以降に言いたいことを込めた邦文論文。
- [1] 古林 徹、「原子力利用—原子力発電と中性子捕捉療法」、医学物理, 31 Sup. 3 (2011) 1-23.
 - [2] 古林 徹、「加速器 BNCT 照射システムの必要性」、<特集：岐路に立つ中性子捕捉療法>エネルギーレビュー, 2011年11月号 (2011) 8-11.
 - [3] 古林 徹、他、「液体リチウムターゲット加速器 BNCT 照射システムの将来性— $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ しきい値近傍反応中性子の利用—」、電気学会論文誌 C, 134 [9] (2014) 1406-1413.
 - [4] 古林 徹、「序文—BNCT の概要および加速器 BNCT 治療システムへの移行」及び「加速器 BNCT 照射システムの特徴と将来性—BNCT の原理からの発想」RADIOISOTOPES, 64 [1] (2015)、BNCT 特集号へ掲載予定

(P1) 集光型中性子共鳴スピネコー装置と集光ミラー開発の現状

(京大原子炉、京大工¹、高エネ機構²、北大³、理研⁴) ○日野正裕、小田達郎¹、吉永尚生、金山雅哉、杉山正明、川端祐司、遠藤仁²、山田悟史²、武田晋³、古坂道弘³、細島拓也⁴、森田晋也⁴、郭江⁴、加藤純一⁴、山形豊⁴、瀬戸秀紀²

○はじめに

現在、京大-KEK 連携の元、KEK-S 型課題(2009S07,2014S07)の支援を受け、J-PARC/MLF BL06 ビームラインに中性子共鳴スピネコー装置群:VIN ROSE(The Village of Neutron Resonance Spin Echo spectrometers)を建設中である。VIN ROSE は MIEZE 型と NRSE 型という 2 つ特徴の異なるスピネコー分光器を持ち、磁性体から生体高分子までの様々な試料のダイナミクス研究に利用する。2013 年度で特徴の異なる 2 本の中性子ガイド管からなるビームラインを完成させ、2014 年 4 月に初ビームを受けた。ガイド管に利用したすべての中性子スーパーミラーは京大炉のイオンビームスパッタ装置で製作した。そして京大炉が維持管理している日本原子力研究開発機構の研究用原子炉(JRR-3)の C3-1-2-2(MINE1)ポートで開発した MIEZE/NRSE 分光器を移設し、調整を開始した。

○VIN ROSE のための回転楕円体ミラー

中性子はナノ構造の時間-空間領域の両方をプローブ出来る希有な粒子であり、中性子スピネコー法は空間スケールで 0.1~100nm の空間領域をピコ秒~サブマイクロ秒をカバーできる。スピネコー法は中性子スピンという自由度を導入し、スピンの位相を精密制御することで、入射中性子のエネルギー分解能によって測定可能なエネルギー分解能が制限されること無く、高エネルギー分解能かつ高中性子強度を同時に実現する。しかし高分解能達成には、試料による微少な散乱角の変化によるスピンの位相を補正するための位相補正デバイスを確立する必要がある。そこで回転楕円体スーパーミラーを開発し、位相補正を行うと共に、J-PARC という世界最高クラスの輝度と低バックグラウンドを活かし、高輝度&高分解能を実現し微少試料測定を可能とする。さらにパルス中性子源の利点を活かして、より広い立体角での測定につなげる。

○金属基板による中性子集光ミラー開発

VIN ROSE に関わらず、J-PARC 等のパルス中性子源では TOF を用いて広い波長幅を扱うため、スーパーミラーは必須な光学デバイスである。高性能なスーパーミラーの実現には、層間の拡散だけでなく、基板の表面粗さも 0.5nm 程度以下に抑える必要がある。この制約のため、中性子導管用のミラーには、ガラスやシリコンの平板基板が利用される。しかし、

これらの素材を、曲率の大きな回転体に加工することは大変困難である。中性子源は体積線源のため、放射光と異なりビームを限界まで絞ることが有効ではなく、大強度中性子源でも集光サイズは 0.1mm 程度が最適なことが多い。そのため、集光ミラーの形状精度は緩和され、0.1mrad 程度でも十分な場合が多い。我々は、長さ 1m 程度の様々な曲率の回転(楕円)体スーパーミラーの実現を目指して、製作手法の開発を行っている。本講演では、その中で最も実用に近い、金属を母材とした集光ミラー開発を述べる。

○金属基板による中性子集光ミラー開発

金属を母材することで、機械加工用の NC 加工機^{*}での製作が可能となり、劇的な製作期間短縮とコスト削減が可能となる。また耐放射線にも優れ、分割して組み合わせ、構造材、例えばミラー自体を真空チャンバーや遮蔽としてもなど利用でき、今までの低速中性子輸送を根本的に変えられる可能性がある。しかし、一般に金属の結晶粒界により、サブナノメートルの表面粗さの実現が困難である。我々は、燐リッチで無欠陥な無電解ニッケルメッキ(NiP)を用いることで、表面粗さ 0.3nm 以下が実現可能である。NiP は切削加工も容易で硬度もありタフな表面を持つ。しかし回転楕円体は製膜も困難なため、まず製膜が容易な 1 次元楕円ミラー(長さ 550mm、幅 60mm)の製作を行い、評価を行った。これは J-PARC BL16(SOFIA)反射率計への導入を念頭に置き、長軸は 2150mm、短軸は 21.5mm とした。SOFIA で通常用いる波長(0.2-0.88 nm)の中性子を試料位置で集光するため、3Qc スーパーミラーを製膜した。また、理研における超精密加工と京大炉における製膜サイズの関係から、ミラーは 2 分割とした。反射率は若干の低い場所もあったが、0.8 程度とおおむね良好で金属基板スーパーミラーの可能性を実証できた。ただし、集光スポットサイズは、FWHM で 0.6mm 程度であり、改善の必要がある。この他、KUR-CN3 ビームラインで行った回転楕円体ミラーの集光実験など、当日は VIN ROSE 建設だけでなく、集光ミラー開発の現状の詳細を述べる。

^{*}KEK からの受託プロジェクト「中性子とミュオンの連携による「摩擦」と「潤滑」の本質的理解」における「集光型中性子共鳴スピネコー装置と集光ミラー開発」の実施のため、京大炉の工作棟に中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置を導入した。これらの詳細は吉永他の発表を参照されたい。

Current status of development of focusing neutron resonance spin echo spectrometer and supermirrors

Masahiro Hino, Tatsuhiro Oda, Hisao Yoshinaga, Masaya Kanayama, Masaaki Sugiyama, Yuji Kawabata, Hitoshi Endo, Norifumi Yamada, Shin Takeda, Michihiro Furusaka, Takuya Hosobata, Shin-ya Morita, Jin Guo, Junichi Kato, Yutaka Yamagata and Hiseki Seto

hino@rri.kyoto-u.ac.jp

(京大院工、京大原子炉¹) ○小田達郎、日野正裕¹、川端祐司¹

中性子スピンエコー (NSE) 法は、試料による中性子のエネルギー変化を、磁場中での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。従来の NSE 法 (Mezei 型) では、polarizer によって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 analyzer によりアップ/ダウンスピンのうち一方の中性子のみ計数し、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 (弾性散乱)、スピンの歳差角 (位相) の変化は試料前後で等しくなり、analyzer 後で観測される偏極度は polarizer 直後の偏極度まで回復する。非弾性散乱により中性子のエネルギーが変化した場合、試料の前後で磁場との相互作用の時間が変化し、したがって蓄積される位相変化が異なるため、偏極度は減少する。この偏極度の崩れ具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 つの共鳴スピンフリップパー (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ンエコー法 (NRSE; Neutron Resonance Spin Echo) という [2, 3]。現在 KEK と京都大学が連携して、茨城県東海村の J-PARC MLF BL06 に NRSE と MIEZE (Modulated intensity by zero effort) という 2 種類の共鳴スピンエコー装置を建設している [4]。

BL06 では、2014 年 4 月に初ビームを受入れ、ビーム強度測定や中性子導管の特性評価を行った。事前の導管ミラーの反射率測定や PHITS [5] によるビーム特性のシミュレーション結果との比較を行い、導管の性能について検討している。MIEZE、NRSE どちらの導管出口にも偏極スーパーミラーが置かれ、1 回反射ミラーおよび 2 回反射ソラーミラーを切り替えることで、対応する波長帯を選択することができる。現在 BL06 は MIEZE、NRSE それぞれ 1 台ずつのディスクチョッパーで運用しており、フレームオーバーラップを起こす長波長中性子については、単層膜の全反射によってフィルターを行う。偏極ミラーの切り替えとチョッパーの回転数、長波長フィルターの使用による波長帯の変化やフレームオーバーラップの抑制効果についても計算を行っており、これまで得られた実験結果との比較を述べる。

共鳴スピンエコー法の分解能を下げる要因の一つは、発散角をもったビームの中では飛行経路の長さ

が一定でないために、蓄積される位相差もばらつきが生じることである。NRSE では Mezei 型のようにビーム発散に伴う位相変化を磁場の形状で補正する 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検討されている [6, 7]。しかしこの補正方法を適用するには、RSF で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ンエ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。RSF 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。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はある。双極電磁石は、比較的低い消費電力で強い磁場を作ることができるという利点があるが、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位相のばらつきを生じさせる可能性がある。集光ミラーによる位相補正に対応した RSF の検討のため、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。また、BL06 の実験空間において、環境磁場測定を行い、磁気シールドの必要性や磁場の時間的変化についての基礎的なデータを収集した。発表では、これらの磁場測定の結果と中性子スピン制御についての数値シミュレーションを基にした、NRSE の位相補正体系についての設計について述べる。

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.*, *Zeitschrift für Physik B* **65** (1987) 269.
- [3] R. Gähler, *et al.*, *Physica B* **180** (1992) 899.
- [4] M. Hino, *et al.*, *Physics Procedia* **42** (2013) 136-141.
- [5] T. Sato, *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.* **50** (2013) 913-923.
- [6] M. Kitaguchi, *et al.*, *Physica B* **406** (2011) 2470.
- [7] T. Oda, *et al.*, *Physics Procedia* **42** (2013) 121-124

(P3) 中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置による計測評価

(京大原子炉、理研¹) ○吉永尚生、金山雅哉、細島拓也¹、森田晋也¹、山形 豊¹、日野正裕

京大炉は世界有数の中性子光学素子開発拠点であるが、平面ミラーのみで集光、つまり曲面形状のミラーは精度良く製作できなかった。今回 JST 光・量子融合連携研究開発プログラムの支援を受けて本格的に集光ミラー開発に着手し、2014 年 2 月に集光ミラー基板の粗加工及び取付け治具の製作等を目的としてコンピュータ数値制御 (CNC) 加工装置: Mazak 製の立形マシニングセンタ 530CLH を導入した。

本発表ではこのマシニングセンタの性能向上の一環として計測機器の導入及び初期評価の内容について述べる。

○はじめに

中性子集光光学素子の開発は、基板の粗加工、超精密加工、研磨、洗浄、多層膜コーティングを経て中性子光学素子として完成する。研磨までの各工程には必ず形状評価が行われ修正加工により精度を確保する。中性子集光光学素子の製作は精密な加工と形状評価が必須であり、本装置の導入は一連の工程の中で主に最初の工程とその計測評価を担う。

○立形マシニングセンタ/530CLH について

当機種で加工できる非切削物(ワーク)は幅 1,100mm、奥行き 530mm、高さ 510mm まで対応する。主軸で切削工具を掴み 12,000rpm まで回転させながら Z 軸方向に動き、ワークを X 軸、Y 軸方向に動かす且つ同時に数値制御することで 3 次元の曲面加工を可能としている。また自動工具交換装置 (ATC) により 30 種類の工具をもち替えて工作できる。CNC の方式には対話型プログラミング (Mazatrol) と汎用の言語として G コード、M コードによるプログラミング (EIA/ISO) とを選択できる。多くの加工は Mazatrol で対応できるが、シンプルな加工や複雑な形状についてはユーザーが自作のプログラムを作成して対応することになる。CNC で制御できる最小指令値は 0.1 μm であり、高精度な制御が可能である。また主軸にタッチセンサーを掴ませて機械の原点出しなどを半自動的に実施できる。ATC で切削工具からタッチセンサーにもち替えることによって加工したワークの形状を計測し、補正加工も可能である。本発表での計測にはこのタッチセンサーを使用した。

○面計測

タッチセンサーはワークに接するとプローブが傾き、これによって内部スイッチの抵抗値が変化することを検出して赤外線マシニングセンタに信号を送る。Mazatrol は定められた計測動作を行い、この信号の入力によって自動的にボス半径や穴径を計測し、

溝の幅や中心座標を算出してこれらを自動的に記憶して加工に反映できる。しかし、同一平面上の高さを格子状に計測して面の精度を出すような計測には対応しない。そこで EIA/ISO にて計測プログラムを作成した。このプログラムにより任意の矩形平面に対して任意の計測幅 (1 μm ~100mm) で計測できる。

○マシニングセンタの計測評価

平面の計測を実施するにあたって、マシニングセンタ自体の評価としてテーブル面全体を計測し、屋外とほぼ同条件に設置された本機の特性を評価した。まず、タッチセンサー本体の再現性について、テーブル面上の 1 点をくり返し計測したところ、タッチセンサーの送り速度を早送り速度の 5% に調整すればくり返し計測誤差は $\pm 0.1\mu\text{m}$ 以下であった。この計測はタッチセンサーの計測精度が極めて高いことだけでなく、マシニングセンタの送り精度、再現性も極めて高いことを示す。次に 1 時間ごとに 50mm 角の格子状にテーブル全面を計測し、7、8 月の日中の温度変化依存性を調べたところ、気温の上昇下降に対してわずかに時間がずれる形で計測値の変化がみられた。その変化の大きさはテーブル全面で最大約 13 μm となった。計測されたテーブル面の形状はほとんど変化がみられないことから、1 回の計測に長い時間をかけなければタッチセンサーにより形状を十分に評価しうることを確認した。本機で製作した集光ミラー基板(粗加工)の計測と同基板を理研の山形グループの Mitsutoyo 製 3 次元計測器による結果とを比較した。計測値、形状ともほぼ同等の傾向が得られている。

○総評

通常、加工機と計測器は別の装置であり、非計測物は一旦加工機から取外す必要がある。しかし我々はマシニングセンタのタッチセンサーを計測器として使用することで、ワークを取外すことなしに計測可能とした。これは再度ワークを加工機に取り付ける際に発生する誤差を回避できるという点で大きなメリットである。本発表では NC 加工機の現状を報告する。

(P4) X線ラジオグラフィによる水平管群を横切る気液二相流の流路内ボイド率分布計測

(神戸大院工、京大原子炉¹)

○三上昂太、馬場実咲、村川英樹、杉本勝美、竹中信幸、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：ケトル型リボイラなどの熱交換器内部において水平管群を垂直に横切る気液二相流が発生する。このような機器内の流動は高温高压である場合が多く、直接計測が困難である。そのため、従来からは矩形流路内に水平管群を設置し、機器内の流動を模擬した体系で実験的研究が行われている^[1]。従来の研究においては、二相流の流動特性を評価する上で重要なパラメータであるボイド率の計測が多くなされているが、空間平均ボイド率の計測や代表的な一点での局所ボイド率の計測が多く、伝熱管表面の伝熱特性や流動様式の遷移などを評価する上で重要とされる管周りボイド率分布計測はあまりなされていない。そこで、本研究では鉛直矩形流路内に設置した水平管群を横切る気液二相流を対象に、X線ラジオグラフィを用いることで流路内ボイド率分布の計測を行った。

2. 実験：試験流路はアクリル製、断面積 $90 \times 90 \text{mm}^2$ 、長さ 1700mm の鉛直矩形流路とし、管群を模擬したアクリル管を設置した。管群は、管外径 $D = 15 \text{mm}$ 、管ピッチ $P = 22.5 \text{mm}$ ($P/D = 1.5$) の正方配列とし、管3本と両壁面に半円状の管を設置したものを1行とし、8行を設置した。作動流体は水-空気とし、管群上流部にてコンプレッサから多孔体製散気管を通して空気を注入した。実験条件は、液相見かけ速度 $J_L = 0.1 \sim 0.3 \text{ m/s}$ 、気相見かけ速度 $J_G = 0.03 \sim 1.05 \text{ m/s}$ 、常温、大気圧下とした。

計測には、京都大学原子炉実験所のX線発生装置を用いた。X線発生装置から照射されたX線が撮影対象を通過し、コンバータを通して可視光に変換したものを冷却型CCDカメラによって撮影を行った。X線発生装置は電圧 80kV 、電流 5mA に設定した。X線発生装置の照射口の径 d は 20mm であり、発生装置から撮影対象までの距離 l を 4055mm とすることで、ビーム平行度 $l/d = 202.75$ とした。露光時間は 60 秒、撮影枚数は 3 枚とした。画像を処理する際のオフセットには鉛によって遮蔽した箇所の輝度を用い、各画像においてノイズ除去のためモルフオルジーフィルターを用いた。

3. 結果：流路内が液単相状態の画像と空の状態の画像を用いて画像処理することで、二相流状態のボイド率分布を求めた。図1に撮影した画像から求めたボイド率分布を示す。図1における流動様式が(a)は小気泡、(b)はチャーントービュレントとなる条

件での結果である。

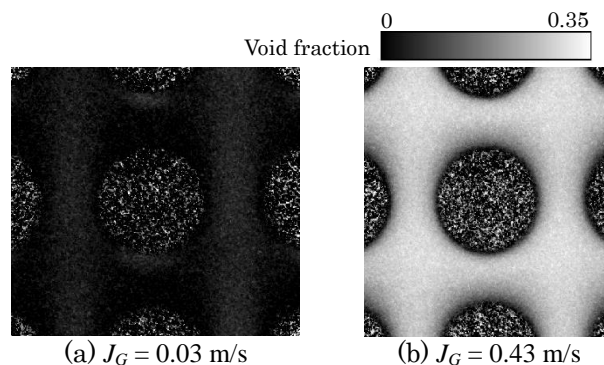


Fig.1 void fraction distribution around a tube at the 4th row in the center ($J_L = 0.2 \text{ m/s}$)

流動観察により、小気泡と大気泡のどちらが支配的であるかによって流動様式を区別している。気泡流は気泡径が数 mm 程度の小気泡が存在する比較的乱れが少ない流動、チャーントービュレントは管ギャップよりも気泡径が大きな大気泡が発生し、管群内において管周りが周期的に気相に満たされるような流動である。

図1より、小気泡の条件である(a)では、鉛直方向の管ギャップでのボイド率が高くなっており、管の上部および下部においてボイド率が低くなった。流れの乱れが比較的少なく気泡が主に鉛直方向の管ギャップを通過するため、このようなボイド率分布となったと考えられる。チャーントービュレントの条件である(b)では、気泡流と比べて流路内のボイド率の差が少なくなったが、流れに対する管の後流部分においてボイド率が低くなった。管周りを気相が満たす様な流れとなることで、管上部および下部でもボイド率が高くなったと考えられる。

X線撮影により水平管群を横切る気液二相流の流路内ボイド率分布を計測し、流動の違いによる定性的な傾向を以上のように明らかにした。

参考文献

- [1] Dowlati, R., Kawaji, M., and Chan, A.M.C., "Pitch-to-diameter effects on two-phase flow across an in-line tube bundle", *AICHE Journal*, Vol.36, No.5 (1990), pp.765-772.

(P5) LC-MS を用いた皮膚蛋白質中におけるアスパラギン酸(Asp)残基の異性体分析

(京大院理、国際医療福祉大¹、京大原子炉²) ○鈴木結、坂上弘明¹、藤井紀子²

【緒言】通常、生命体を構成するアミノ酸はL型であるが、近年、加齢や紫外線により、異常なD型のアミノ酸残基が蛋白質中に蓄積することが明らかとなった。特に、アスパラギン酸(L- α -Asp)残基の異性体(L- β -, D- α -, D- β -Asp)が、白内障やアルツハイマー病など、様々な加齢性疾患の組織中で見ついている^{[1],[2]}。Asp残基異性体は、正常なL- α -Asp残基の異性化、またはL- α -Asn残基の脱アミド化により生成し、Asp残基に側鎖の反転や主鎖の伸長をもたらす。これにより、蛋白質の立体構造が変化し、その機能に影響を与え、疾患に関連するのではないかと考えられている。皮膚の蛋白質においても、加齢や紫外線によってAsp残基異性体が蓄積することが免疫組織染色により明らかとなった^[3]。この結果は皮膚の光老化とAsp残基異性体との関連を示唆するものであったが、どの蛋白質の、何残基目にAsp残基異性体があるのかは今まで不明であった。そこで本研究では、液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)を用いて、皮膚蛋白質中のAsp残基異性体の網羅的解析を行った^[4]。

【実験方法】生後5週齢のマウスの皮膚切片を8M Urea中でホモジナイズし、抽出した蛋白質をトリプシン消化後、LC-MSで分析した。

【結果と考察】コラーゲン(I) $\alpha 1$ 鎖中に、2種類のAsp残基異性体を発見した。また、このAsp残基異性体はコラーゲンの三重らせん領域に存在し、Asn⁹⁰¹残基の脱アミドにより生じていることが分かった(N⁹⁰¹GDRGETGPAGPAGPIGPAGAR⁹²²)。図1-aは、同一配列をもつペプチドが異なる時間に溶出しており、物理的性質の違いからAsp残基異性体の存在を示唆していた。また、図1-b~1-dにおいて、peptide 1ではm/z=1012であった断片の質量がpeptide 2およびpeptide 3では+1増加していることから、Asn⁹⁰¹残基の脱アミドによる側鎖の置換が示唆された。コラーゲン(I)は皮膚蛋白質の約7割を占め、2本の $\alpha 1$ 鎖と1本の $\alpha 2$ 鎖からなる三重らせん構造により、結合組織の強度を保っている。Asn⁹⁰¹残基の脱アミド化は、側鎖がアミド基からカルボキシル基へ変化することにより負電荷を生じ、加えてAsn⁹⁰¹残基の脱アミド化に由来するAsp⁹⁰¹残基の異性化が、側鎖の反転や主鎖の伸長をもたらす。そのため、コラーゲンの三重らせん構造に大きな変化が生じていると予測され、その機能にも影響を与えることが示唆された。

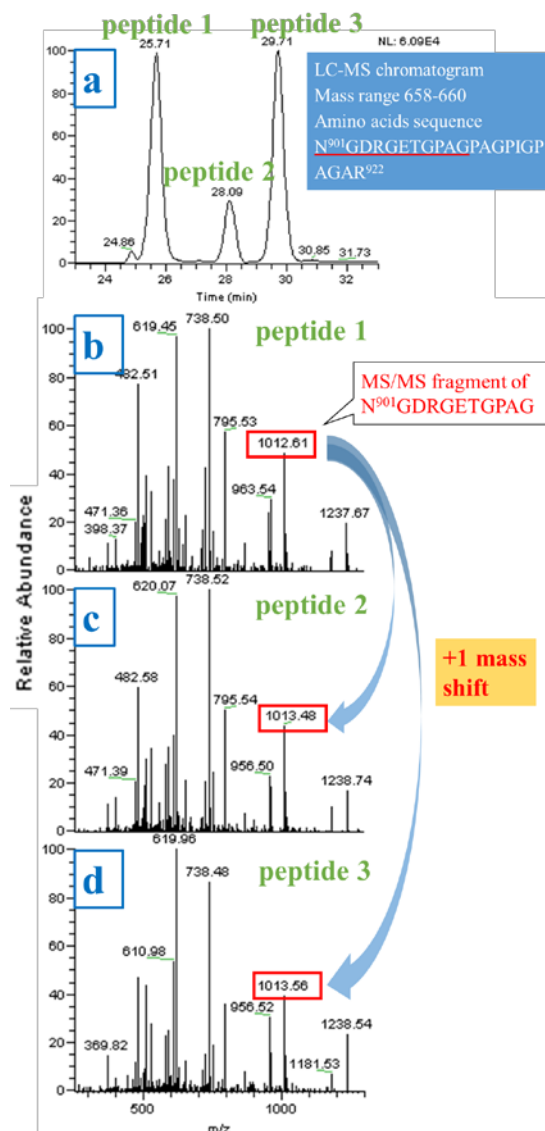


Fig. 1. LC-MS chromatogram (a) and MS/MS spectra (b-d) of the tryptic peptides of collagen $\alpha 1$ (I) chain (N⁹⁰¹GDRGETGPAGPAGPIGPAGAR⁹²²) from 5-weeks-old mouse skin.

【参考文献】

- [1] N. Fujii, et al., *Biochim. Biophys. Acta, Prot. Struct. Mol. Enzymol.*, **1204**, 157-163 (1994).
- [2] R. Shapira, C. H. Chou, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **146**, 1342-1349 (1987).
- [3] N. Fujii, et al., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **204**, 1047-1051 (2002).
- [4] N. Fujii, et al., *J. Biol. Chem.*, **287**, 39992-40002 (2012).

(P6)

(京大原子炉) ○高田匠、藤井紀子

1. はじめに :

生体内蛋白質は従来、L-アミノ酸のみから構成されると考えられてきたが、近年、加齢性疾患の原因蛋白質中に D-アミノ酸が存在することが報告されてきた。我々は生体内蛋白質中で部位特異的に生じるアスパラギン酸 (Asp) の異性化 (D-Asp 化) に着目し、網羅的一斉検索手法の開発に取り組み、様々な部位で D-Asp を見出し報告してきた。しかしながら、蛋白質中に形成された D-Asp がその蛋白質の生化学的性質や機能にどのような影響を及ぼすのかに関する報告はいまだに少ない。これは蛋白質中に D-アミノ酸を導入する技術がないため、任意の部位に D-アミノ酸を挿入した蛋白質の調整が困難であったことに起因する。そこで、本研究では近年報告された六量体形成能をもつヒト α B-クリスタリン由来ペプチド中 Asp を 4 種の異性体 (L- α -Asp、L- β -Asp、D- α -Asp、D- β -Asp) に置換したペプチドを作成し多量体形成能、安定性、分子間相互作用に Asp 異性化が及ぼす影響を調査した。

2. 実験 :

KLKVLGDVIEV の配列から成るペプチド中の Asp を L- β -Asp、D- α -Asp、D- β -Asp にそれぞれ置換したペプチドを F-moc 固相合成法を用いて合成し、それらの生化学的性質の違いについて調べた。また、

大腸菌を用いて作成したリコンビナントヒト α B-クリスタリン、ヒト水晶体可溶性蛋白質抽出物との相互作用解析を実施した。

3. 結果 :

全 Asp 異性体含有ペプチドが、ほぼ同サイズの六量体を形成したことから、Asp 異性化が六量体形成能に及ぼす影響は小さいことが示唆された。興味深いことに D- β -Asp 含有六量体にのみ中性～酸性領域における著しい凝集能が確認された。さらに、このポリペプチド凝集が、 α B-クリスタリンや水晶体内可溶性蛋白質の凝集を引き起こすことが示された。

4. 考察 :

これまで、結合型の D-アミノ酸生成が引き起こす蛋白質会合体への構造・機能変化に関する報告は少なかった。今回はじめて、D- β -Asp 含有非天然ペプチドのみに低 pH における顕著な凝集傾向が見られた。これは、Asp 異性化がペプチド主鎖伸長や側鎖の反転を誘起し、構造変化を経て凝集能が増加したためと考えられる。また、異性化 Asp 含有ペプチドのみが分子シャペロンでもある α B-クリスタリン機能不全・凝集を引き起こすという結果は、加齢に伴い生じる結合型 D-アミノ酸と、その異性体が加齢性の白内障の原因になる可能性を示した。

Asp Isomerizations Caused Lens Protein Insolubilization

Takumi Takata and Noriko Fujii

E-mail : takumi@rri.kyoto-u.ac.jp

(P7) ストロンチウム及びカルシウムの化学交換法における同位体分別研究

(大産大、東工大原子炉¹、京大炉²) ○ 碓隆太、佐久間洋一¹、伊藤彩、藤井俊行²、福谷哲²、芝原雄司²

1. はじめに：化学交換法における質量に依存しない同位体効果の発見が80年代後半、藤井（東工大）らによりウランにおいて、異常同位体効果が発見され[1]、90年代中頃、西澤（阪大）らにより、奇/偶同位体効果（質量に依存しない同位体効果）の原因が核電荷分布の同位体差にある可能性がストロンチウムにおいて指摘された[2]。一方、カルシウム48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、我々の会議報告[3]や[4]において質量に依存する同位体効果が示唆されている。ストロンチウムの核種移行に伴う同位体分別研究として、同位体効果が見やすく取扱いも容易な同族元素のカルシウムを用いて、質量分析計により、大環状ポリエーテル（各種クラウンエーテル）等による液液抽出・化学交換法に対する同位体分別効果、特にフィールドシフト、マスシフト、核スピン効果等、質量に依存しない同位体効果も含めた依存性の検証を行う。

2. 実験： $^{40}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{48}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (有機相) \rightleftharpoons $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水相) + $^{40}\text{Ca}^{2+}\text{L}$ (有機相): (Lはクラウンエーテル) 液-液抽出法で、上記化学平衡により選択的に軽元素(^{40}Ca)がクラウンエーテル側に濃縮され、TIMSを用いた同位体比測定から質量効果を確認した。

3. 結果：表1にこれまでのSr及びCaの単位質量当りの分離係数の主な実験結果一覧を示す。総じて、Sr・Ca共に、クラウンエーテルはイオン交換法と比較して数十倍の分離係数を与え、同位体効果に留まらず分離に応用可能な能力を有しているといえる。

100 (Ca)	LLE with DC18C6. 0.07M CHCl ₃	25	[8]
36-15 (Ca)	LLE with HDEHP(di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid)	10-50	[9]
130 (Ca)	LLE with amalgam. 0.27-0.68M Ca/liter Hg	25	[10]
2.3 (Ca)	Ion exchange chromatography with Dowex50	room temp.	[11]
98 (Ca)	CRC(cryptand2B.2.2). 0.01M CaCl ₂ +CH ₃ OH/CHCl ₃	20	[12]
63 (Ca)	CRC (18C6) 0.01M CaCl ₂ +CH ₃ OH/CHCl ₃	20	
2.8 (Ca)	Iminodiacetate resin 0.95M NaCl+0.05M CaCl ₂	25	
56-130 (Ca)	CRC (cryptand2B.2.2) CH ₃ OH/CHCl ₃ /H ₂ O	-21-21	[13]
24 (Ca)	CRC (benzo-18C6). 0.02M Ca + 9M HCl	30	[14]
76 (Ca)	CRC (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mm φ, 1m)	40	[15]
8.9 (Ca)	CRC (benzo-15C5). 12M HCl (0.8mm φ, 1m)	50	
150* (Ca)	LLE with DC18C6 0.07M CHCl ₃	20	This work

Table 1. Unit mass enrichment factors of Sr and Ca isotope separation. *: Preliminary

参考文献

[1] Y. Fujii *et al.*, Z. Naturforsch., **44a** (1989) 395.
 [2] K. Nishizawa *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **32** (1995) 1230.
 [3] R. Hazama *et al.*, Proc. of 6th Rencontres du Vietnam, Gioi Publishers (2007) 383: arXiv0710.3840.[nucl-ex].
 [4] Y. Fujii *et al.*, Isotopes in Environmental and Health Studies, Vol. **46**, No.2, (2010) 233.
 [5] Y. Ban *et al.*, Sep. Sci. Technol. **36**(2001)2165.
 [6] J. Aaltonen, Suom. Kem., **B45** (1972) 141.
 [7] T. Oi *et al.*, Sep. Sci. Technol., **27** (1992) 631.
 [8] B.E. Jepson *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**(1976)1175.
 [9] E.P. Horwitz *et al.*, J. Chromatography **125**(1976)203.
 [10] D. Zucker *et al.*, J. Chem. Phys. **41**(1964)1678.
 [11] B.E. Jepson *et al.*, Sep. Sci. Technol. **19**(1984)173.
 [12] B.E. Jepson *et al.*, Sep. Sci. Technol. **25**(1990)1893.
 [13] K.G. Heumann *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**(1980)406.
 [14] K. Hayasaka *et al.*, Prog. Nucl. Energ. **50**(2008)510.
 [15] S. Nemoto *et al.*, J. Nucl. Sci. Tech. Vol. **49**, No. 4, (2012) 425.

$\epsilon / \Delta M$ [$\times 10^{-5}$]	Method and system	Temp. (°C)	Ref.
51-17 (Sr)	Liquid-liquid extraction (LLE) with dicyclohexano-18-crown-6 (DC18C6). 2.3M-0.5M Sr in aqueous phase.	20±0.5	[2]
14 (Sr)	Crown-ether resin chromatography (CRC). 1.3m 0.1-0.01M Sr + 2M HCl	35±2	[5]
5.6 (Sr)	CRC. 1.3m 0.1M Sr + 3M HNO ₃	35±2	
2.3 (Sr)	α -hydroxyisobutyrate	Not specified	[6]
0.31 (Sr)	Cation-exchange chromatography with Sr lactate.	25±0.2	[7]

(P8) シェール岩石中のヨウ素濃縮機構の解析によるスイートスポット探査手法の確立

(京大原子炉) ○関本俊

1. はじめに：化石資源の枯渇、値段の高騰が世界中で危惧されている中、近年アメリカでシェールガス・オイルという新たなエネルギー資源の獲得が始まった。シェールは頁岩と呼ばれる泥岩の一種であり、その採掘は、水圧粉砕（フラクチャリング）という新技術が確立されたことで、可能となった。但し、シェール層の全体がシェールガス採掘の対象ではなく、より生産効率の高いスイートスポットと呼ばれる部分が、その対象となる。しかし、スイートスポットの探索は、現時点では試行錯誤に頼っており、フラクチャリングで作られたシェールガス・オイル抽出用の管が、それらの採掘にすべて有効に利用されているわけではない。フラクチャリングには、大量の水ベースの流体が用いられるため、無駄なフラクチャリングを減らすことは、シェールオイル・ガス採掘の劇的なコストダウンにつながる事が予想される。

発表者らは、平成 25 年度に、岩石試料中の微量ハロゲン元素（塩素、臭素、ヨウ素）を精密に定量する方法を、従来の放射化学的中性子放射化分析法（Radiochemical Neutron Activation Analysis, RNAA）を改良することにより開発した[1]。その手法を用いて、米国地質調査所が発行する、二種類のスイートスポット由来のシェール岩石標準試料中のハロゲン含有量を分析したところ、これらのシェール岩石においては、地殻に存在する岩石に比べて、ヨウ素が 2-3 桁濃縮していることを発見した。これまで、スイートスポットと非スイートスポットの区別は、経験則に基づいた試行錯誤に頼ってきたが、申請者らが明らかにしたシェール岩石中のヨウ素濃縮という事実は、将来、新たな科学データに基づいたスイートスポットの探索を可能にすることが期待される。

そこで本研究では、オーストラリアと幌延のシェール岩石を対象として、(i) シェール岩石中のハロゲン元素濃度の分析とヨウ素の濃縮の確立、(ii) シェール岩石中のハロゲン以外の元素濃度の分析と濃縮機構の解明、(iii) シェール岩石中の濃縮元素の化学的データと地質学的データに基づくスイートスポット探査手法の体系化、を目指す。

2. 実験：シェール岩石は、北米大陸やオーストラリアにおいては広域に、またヨーロッパの一部や北日本（北海道の幌延など）においても、その存在が確認されている。本研究では、幌延のシェール岩石（頁岩）を分析の対象とする。

上記の(i)は、シェール岩石においては、地殻に存在する岩石（安山岩、玄武岩、花崗岩）に比べて、

ヨウ素が 2-3 桁濃縮しているという事実に基づいて進められる。本研究では、まず多くのシェール岩石のハロゲンの分析を行い、ヨウ素の濃縮をシェール岩石中の化学的特徴として確立する。ハロゲンの分析は、RNAA により行われる。

(ii)では、シェール岩石中のヒ素(As)、セレン(Se)の濃縮の可能性に基づき、多くのシェール岩石に対しハロゲン以外の元素分析も行う。シェール岩石中での濃縮が確認された元素は、その濃縮機構を明らかにし、ヨウ素と同様に、シェール岩石の化学的特徴として確立する。ハロゲン以外の元素分析は、機器中性子放射化分析法(INAA)により行われる。発表者がこれまでに何度も経験がある本手法は、同時に多元素を分析することが可能であり、通常は As, Se を含む約 35 元素についての分析値が得られる。

3. 結果：発表者らによる先行実験の結果を図 1 に示す。シェール岩石においては、地殻に存在する岩石（安山岩、玄武岩、花崗岩）に比べて、ヨウ素が 2-3 桁濃縮していることが分かった（図 1: 花崗岩を例として示す。安山岩、玄武岩でも同様の傾向を示す）。

ヨウ素以外のハロゲン（塩素、臭素）やその他の元素（岩石中に比較的多く含まれる元素で 1000 ppm 以上の含有量をもつ）については、シェール岩石と地殻岩石との間で、その組成に大きな違いは見られなかった。このことは、ヨウ素が頁岩の初期状態の構成物であるシダや藻などの植物の残滓に含まれる有機物に多く含まれることや、地球化学的にヨウ素が堆積物中に濃縮しやすいことから、十分に妥当な結果であり、多くのシェール岩石で、ヨウ素の濃縮が期待される。

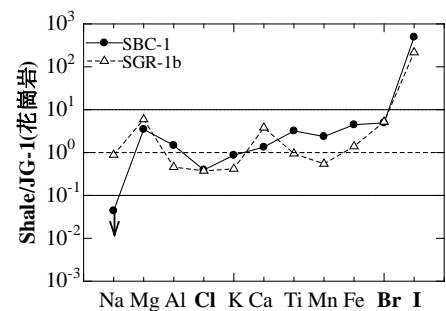


Fig. 1. Ratio of shale rock samples to crust material in halogens and the other elements.

参考文献

[1] S. Sekimoto and M. Ebihara, Anal. Chem., 85 (2013) 6336-6341.

(P9) γ 線照射反応場での生成反応種制御による純銅ナノ粒子の合成

(大阪府大工、京大原子炉¹) ○堀達朗、岩瀬彰宏、阪本雅昭¹、堀史説

1. はじめに

銅ナノ微粒子は資源として安価であり、単体金属としては銀に次ぐ導電率を持つため、銀ナノ微粒子に代わる導電性ナノインクや電気的材料等の幅広い分野での利用が期待されている。また可視光域の560~580 nm付近に局在表面プラズモン共鳴に起因するピークを持つことから、光学的な応用も期待できる材料であり、元素戦略的観点から特に重要な粒子の一つである。一般に銅微粒子は化学的手法などを用いて有機溶媒系で合成されているが、表面活性が高いため液相還元では酸化・再溶解が起りやすく、ナノサイズレベルでの合成が非常に難しい。我々のグループではこれまで非平衡還元反応を励起促進する γ 線照射還元法を用いて銅ナノ微粒子の合成を試み、純水に銅錯体と界面活性剤のみを添加した溶液において10~20ナノメートル程度の銅ナノ微粒子の生成に成功している[1]。しかし、この方法では酸化銅と純銅が同時に混在して生成しており、このうち酸化銅は導電性が低いため導電性材としては利用できない。水溶液中の γ 線照射還元では、酸化性のOHラジカルも発生しているために、このような還元と酸化が同時に起こったためであると結論付けられた。そこで、ラジカル捕捉剤を溶液に添加して照射することにより、還元過程で発生するこの酸化性ラジカルによる銅原子の還元の阻害を抑制することで酸化銅を含まない純銅ナノ微粒子のみの合成ができると考え、ラジカル捕捉剤としてアルコール系の溶媒の添加効果について検討した。本研究では添加剤の種類を変えた水溶液に対して γ 線照射還元で生成した粒子を抽出し、微細構造の評価などを行い添加剤の酸化抑制効果について検討した。

2. 実験

イオン交換水に $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.50 mM、界面活性剤SDS 10 mMを調製した溶液にラジカル捕捉剤としてエチレングリコール (EG) もしくはジエチレングリコール (DEG) 8.5 vol%をそれぞれ添加した溶液20 mlを調製後、10分間Arガスで脱気し、京大原子炉コバルト60 γ 線照射施設にて室温(圧縮空気冷却)で線量率2.0 kGy/h、線量20 kGyの γ 線照射を行った。照射後に溶液の吸光度測定を行い、生成した粒子は回収して透過型電子顕微鏡 (TEM)、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM)による観察を行った。

3. 結果

γ 線照射後の溶液はEG及びDEGを添加した溶液ともに赤色を示しているが、明らかに色あいが異なっていた。TEM像から生成した粒子はいずれもラジカル捕捉剤を添加していない場合に比べ分散性が向上していた。特にEGを添加した溶液では粒径が30 nmを超える大きな粒子は見られず、生成した粒子は平均粒径10 nm以下であった。またEG添加の生成粒子は電子線回折から完全なfcc構造の純銅のみが観察され、完全に酸化が抑制されていることがわかった。吸光度スペクトルからもこのことは確認でき、両溶液とも可視光域の570 nm付近に銅ナノ微粒子の吸収ピークが見られたが、DEGを添加した溶液では370 nm付近に亜酸化銅ナノ微粒子の生成に対応するピークが僅かに確認されたのに対し、EGを添加した溶液では酸化銅のピークはほぼ完全に消失していた。このような無酸化銅生成の励起反応場における還元プロセスについて考察する。溶媒にラジカル捕捉剤であるDEGやEGなどを添加すると、 γ 線照射による水分子の分解によって発生するヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)によってヒドロキシ基が酸化される。これにより照射溶液中のヒドロキシラジカル濃度は減少するとともに、酸化されたラジカル捕捉剤も還元種として作用するため、還元種濃度の割合が急激に増加し、イオンの酸化が抑制される。一方、還元種とイオンの反応断面積が増加し、還元速度が速くなることで核生成密度が増加したため、分散性の良い銅ナノ微粒子が生成したと考えられる。

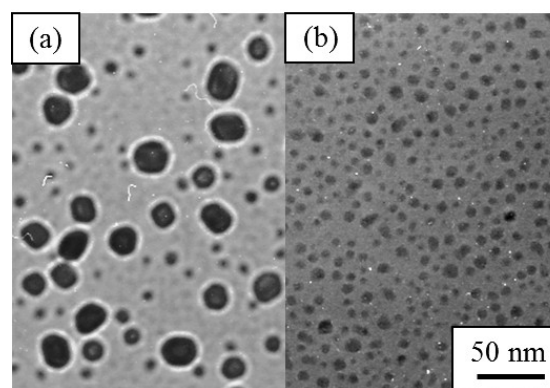


図1 γ 線照射還元法によって合成した銅ナノ微粒子のTEM像 (a) DEG添加, (b) EG添加

[1] Tatsuro Hori et al 2014 Jpn. J. Appl. Phys. 53 05FC05

Synthesis of pure copper nanoparticles by controlling generated reactive species under γ -ray irradiation reaction field

Tatsuro Hori, Akihiro Iwase, Fuminobu Hori* and Masaaki Sakamoto

*horif@mtr.osakafu-u.ac.jp

(P10)中性子照射したタングステンにおける照射欠陥分布と水素同位体滞留挙動に関する研究

(静大理、静大院理¹、富山大水素研²、東北大金研³、原子力機構⁴) ○藤田啓恵、佐藤美咲¹、湯山健太¹、Xiao-Chun Li、波多野 雄治²、外山 健³、太田 雅之⁴、落合 謙太郎⁴、近田 拓未¹、大矢 恭久¹

1. はじめに：核融合炉第一壁には、高融点・低スパッタ率であるタングステン(W)の利用が検討されている。炉運転中においてD-T反応より生じる14 MeV中性子の第一壁への照射により照射損傷が導入され、水素同位体の安定な捕捉サイトとなるため、水素同位体滞留量の増加が予想される。そのため、中性子照射したW中における水素同位体滞留挙動の解明は重要である。中性子照射したWは放射化の問題があり取扱いが難しいため、これまで重イオン照射Wによる模擬実験が主に行われてきた。しかし重イオン照射による試料中の欠陥分布は表面付近に集中するのにに対し、中性子照射による欠陥はバルク中に均一に導入されるため、試料中の水素同位体の滞留挙動は中性子照射と重イオン照射で大きく異なることが考えられる。本研究では、W試料に鉄イオン(Fe²⁺)、核分裂反応による中性子またはD-T核融合反応による中性子を照射し照射損傷を導入した後に、重水素照射を行い、重水素滞留量を昇温脱離法(TDS)によって評価した。これらの結果から、重イオン及び異なる中性子源による欠陥形成と重水素滞留挙動の相関について考察した。

2. 実験：アライドマテリアル社製の歪取加工済W(6 mm^φ×0.5 mm^l)を用い、高真空下(<10⁻⁶ Pa)で1173 Kにて加熱処理を行った。重イオン照射として6 MeV Fe²⁺を照射損傷量0.01、0.1 dpaまで照射した。核分裂反応中性子照射は京都大学原子炉実験所にて4.3×10⁻⁴ dpaまで行った。また、核融合中性子照射では日本原子力研究開発機構FNS施設にて1×10⁻⁶ dpaまで14 MeV中性子照射を行った。これらの試料に重水素イオンを照射エネルギー1.0 keV D₂⁺、フラックス8.75×10¹⁷ D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンスを1.0×10²² D⁺ m⁻²にて照射した後、重水素放出挙動評価のために昇温速度30 K min⁻¹にて昇温脱離(TDS)法を行った。

3. 結果：図に各試料におけるD₂TDSスペクトルを示す。TDSスペクトルは400、550、650、850 Kの温度に脱離ピークを持つと考えた。過去の研究よりPeak 1(400 K)は表面吸着および転位ループによる重水素捕捉、Peak 2、3(550、650 K)は原子空孔及び原子空孔集合体による捕捉、Peak 4(850 K)はボイ

ドによる捕捉と考えた[2]。Fe²⁺照射試料ではPeak 1における重水素滞留量は照射損傷量に依存しないことから、表面吸着および転位ループによる重水素捕捉が飽和していると考えられる。Peak 2、3による重水素の脱離は照射損傷量の増加に伴い減少する一方、Peak 4は増加することが示された。この結果から、高照射損傷量ではボイドが形成し、重水素の安定な捕捉サイトになることが示唆された。また、核融合反応中性子照射ではPeak 2においてFe²⁺ 0.1 dpa照射試料と同程度の重水素滞留量となり、原子空孔が形成していると考えられる。核分裂反応中性子照射ではPeak 1の重水素滞留量のみ増加より、重水素は主に表面吸着及び転位ループによる捕捉により滞留していると考えた。これらの実験結果から、中性子のエネルギー分布により形成される欠陥種が異なり、14 MeV中性子による照射欠陥はFe²⁺照射に比べ低損傷量であっても安定に重水素を捕捉する可能性が示唆された。

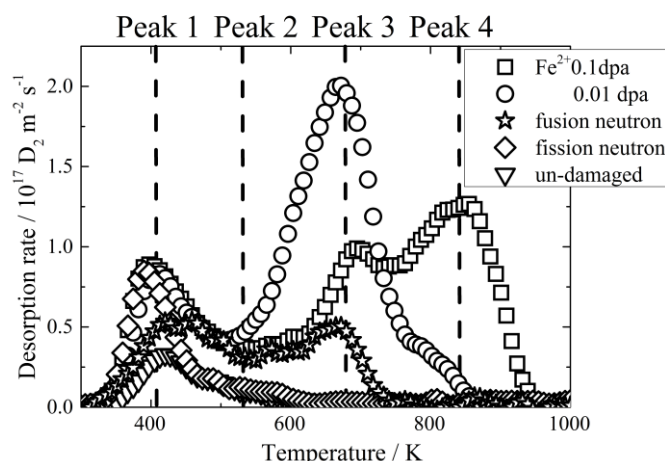


Fig. D₂ TDS spectra for each sample

参考文献

- [1] M. Shimada, *et al.*: Fusion Eng. Des. **87** (2012) 1166.
- [2] M. Kobayashi, *et al.*: Fusion Eng. Des. **88** (2013) 1749.

(P11) 重金属吸着に伴う界面活性剤のナノ構造変化の KUR-SANS を用いた観測と解析

(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. はじめに：

採鉱の際によく用いられる鉱物表面の界面の性質を利用した方法を応用して、有用資源イオンや有害廃棄物イオンを溶液中から除去、回収する方法をイオン浮選[1,2]という。このイオン浮選の過程において界面活性剤は捕集材として重要な役割を果たし、界面活性剤は対象物質に吸着した後に様々なナノスケールの構造を呈する事が知られている。このナノ構造変化は浮選の効果に大きな影響を与えると考えられる。これまで著者らは、最もポピュラーな重金属イオンである銅イオンの存在下、界面活性剤によるイオン浮選の際の試料内部ナノ構造変化を KUR-SANS を用いた小角中性子散乱法により観測し、上記イオンの回収効率の向上につながる知見を得ることを目的として研究を行なっている。

2. 実験：

本研究においてイオン浮選用いた界面活性剤は、日常的によく利用されている Sodium Oleate (SO) である。試料調製においては、SO の 30 mM 重水溶液を作製後、塩化銅(CuCl₂)の重水溶液(5 mM)を滴下し、pH を塩酸と水酸化ナトリウムにより 7, 8, 10, 12 に調整した。この溶液、及び、イオン浮選実験後の溶液を石英セルに封入し SANS(小角中性子散乱)実験用の試料とした。SANS 実験は、京都大学原子炉実験所の KUR-SANS(CN-2、波長 2.8 Å)を用いて行った。

3. 結果：

イオン浮選前の銅添加後の SO 重水溶液の各 pH における SANS プロファイルを図 1 に、浮選後の溶液の SANS プロファイルを図 2 に示す。SANS プロファイルの変化から、pH= 12 を除いた試料において、浮選により小角側の若干の散乱強度の減少が確認された。この結果は、イオン浮選において、比較的大きなナノ構造体がより高い効率で回収されている事を示唆している。

今回は、より詳細な検討の為に、構造体の形状の大枠についての半定量的な知見を得る事ができる距離分布関数の相関距離依存性による分析を行なった。一例として、pH=10 での銅添加後試料の結果を図 3 に示す。左右対称なベル型曲線の分布から構造体は球状であると推察される。

参考文献

- [1] F. Sebba, *Ion flotation* (Elsevier, Amsterdam, 1962)
- [2] E. J. Mahne and T. A. Pinfeld, *J. Appl. Chem.*, **18** (1968) 52-54.

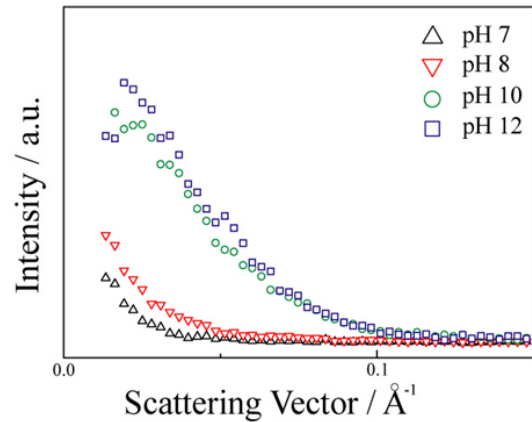


Fig.1 SANS profiles of Sodium Oleate in D₂O containing CuCl₂ before flotation.

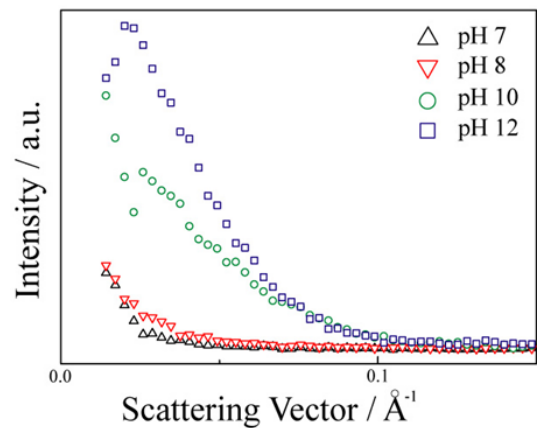


Fig.2 SANS profiles of Sodium Oleate in D₂O containing CuCl₂ after flotation.

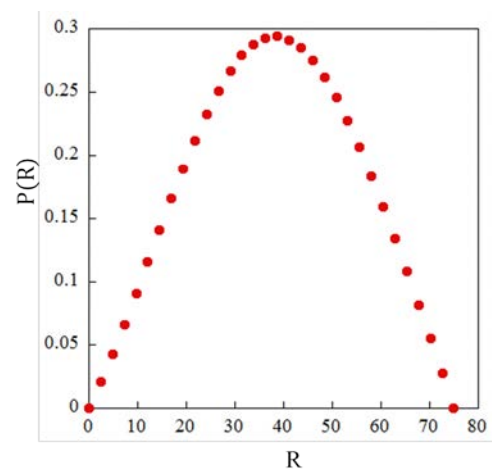


Fig.3 Distance distribution function of Sodium Oleate in D₂O containing CuCl₂.

(P12) メカニカルアロイング法で作製した Li-Ge-P-S 系のイオン伝導空間解析

(京大院工、京大原子炉¹) ○笠井拓矢、小野寺陽平¹、森一広¹、福永俊晴¹

1. はじめに：ノートパソコンやスマートフォン等のモバイル機器には、主にリチウムイオン二次電池が搭載されている。しかし、現行のリチウムイオン二次電池は電解質として有機電解液を用いているため、潜在的に発火の危険性を孕んでいる。そこで、電池の安全性を向上させるために、不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池の実用化が注目を浴びている。様々なリチウムイオン伝導体の開発研究が精力的に進められているが、中でも、近年、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶が室温において 1.2×10^{-2} S/cm という極めて高い電気伝導度を示すことが報告された [1]。本研究では、メカニカルアロイング法によるガラス化をベースにして $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶を作製し、ガラスから結晶への構造の変化とイオン伝導特性の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験：メカニカルアロイング (MA) 法により $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{75}(\text{P}_2\text{S}_5)_{25}$ ガラスおよび $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{66.7}(\text{GeS}_2)_{33.3}$ ガラスを作製し、さらに、これらの2種類のガラスを MA することにより ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスを作製した。その後、 ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスを熱処理することで ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の作製に成功した。ガラス試料については交流インピーダンス法により電気伝導度を測定した。パルス中性子および放射光 X 線回折実験は、大強度陽子加速器施設 J-PARC/MLF の NOVA 分光器および大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインを用いて実施した。得られた構造データを基にした Reverse Monte Carlo (RMC) modeling により、実験データを再現する三次元構造を構築した。尚、本研究では、既存のソフトウェア RMC++[2]および RMCA[3]を使用した。

3. 結果： ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの室温で測定した電気伝導度は 2.7×10^{-5} S/cm を示し、ガラスの結晶化により電気伝導度が3桁近く上昇することが分かった。このような電気伝導度の向上を構造学的に明らかにするために、RMC modeling によって得られた ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の三次元構造中から、Li イオンが存在可能な空間 (= 空隙; void) を抽出した。Fig.1 に、ガラスおよび結晶の RMC 空間 (厚さ 2.2~2.6 Å) における Li イオンと空隙の分布を示す。Fig.1 から、 ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスを熱処理することにより、部分的に途切れていた空隙が連結していることを確認した。このことから、空隙の連結によって Li イオンの伝導経路が形成され、それによって ${}^7\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の電気伝導度が大きく上昇したと考えられる。

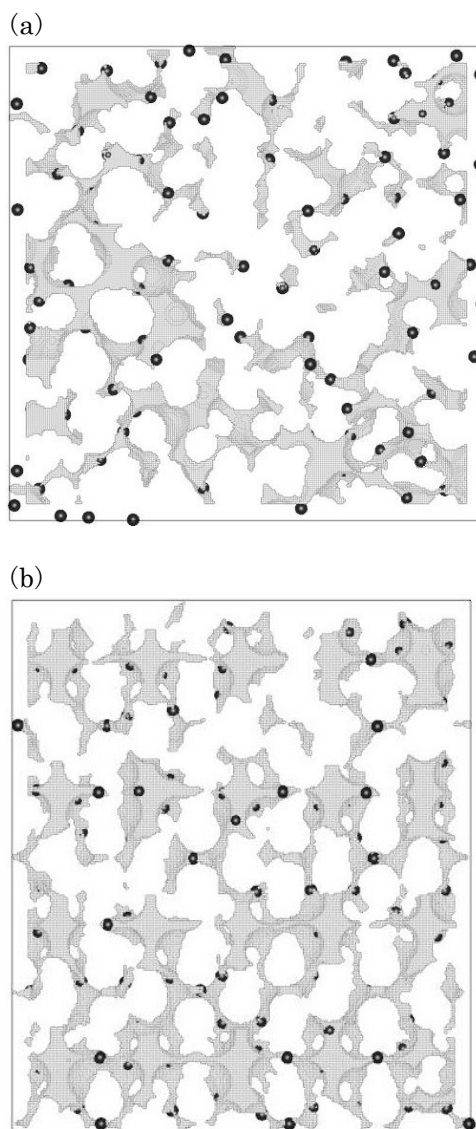


Fig. 1. Spatial distribution of Li^+ cations (black spheres) and voids (grey domains) in 2.2-2.6 Å sliced RMC cells of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ glass (a) and crystal (b).

参考文献

- [1] R. Kanno, *et al.*, Nature Materials, **10** (2011) 682-686.
- [2] G. Evrard, L. Pusztai, Journal of physics : Condensed Matter, **17**(2005) S1-S13.
- [3] R. L. McGreevy, L. Pusztai, Molecular Simulation, **1**(1998) 395.

(P13) 中性子/X線回折による Na-P-S 系超イオン伝導体の構造研究

(京大原子炉、京大院工¹) ○小野寺陽平、中島広志¹、森一広、福永俊晴

1. はじめに：高エネルギー密度と高い安全性，そして低コストを兼ね備えた次世代型二次電池の有力な候補の一つとしてナトリウム全固体電池が注目されており，その固体電解質材料として，メカニカルアロイング(MA)法をベースにして作製された $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ 系超イオン伝導体の研究が進められている^[1]。本研究では， $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ 系のガラスに着目し，Na イオン濃度の上昇に伴うガラス構造の変化とイオン伝導性との関係を明らかにするため，中性子と X 線を相補的に利用した構造解析を試みた。

2. 実験：高純度の赤リン(Mitsuwa Chem. Ind., 99.9999%)と硫黄(Koujundo Chem. Lab., 99.99%)の粉末試料を 2:5 のモル比で混合し，MA 処理を行うことによって P_2S_5 を作製した。得られた P_2S_5 に Na_2S (Koujundo Chem. Lab., 99.9%)を所定のモル比で加え，さらなる 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 ($x=50, 60, 66.7, 70$) を作製した。作製したガラス試料について，交流インピーダンス法によって電気伝導度を測定した。さらに，大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質生命科学実験施設 MLF に設置されている高強度全散乱装置 NOVA(BL-21)を用いてパルス中性子回折実験を行い，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水平 2 軸回折計を用いて高エネルギー X 線回折実験を行った。そして，中性子と X 線回折データを基にした逆モンテカルロ(RMC)シミュレーション^[2]によって，実験データを再現する $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元構造モデルを構築した。

3. 結果：図 1 に室温で測定した $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの電気伝導度を示す。 Na_2S 濃度の上昇に伴う電気伝導度の指数関数的な上昇は，伝導イオンである Na の増加だけでは説明できない。ゆえに，本系のイオン伝導機構を明らかにするためには，ガラス構造を詳細に解析することが重要だと考えられる。図 2 に中性子および X 線回折実験によって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ および RMC シミュレーションによって得られた 3 次元構造モデルから計算した $S(Q)$ を示す。図 2 に示すように，RMC シミュレーションによって得られた $S(Q)$ は実験値を良く再現している。講演では，4 種類の $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスについて構築した 3 次元構造モデルから「Na イオンが存在可能な空間 (= 空隙)」を抽出し，空隙の分布とイオン伝導性の関連について詳細に解析した結果を報告する。

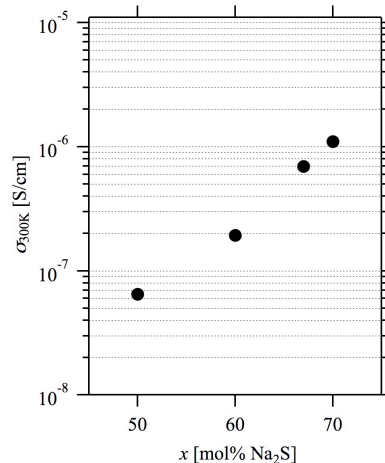


Fig. 1. Electrical conductivity of $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ glasses at room temperature (300K).

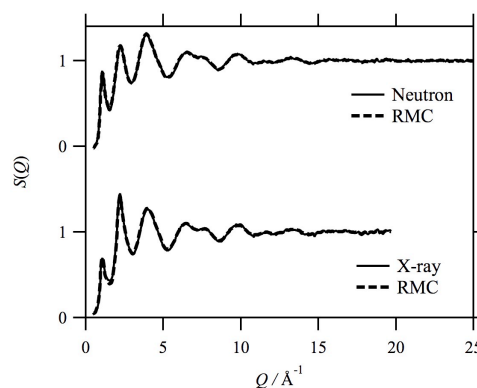


Fig. 2. Neutron and X-ray structure factors, $S(Q)$, of $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ glass. Solid lines were experimental $S(Q)$ s and broken lines were calculated $S(Q)$ s by the RMC.

参考文献

- [1] A. Hayashi *et al.*, Nature. Commun., **3** (2012) 856.
- [2] O. Gereben, L. Pusztai *et al.*, J. Optoelectron. Adv. Mater., **9** (2007) 3021.

謝辞

本研究は，日本学術振興会科研費（若手(B) 25870371) の助成を受けて実施されました。

パルス中性子回折実験は高エネルギー加速器研究機構の S 型課題 (2009S06) のもとで行われ，高エネルギー X 線回折実験は SPring-8 利用研究課題 (2013A1498) のもとで行われました。

(P14) 結晶解析のためのタンパク質の重水素化

(京大原子炉) ○喜田昭子、森本幸生

1. はじめに：酵素タンパク質の反応には水素原子を介する結合が大きな役割を果たしている。そのため、その反応機構を考察する上で、活性部位の水素原子の位置を知ることは重要である。通常、水素位置の決定には中性子線結晶回折が強力なツールになるが、その際、タンパク質の水素を重水素に置換した重水素化タンパク質結晶が必要になる。タンパク質中の全水素の重水素化はコストが多くなるため、タンパク質の重水素化には、結晶を重水溶液に浸漬する方法が取られてきた。しかし、全長タンパク質の重水素化率を評価する方法はこれまでに報告されていない。そのために、高価な重水や重水素化試薬をどの程度用いれば良いのか、どのぐらいの期間結晶を浸漬すればよいのか、などの、効率の良い重水素化の方法に関しては全く情報が無い。本発表では、結晶構造解析を前提とした、重水素化タンパク質の重水素化率(数)の質量分析による評価、およびその評価方法を利用しての重水素化タンパク質の作成について報告する。

2. 実験：重水素化のモデルタンパク質には、ニトリ卵白リゾチウム(HEWL, アミノ酸残基数 129, 分子量 14,305)を用いた。重水素化タンパク質の重水素化数の見積もりには、飛行時間型質量分析法(Time of Flight Mass Spectrometry, TOFMS)を適用した[1]。TOFMSの方法では、重水素化タンパク質の軽水試薬との混合と、プレートへのサンプルアプライの乾燥時間において重水素/水素への逆置換が起こる可能性があるが、全ての試料と試薬を冷却しておき、試薬との混合時間と方法、プレートの乾燥方法を全ての試料において統一することにより、再現性よく重水素化タンパク質の質量値を得る事ができた。この評価方法を使って、1. 重水へのタンパク質試料の浸漬時間と重水素化数の関係、2. 浸漬重水(素)濃度と重水素化数の関係、について調べた。

3. 結果：重水濃度 100%溶液を使って調整した HEWL の時間経過に伴う質量値を調べたところ、数日で増加質量値がほぼ安定し、それ以降は殆ど質量の増加は見られなかった。また、重水濃度 50%溶液を使った場合も同様の傾向が見られた(Fig. 1)。このことは重水濃度に関係なく、タンパク質の重水素化数は最初の数日で一定値に達し、その後は殆ど増加しない、すなわちそれ以上の長期間の浸漬を続けても大きな効果が得られないことを意味している。また、重水濃度を様々に変化させた試料の質量値より、

重水素化数は重水(素)濃度に対して比例することが判った(Fig. 2)。この結果より、重水(素)濃度だけが違う2種の重水(素)濃度既知溶液に試料を浸漬して重水素化数を測定すれば、『その同一環境における、達成可能な最高重水素化数』を見積もることが可能であると考えられる。

以上の結果より、タンパク質試料の重水素化にとっては、短期間であってもなるべく高濃度の重水溶液に試料を浸漬することが効果的であり、逆に低濃度の重水溶液に長時間タンパク質を浸漬することは効果が低いであろうことが示された。

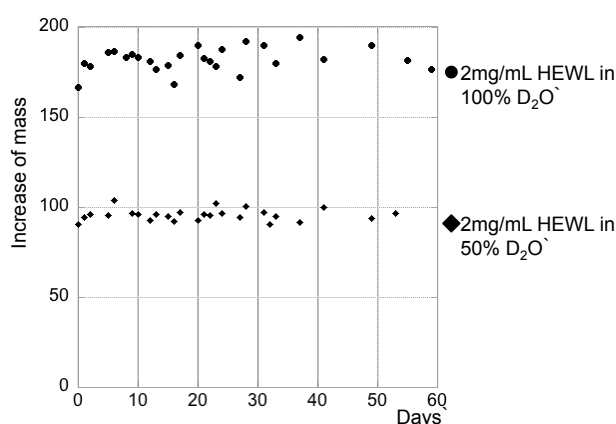


Fig. 1. Relation between increase of mass of deuterated HEWL and deuteration date.

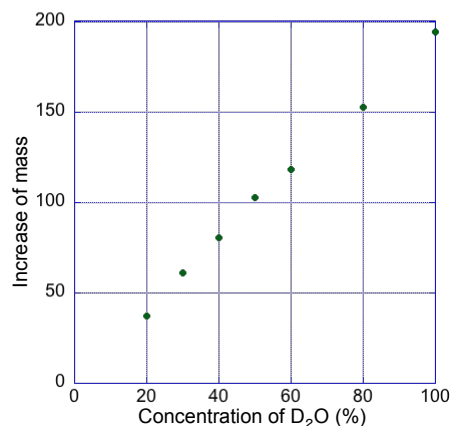


Fig. 2. Relation between increase of mass of deuterated HEWL and concentration of D₂O.

参考文献

[1] J. Mandell, *et al.*, *Anal.Chem.* **70** (1998) 3987-3995.

(P15) 極低温下での陽子照射による銅の電気抵抗変化測定のための装置開発

(原子力機構、京大原子炉¹、高エネ研²) ○岩元洋介、義家敏正¹、吉田誠²、中本建志²、阪本雅昭¹、栗山靖敏¹、上杉智教¹、石禎浩¹、徐虬¹、八島浩¹、高橋史明、森義治¹、荻津透²

1. はじめに：FFAG 施設等におけるビームの大強度化が進められ、放射線照射による機器の損傷量予測が重要となっている。粒子・重イオン輸送計算コード PHITS[1] は、照射損傷量 DPA 値を計算できる機能[2]を実装しているが、高エネルギー領域(100MeV-1GeV)の陽子照射について、実験データは存在しない。そこで、極低温の環境下ではじき出し断面積と関連する、陽子照射欠陥に伴う電気抵抗増加を測定するための装置を開発した。

2. 装置開発：Fig.1 にサンプルと照射装置を示す。サンプルは、直径 20mm のビーム範囲に収まるように波状にした純度 99.999% の銅線(ニラコ製 直径 250 μm , 長さ 152mm)を、2 枚の高熱伝導度及び絶縁性を持つ窒化アルミ基板(縦 30mm, 横 25mm, 厚さ 1.5mm)で挟み込む構造とし、1,000°C で 1 時間かけて焼鈍した。その後、冷却用アンカー(無酸素銅 OFHC)と GM 冷凍機(SHI 社製 RDK-205E)を介した熱伝導により、サンプルを冷却した。試料の抵抗は、四端子法を用いて $\pm 10\text{mA}$ 出力の電流源(Keithley 社製 6221 型)とナノボルトメータ (2182A 型)の組み合わせによるデルタモードで計測した[3]。また、基板上 T1 及び冷凍機近傍 T2 に抵抗温度計(Cernox 社製)をそれぞれ固定した。直径 20mm 穴の銅コリメータ及びビーム強度測定のための 30mm 厚さのファラデーカップを照射装置に挿入し、照射装置を FFAG 施設の照射用ビームラインへ設置した。

3. 試験結果：Fig.2 に、照射前の基板上的温度 T1 及び冷凍機近傍 T2 に対する銅の電気抵抗率の変化を示す。本装置により、サンプルを 11K まで冷却できた。11K における銅の電気抵抗は常温における値の約 1/1800 となり、照射欠陥に伴う微小な電気抵抗増加の測定が可能となった。一方、基板と冷凍機の温度差が 6K 程度であったが、これは基板と冷却用アンカー間の接触不良が原因として考えられる。

開発した装置を用いて、125MeV 陽子を 11K、電気抵抗 $29.41\ \mu\Omega$ のサンプルに、 1.45×10^{14} (個/cm²) 照射したところ、 $1.53\ \mu\Omega$ の欠陥に伴う電気抵抗増加を観測できた。また、照射中の温度上昇は 1K 程度であった。今後、熱伝導によるサンプルの冷却性能を向上させるとともに、アルミニウムやタングステンなど他の金属の測定値を得る予定である。

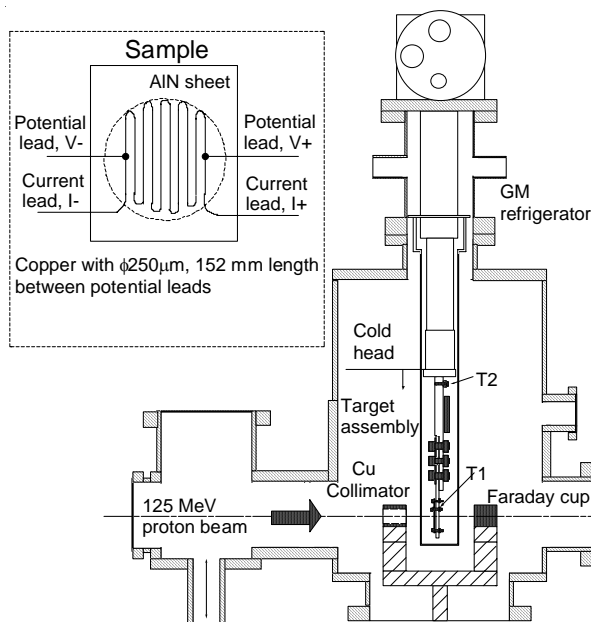


Fig. 1. Schematic of the irradiation chamber and the sample.

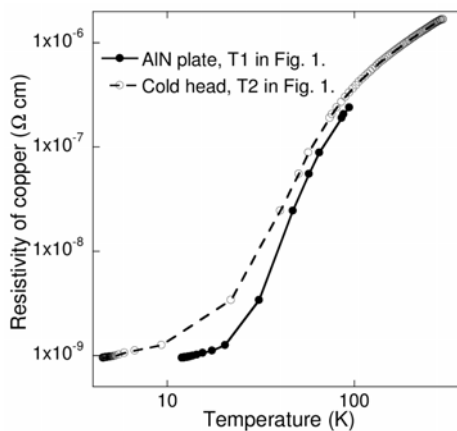


Fig. 2. The relation between electrical resistivity of copper and temperature on the AlN sheet (solid line) and on the OFHC copper column (dashed line).

参考文献

- [1] T. Sato *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **50** (2013) 913-923.
- [2] Y. Iwamoto *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. **B** 274 (2012) 57-64.
- [3] A.V. Suslov, Rev. Sci. Instr. **81** (2010) 075111.

(P16) 液体鉛ビスマスの单相および気液二相流れの乱流計測

(京大院エネ、京大原子炉¹、INSS²) ○有吉玄、伊藤大介¹、齊藤泰司¹、三島嘉一郎²

1. はじめに：鉛ビスマスを用いた加速器駆動システムの開発には、未だ多くの技術的開発課題が残されているが、既存の原子炉と同様に過酷事象に対する安全対策や評価も極めて重要である。代表的な過酷事象である蒸気発生器破断時には、熔融鉛ビスマスと蒸気で構成される鉛ビスマス気液二相流が形成される場合がある。Table 1 に示すように、この場合の二相流は液相が高い密度を有するため、通常の気液二相流に対して気液密度比が約 10 倍高くなる。したがって、流動特性が通常とは異なる可能性があるため、鉛ビスマス気液二相流の二相流および乱流特性の理解が必要になる。しかし、ADS に関連した鉛ビスマスの熱流動に関する研究は、ビーム窓および核破碎ターゲット部を模擬した流路における伝熱流動特性を実験的あるいは数値的に検討した例や、ビーム窓付近における鉛ビスマスの流動場を計測した例が多く[1]、鉛ビスマス気液二相流の基礎的な流動特性に関する研究成果は少ないのが現状である。そこで、本研究では高密度比気液二相流の一つである鉛ビスマス窒素二相流の液相速度変動や乱流強度、ボイド率などの基礎データを計測し、その乱流特性を実験的に検討することを目的とした。

Table 1. Physical properties of Pb-Bi and water.

	Density [kg/m ³]	Kinetic viscosity [m ² /s]	Surface tension [N/m]
Pb-Bi 200°C	10460	1.29×10^{-7}	0.401
Water 25°C	997	8.93×10^{-7}	0.073

2. 実験：実験には京都大学原子炉実験所付設の鉛ビスマス二相流ループを用いた。装置は気液混合部、試験部、気液セパレータ、ダウンカマーおよび電磁ポンプにより構成されており、試験部は内径 $D=50\text{mm}$ 、長さ 2m のステンレス円管である。計測は、図 1 に示すファラデーの法則を利用した小型電磁流速計を用いて行い[2]、高さ方向 3 箇所 ($z/D=3.2, 17.6, 32.4$) に設置した。作動流体は、鉛ビスマス (Pb: 44.5wt%, Bi: 55.5wt%) と高純度窒素ガスを用いた。気相および液相の流量は、それぞれマスフローコントローラおよび電磁流量計により計測した。出口圧力は大気圧とし、気相見かけ流速を $j_g=0.01, 0.02, 0.04, 0.05\text{m/s}$ 、液相見かけ流速を $j_l=0.1, 0.2\text{m/s}$ に変化させて実験を行った。また、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。

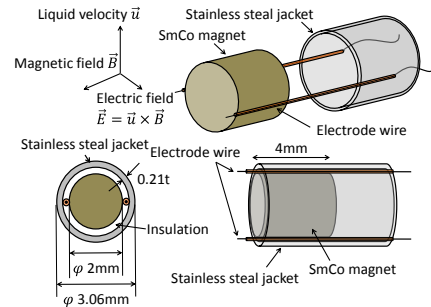


Fig. 1. Detail of electro-magnetic probe.

3. 結果：図 2 に液相見かけ流速 $j_l=0.1\text{ m/s}$ 、気相見かけ流速 $j_g=0.01, 0.02, 0.04, 0.05\text{m/s}$ の場合における鉛ビスマス-窒素二相流の液相速度変動のパワースペクトルを示す。図 2 からいずれのスペクトルも高周波領域において単調減少しているが、気相見かけ流速の減少に伴ってスペクトルも小さくなっていることが分かる。これは気相見かけ流速の減少に伴い、気泡が液相速度変動に与える影響が少なくなっているためと考えられるが、今後さらに実験データを蓄積し、詳細に検討する必要がある。

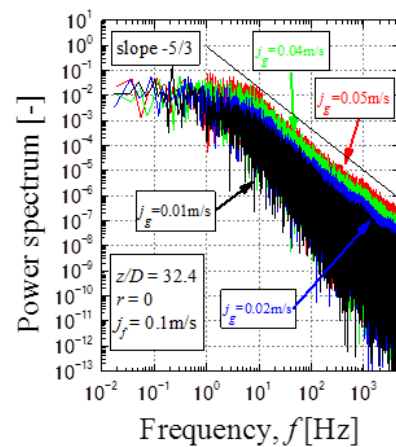


Fig. 2. Effect of superficial gas velocity on liquid velocity fluctuation.

参考文献

- [1] A. Abanades and A. Pena, "Steady-State Natural Circulation Analysis with Computational Fluid Dynamic Codes of a Liquid Metal-Cooled Accelerator Driven System", Nucl. Eng. and Design, 239 (2009) 418-424.
- [2] 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 (1982) 1579-1588.

(P17) 強制対流サブクール沸騰におよぼす伝熱面濡れ性の影響

(京大院エネ、京大原子炉¹) ○加藤真裕、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：一般に沸騰熱伝達は固体表面の濡れ性に大きく影響を受ける。固体表面の濡れ性は表面の粗さ、紫外線による光触媒効果やガンマ線照射による放射線誘起表面活性(RISA : Radiation Induced Surface Activation)[1]、化学薬品による表面処理[2]によって変化させることが可能である。一方で、核破砕中性子源や加速器駆動システムなどの核エネルギーシステムにおける固体ターゲットの冷却システムでは高サブクール沸騰、高液流速冷却、微小伝熱面に熱負荷が集中するといった条件から、限界熱流束(CHF : Critical Heat Flux)を超えた高熱流束が観測される気泡微細化沸騰(MEB : Microbubble Emission Boiling) [3]が発生する可能性がある。熊谷ら[4]は、サブクール度や流速の MEB の特性への影響を確認しているが、濡れ性が MEB に及ぼす影響に関する研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、薬品処理などの手法によって伝熱面の濡れ性を変化させ、微小伝熱面におけるサブクール沸騰熱伝達への濡れ性の影響を調べるとともに、MEB 現象の熱伝達機構を解明することを目的とする。

2. 実験：試験部の概略図を Fig.1 に示す。試験部は、直径 10mm 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。伝熱面周りは板厚 1.75mm のステンレス板を溶接し面一にし加工している。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、伝熱面下の円柱部には Fig.1 に示すようにシース型熱電対を高さ方向に 3ヶ所設置している。

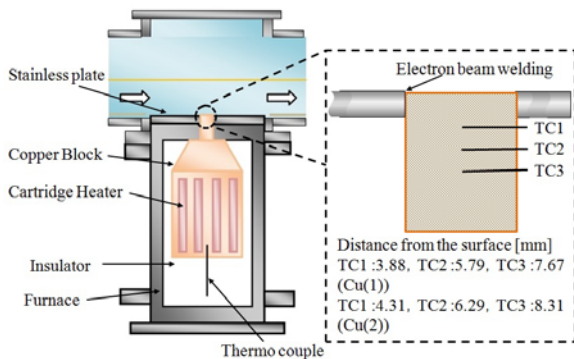


Fig. 1. Schematic of test section.

脱気を行なった後、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銅ブロック内の準定常状態を仮定し、1次元熱伝導式によって算出した。

また表面濡れ性は空气中酸化および過酸化水素水による酸化により制御した。

3. 結果：Fig.2 にそれぞれサブクール度 40K、質量流束 100kg/m²s の条件の空气中酸化および過酸化水素水によって酸化した伝熱面の沸騰曲線を示す。図中の実線および破線はいずれもプール沸騰における核沸騰熱伝達と CHF の経験式である。核沸騰領域における沸騰曲線を比較すると、熱流束が小さい場合に濡れ性の向上により、高過熱度側へ移行していることがわかる。これは伝熱面の濡れ性が良くなったために、活性化される気泡核密度が減少したためであると考えられる。一方で、どちらの結果においても CHF の後に MEB が観測され、濡れ性の向上により CHF は上昇した。遷移沸騰領域では濡れ性の向上によって、より低過熱度側に移行し、その後 MEB へと移行していくことがわかった。MEB 領域においても濡れ性の向上によって沸騰曲線は低過熱度側へ移行していることがわかる。これは伝熱面の濡れ性の向上により熱伝達が促進されたためと考えられる。

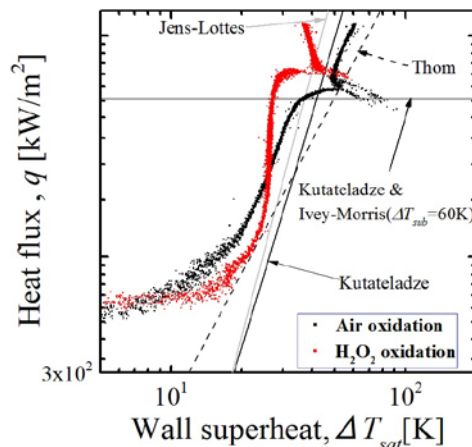


Fig. 2. Boiling curves with air and H₂O₂ oxidation.

参考文献

- [1] T. Takamasa, et al., "Radiation induced surface activation on Leidenfrost and quenching phenomena", *Exp. Therm. Fluid Sci.*, Vol. 29, (2005) 267-274.
- [2] Huang, D.J., et al., "Fabrication of high wettability gradient on copper substrate", *Applied Surface Sci.*, Vol. 280, (2013) 25-32.
- [3] 稲田茂昭ほか, "サブクールプール沸騰特性曲線の研究" *日本機械学会論文集, B 編*, Vol. 47, No.417, (1981) 852-861.
- [4] 熊谷哲ほか, "水平および鉛直伝熱面から並行流サブクール水への気泡微細化沸騰", *日本機械学会論文集, B 編*, Vol. 64, No.627, (1998) 3808-3813.

Effect of surface wettability on forced convection subcooled boiling

Masahiro Kato, Daisuke Ito and Yasushi Saito

kato.masahiro.78v@st.kyoto-u.ac.jp

(P18) 牛肝臓カタラーゼの重水調製結晶による構造解析

(京大院理、京大原子炉¹) ○上村拓也、喜田昭子¹、森本幸生¹

1. はじめに:カタラーゼは細胞内ペルオキシソーム、特に肝臓に多く存在し、過酸化水素を水と酸素に不均化し分解・解毒する酵素である。526個のアミノ酸から構成され4量体分子量24万として機能する。各サブユニットには鉄原子を含むヘムを含んでいる。ヘムを含み4量体として機能することから赤血球ヘモグロビンと機能の点で比較されるが、4量体としてのアロステリック構造変化はなく、単量体単独でのH₂O₂分解を行っている。さらに特徴的な点はこの分解速度が非常に速いことであり、毎秒の代謝回転は4000万に達する。これは毎秒数百万個のH₂O₂を分解していることになり、溶媒から分子内部のヘムのへの到達(拡散)、分解後の酸素と水の放出のサイクルが非常に効率よく機能しているためである。従ってその分子構造には大きな興味を持たれ結晶構造解析が行われた(1)。分子表面からヘムに至るまでH₂O₂が通過するトンネルが存在し、そこに複数個の水分子が固定されていた。しかしながら、先の代謝回転の速さは、このH₂O₂の機械的な移動だけでは説明がつかない。従って、これら水分子および基質であるH₂O₂の水素原子の位置および機能を決定するために中性子回折による構造解析を進めた。中性子による蛋白結晶解析は大強度中性子源を必要とする。また軽水の非干渉性散乱を抑えるため重水置換体の調製が必要である。本講演では、この目的のために牛肝臓カタラーゼを用いた重水調製の結晶化、および放射光による回折実験、解析について報告する。

2. 実験:カタラーゼは牛肝臓から抽出したものをを用いた。濃縮蛋白溶液を重水に懸濁し、リザーバー溶液として、50mM Tris-HCl, 10% PEG4000, pH7.5 in D₂O を用いて蛋白質濃度 10mg/mL、微量蒸気拡散法によって薄緑色柱状の結晶を得た(図1)。



Fig.1 Crystals of Catalase from Bovine Liver, Light green crystals in a vapor diffusion drop

20%グリセロール添加の抗凍結剤溶液に浸したのち、100Kでのフラッシュクーリングによって凍結した。放射光は SPring-8 BL26B2 ビームラインを利用した。カメラ長 250mm, 波長 1.0 Å, 露出時間 1秒、210 フレームの回折像を得た。CCP4i/mosflm による積分化構造因子計算を行い、分解能 2.14Å までの 155,094 個の独立な反射を得た。空間群は $P2_12_12_1$, $a=86.65, b=139.90, c=231.01$ Å であり、非対称単位に 4 量体として存在する。

3. 結果:モデル分子として PDB ID 3RGP を用いて分子置換法による位相決定を行い、下図のように構造を決定することができた。蛋白質構成のアミノ酸の立体的・配座的束縛を入れた構造精密化を進め、現在構造の信頼性を示す R 値は 2.5 Å で 24.31% (Rfree=29.45%) である。

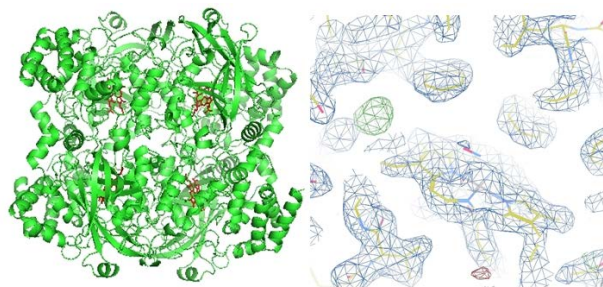


Fig.2 Whole structure of the catalase (left): cartoon drawing of peptide chain and stick of hemes. A typical electron density map (right) around heme group and amino acid residues.

この構造解析の結果、先に述べた分子内トンネルには、数個の水分子が存在した。

4. 考察:構造解析には放射光を用いているため、上述の水分子は酸素位置のみで水素原子の配向は明らかになっていない。このトンネル内の全長は約 20 Å であるので、H-O-H の配向によっては、5-6 個の水分子で水素結合が直線状に形成される。この中で、プロトンおよび酸素原子が振動を起せば、水分子、H₂O₂ の物理的な移動と、代謝回転速度の関係が明らかになると期待できる。これらのことを明らかにするためには、放射光においてはさらに高分解能のデータ収集が必要であり、なおかつ良質の大型結晶を用いた中性子回折データの収集が必要である。

参考文献

[1] I.Fita and M.G.Rossmann, PNAS, 82, (1985) 1604-1608

(P19) U-Zr 系燃料デブリから実海水への核種溶出挙動

(京大院工、東北大多元研¹) ○佐々木隆之、竹野 佑、桐島 陽¹、佐藤修彰¹

1. はじめに：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) や放射化物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ているが、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[1]。特に当初、注入水として実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であるが、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。一方、汚染水および処理水の放射能分析では採取場所によって核種の種類・濃度が異なることが明らかになりつつあるが、処理・処分方法の検討には、更なるデータの蓄積とともに、それらの溶出挙動の理解が不可欠である。本報告では、模擬燃料デブリとして UO_2-ZrO_2 固溶体を用いた海水への溶出実験について、既報の約 160 日間の浸漬試験[2]で検出できなかったヨウ素やネプツニウムを含む短半減期核種に着目し、溶出率の評価および海水中での化学状態を検討した。

2. 実験：LOCA により炉心温度が上昇し、炉心熔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 系酸化物や-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。

そこで今回、U/Zr モル比を 90/10、50/50 および 10/90 と変えた UO_2-ZrO_2 擬二元系酸化物を、表に示す雰囲気において 1473 K で加熱処理し、固溶体とした後、京大原子炉で熱中性子照射 ($6.6 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$) した。約 2 週間後、 γ 線核種を Ge 半導体検出器で分析し、インベントリを評価した。この粉末状の酸化物試料を、PP 製容器に入れた無ろ過実海水 50 ml (南相馬市小高区海岸にて採取) に浸漬し、室温で静置した。所定の期間毎に上澄み 5 mL を孔径 0.45 μm および 3 kDa のフィルタで固液分離し、ろ液を蒸発濃縮後、試料中の γ 線核種を定量し、核種の溶出率を

評価した。ウランは ICP-MS により定量した。溶出率は次式で定義される。

$$\text{溶出率 (\%)} = \frac{\text{溶出した放射エネルギー (Bq)}}{\text{インベントリ (Bq)}} \quad (1)$$

表 浸漬試料の初期組成と相状態

	初期組成	U:Zr (mol%)	雰囲気 (+Ar)	加熱後の主な相
UZ-H1	UO_2+ZrO_2	90:10	10% H_2	$Zr_yU_{1-y}O_{2-x}$
UZ-H2		50:50		$Zr_yU_{1-y}O_{2-x}$ + $t-U_yZr_{1-y}O_{2-x}$
UZ-H3		10:90		$t-U_yZr_{1-y}O_{2-x}$
UZ-O1	UO_2+ZrO_2	90:10	2% O_2	U_3O_8 + $t-ZrO_2$
UZ-O2		50:50		$Zr_yU_{1-y}O_{2+x}$ + U_3O_8 + $m-ZrO_2$
UZ-O3		10:90		$t-U_yZr_{1-y}O_{2+x}$ + $m-ZrO_2$
U-H	UO_2	(100)	10% H_2	UO_2 単体
U-O			2% O_2	U_3O_8 単体

3. 結果と考察：浸漬液中にはアルカリ土類金属 (Ba-140) や 4 価金属 (Zr-95) など複数種の FP、およびウランや Pu-239 の親核種である Np-239 などのアクチノイド元素が確認され、多くの核種の浸漬試料からの溶出率は時間とともに増加する傾向が見られた。酸化処理した試料の溶出率は還元処理したそれらよりも高く、U/Zr モル比が 90/10 および 50/50 試料には U_3O_8 相が見られたが、 ZrO_2 が過剰となる 10/90 試料ではウランの酸化が抑制されており、試料の相状態が核種の溶出率に影響することが分かった。また、溶出した Cs-137 および I-131 にはろ過孔径依存性が見られなかったが、Zr-95 および Ru-103 の一部は 3 kDa フィルタでろ別されたことから、実海水中で水和イオンよりも大きなサイズの化学状態で存在している可能性が示唆された。

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。ここに記して謝意を表す。

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)。
[2] 日本原子力学会、竹野ら, H15, 2014 年春の年会。

(P20) Li₂S-GeS₂系超イオン伝導ガラスの構造と電気伝導特性

(京大院工、京大原子炉¹) ○古田幸三、森一広¹、小野寺陽平¹、福永俊晴¹

1. はじめに：リチウムイオン電池は、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、電気自動車など様々な機器の電源として広く普及している。しかし、現行のリチウムイオン電池は、電解質として可燃性の有機電解液を使用しているため、過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。この有機電解液にかわるものとして、不燃性の固体電解質（リチウムイオン伝導体）が注目されている。中でも、液体急冷法やメカニカルアロイング法によって作製したLi₂S-GeS₂系超イオン伝導ガラスは、高いリチウムイオン伝導度を示すことが知られている[1, 2]。

本研究では、パルス中性子および放射光 X 線回折実験から得られた回折データを用いてリバースモンテカルロ (RMC) モデリングを行い、本系の3次元構造および電気伝導度の関係について詳細に調べることが目的とする。

2. 実験：メカニカルアロイング法により、(⁷Li₂S)_x(GeS₂)_{100-x} ガラス (x=40, 50, 60) をそれぞれ Ar ガス雰囲気中にて 60-120 時間かけて作製した。その際、⁷Li₂S (純度: 99.9%、(株) 高純度化学研究所) および GeS₂ (純度: 99.99%、(株) 高純度化学研究所) を出発原料として使用した。また、作製したガラス試料について、交流インピーダンス法を用いて電気伝導度を測定した。そして、パルス中性子回折実験を J-PARC/物質生命科学実験施設(MLF) に設置されている高強度全散乱装置 NOVA にて行った。また、放射光 X 線回折実験については、SPRING-8 内に設置されている非晶質物質用二軸回折系 BL04B2 を用いて実施した。

3. 結果：Fig. 1 に各組成における室温での電気伝導度測定の結果を示す。これより、(⁷Li₂S)₆₀(GeS₂)₄₀ ガラスが $\sigma \sim 10^{-4}$ [S/cm] という高い電気伝導度をもつことを確認した。また、Li イオン濃度が増加するにつれて、電気伝導度が指数関数的に上昇することがわかった。

Fig. 2 に RMC モデリングによって得られた (⁷Li₂S)₄₀(GeS₂)₆₀ ガラスの3次元構造について示す。他の組成に関しても同様のモデリングを行った。

当日は、これらのモデリングより得られたリチウムイオンの分布などの詳細な解析について報告する予定である。

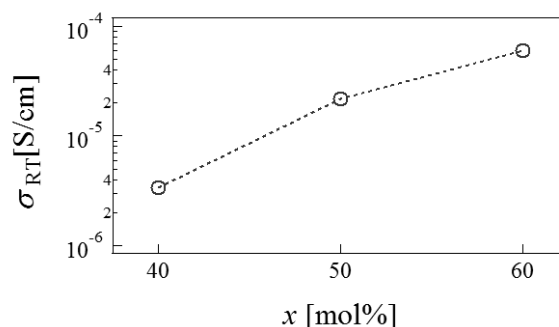


Fig. 1. Electrical conductivities of (⁷Li₂S)_x(GeS₂)_{100-x} glasses (x = 40, 50, and 60) at RT.

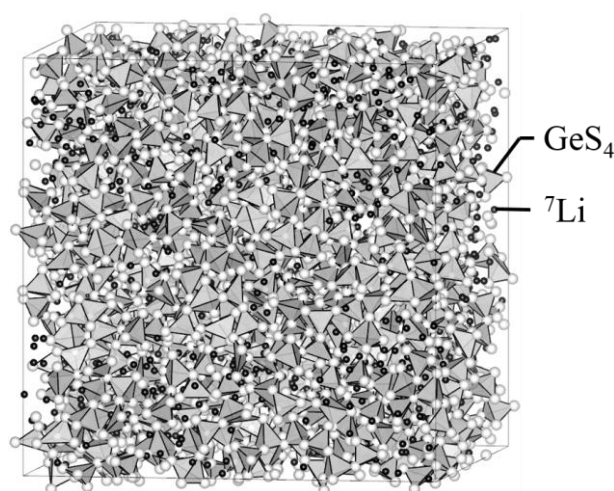


Fig. 2. The three-dimensional structure of (⁷Li₂S)₄₀(GeS₂)₆₀ glass obtained from the RMC modeling. The tetrahedra indicate the GeS₄ units and the black spheres indicate the ⁷Li ions.

参考文献

- [1] A. Pradel *et al.*, Solid State Ionics **17** (1985) 147.
- [2] K. Itoh *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **354** (2008) 150.

(P21) Li₂S-P₂S₅系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン伝導経路評価

(京大院工、京大原子炉¹) ○延壽寺啓悟、森一広¹、市田智晴、小野寺陽平¹、福永俊晴¹

1. はじめに：現在、リチウムイオン二次電池の電解質には可燃性の有機電解液が使用されていることから、液漏れや発火の危険性が指摘されている。その危険性を排除する新材料として、不燃性の固体電解質の実現が望まれている。

Li₂S-P₂S₅系超イオン伝導ガラスは、高いリチウムイオン伝導性を示すことからリチウムイオン二次電池の固体電解質として注目されている。特に、(Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ガラスを熱処理することによって得られるLi₇P₃S₁₁準安定結晶は、熱処理前後で室温における電気伝導度が1桁以上上昇することが報告されている[1]。これまで我々は、中性子及びX線回折データを用いたリバースモンテカルロ(RMC)モデリングによって、(Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラスの3次元構造の視覚化に成功した[2]。また、得られた3次元構造情報を用いたBond valence sum (BVS) 解析によって、予想されるLiイオン伝導経路を明らかにした[2, 3]。本研究では、Liイオン伝導経路中のLiイオンが安定に存在できる領域(安定領域)について詳細に調べた。

2. 実験：(Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラスのパルス中性子及び放射光X線回折実験を行うため、高強度全散乱装置NOVA(J-PARC/MLF)及び非晶質物質用二軸回折計BL04B2(SPring-8)を使用した。中性子・放射光X線の併用によって、精度の高い構造解析が期待できる。RMCモデリングには解析ソフトRMC++を使用した[4]。

3. 結果：Fig. 1に、(Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ガラスの構造とBVS解析によって得られたLiイオン伝導経路を示す。さらに、Liイオン伝導経路に対してLiイオンが最も安定に存在できる「安定領域」とそれ以外の「準安定領域」の2つに区別することができた。Liイオンは(Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス内を伝導する際、ある安定領域から準安定領域を通して別の安定領域に移動していると考えられる。Fig. 2に、(Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ガラス中のLiイオン安定領域を示す。Fig. 2から、安定領域は一定の場所にかたまっていることがわかる。解析の結果、この安定領域のユニットは、各組成において異なるサイズを示すことがわかった。さらに、安定領域ユニットの二体相関関数を求めることで、安定領域ユニット間の距離に規則性があることもわかった。当日は、安定領域のサイズ形状や分布について、さらに詳細な解析結果について報告する。

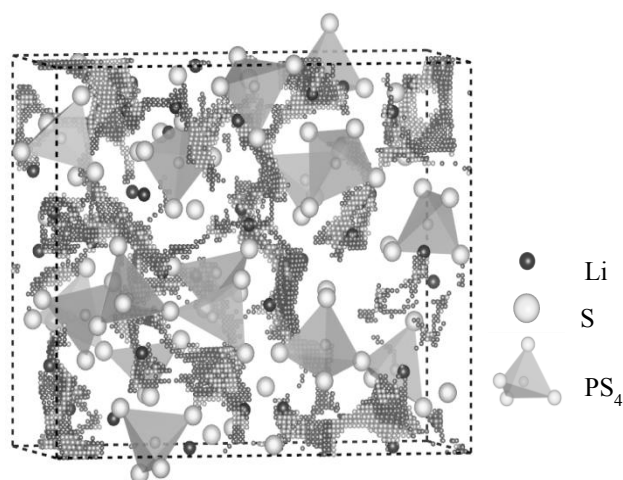


Fig. 1. Three-dimensional conduction pathways of lithium ions in (Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ glass.

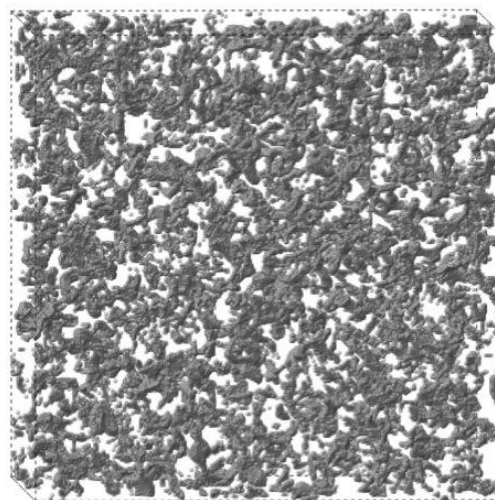


Fig. 2. Lithium 'stable' regions in (Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ glass.

参考文献

- [1] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Advanced Materials* 17 (2005) 918-921.
- [2] K. Mori et al., *Chem. Phys. Lett.* 584 (2013) 113-118.
- [3] S. Adams, *Acta Crystallographica section B*, 57 (2001) 278.
- [4] O. Gereben et al., *J. Opt. Adv. Mater.* 9 (2007) 3021-3027.

(P22) 4 価金属水酸化物および酸化物溶解度における温度影響

(京大院工、京大原子炉¹) ○小林大志、佐々木隆之、上原章寛¹、藤井俊行¹、山名元¹、森山裕丈¹

1. はじめに：

高レベル放射性廃棄物には、比較的短半減期の発熱性核種が含まれており、処分安全評価におけるオーバーパックの早期破損シナリオでは、4 価アクチニドを含む放射性核種は高温地下水環境下 (< 90°C) を移行する可能性がある。常温 (25°C) の地下水環境では、4 価アクチニドは加水分解反応により不定形の水酸化物沈殿 (アモルファス水酸化物) を形成し、移行挙動はアモルファス水酸化物の溶解度により支配される。一方、高温条件下 (90°C) では、アモルファス水酸化物の脱水結晶化が進行し、溶解度を律する溶解度制限固相の相状態が変化する [1]。このため、高温条件下における溶解平衡反応および固相の変化 (アモルファス水酸化物の結晶化) に関する熱力学定数を求め、様々な温度環境下での 4 価アクチニド溶解度を予測することは、処分の安全評価の高度化につながる。

本研究では、4 価アクチニドのアナログ元素であるジルコニウムに着目し、5°C~60°C の温度範囲で溶解度実験を行った。アモルファス水酸化物固相を出発物質とする高温条件下での溶解度は、アモルファス水酸化物結晶化と、溶解度積や錯生成定数など熱力学定数の温度依存性による 2 つの効果が考えられる。そこで、試料を静置する際の加熱温度、ならびに溶解度を測定する際の測定温度を制御した実験を行い、溶解度に及ぼすそれぞれの効果について考察し、反応における熱力学諸量を求めた。

2. 実験：

溶解度実験では、まず、常温下において過塩素酸ジルコニウム初期溶液 ($[Zr] = 0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ (M)}$) に酸またはアルカリ ($\text{HClO}_4/\text{NaOH}$) を滴下、pH を調整 ($2 < \text{pH} < 7$) し、アモルファス水酸化物を固相とする試料溶液を得た。イオン強度 (I) は NaClO_4 により $I = 0.5$ に調整した。試料溶液は 5°C、40°C および 60°C に調整した恒温器内で所定の期間静置した。静置後、試料溶液を取り出し、それぞれの試料に対して 5°C~60°C の異なる温度条件下で pH 測定および上澄み液の限外ろ過 (3kDa - 100kDa NMWL) を行った。ろ液に含まれるジルコニウム濃度は ICP-MS により定量した。また、比較のため、結晶性のジルコニウム酸化物 ($\text{ZrO}_2(\text{cr})$) を初期固相とする同様の溶解度実験を行い、溶解度の温度依存性を測定した。加熱後の固相は乾燥させた後、XRD により測定した。

3. 結果：

図 1 に 5°C ~60°C で 3 ヶ月間加熱した後、25°C で測定した溶解度 (左図) および 60°C で加熱した後、5°C~60°C で測定した溶解度 (右図) を示す (3kDa フィルターろ過)。比較のため、25°C および 90°C で

静置後、25°C で測定した溶解度 [1,2] を図 1 (左) に示す。60°C および 25°C 測定の溶解度と 25°C 静置および 25°C 測定の溶解度 [2] を比較すると、値が大きく低下しており、初期のアモルファス水酸化物固相から結晶性酸化物へ結晶化が進行したためと考えられる。一方、60°C 加熱後の固相の溶解度を測定温度で比較した場合 (右図)、その違いはほとんど見られなかった。

次に、10kDa~100kDa フィルターを用いて限外ろ過し、見かけの溶解度のろ過フィルター孔径依存性から溶液中に存在するコロイド種の粒径分布を求めた。5°C~60°C の各温度でのコロイド種の粒径分布は概ね一致しており、加水分解により生成するコロイド種が 5°C~60°C の温度範囲では安定に存在することが示唆された。

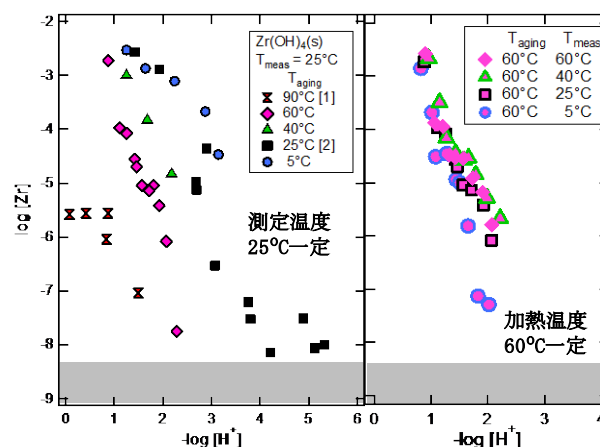


Fig. 1. Solubility of $\text{Zr(OH)}_4(\text{s})$ (3kD filtration) (left) at 25°C after aging at 5 - 60°C (right) at 5-60°C after aging at 60°C.

粒径分布から見かけの溶解度に対するコロイド種の寄与を求めることで単核加水分解種の溶解度を推定し、60°C 加熱後の固相の溶解度積 (K_{sp}) の値を 5°C~60°C の各測定温度において求めた。得られた K_{sp} の温度依存性から標準反応エンタルピー ($\Delta_r H^\circ$) を求めたところ、 $\Delta_r H^\circ = -101.4 \pm 8.7 \text{ kJ/mol}$ ($\text{Zr}^{4+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zr(OH)}_4(\text{s}, 60^\circ\text{C})$) となり、25°C の固相 ($\text{Zr(OH)}_4(\text{am})$) の $\Delta_r H^\circ$ である -133.6 kJ/mol [3] よりやや大きな値となった。

参考文献

- [1] T. Kobayashi *et al.* *Radiochim. Acta*, **101** (2013) 645.
- [2] T. Sasaki *et al.* *Radiochim. Acta*, **94** (2006) 489.
- [3] P. Brown *et al.*, *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2005)

Temperature effect on the solubility of tetravalent hydroxide and oxide

Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Akihiro Uehara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama
kobayashi@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P23) 中性子共鳴濃度分析法における中性子輸送系の開発

(原子力機構、京大原子炉¹) ○北谷文人、小泉光生、土屋晴文、高峰潤、呉田昌俊、原田秀郎、瀬谷道夫、堀順一¹、佐野忠史¹

1. はじめに：原子力機構では、溶融燃料デブリや低除染燃料等の様々な核種が混在する試料から核物質を定量する手法として中性子共鳴濃度分析法 (Neutron Resonance Densitometry (NRD)) の開発を行っている [1]。本手法は、中性子共鳴透過分析法 (NRTA) [2] と、中性子共鳴捕獲分析法 (NRCA) [3] の 2 つの手法を組み合わせたものでパルス中性子を利用した Time of flight (TOF) 法により中性子エネルギーを分離するものである。本手法の適用に当たり、装置の小型化がどこまで可能であるかを見極めることが重要課題である。このために、飛行距離の短い TOF 用中性子輸送系を試作し、その性能を調べた。

2. 実験：長さ 2m の中性子導管 (総飛行距離 7.3m) を設置した。中性子導管は、 ϕ 200mm の Al 製で外周を B₄C40% ドープのシリコンゴム 5mm で巻いてあり、これを 460x460mm で ϕ 210mm の穴あきの高密度ポリエチレンで覆った構造となっている。また、2mm 厚の Al 製窓があり導管内を真空にできる。中性子ビームは、導管入射の前に ϕ 50mm にコリメートされ入射する。透過スペクトルを測定するための試料は、バックグラウンドを決定するブラッグフィルターを兼ねて、In (0.2mm), Ag (0.25mm), W (0.5mm) の 100x100mm 箔を用いた。また、 γ フラッシュ低減のために 10mm の Pb を挿入した。透過中性子の測定は、100x100x10mm の ⁶Li シンチレータ (GS20) を用いた。入射中性子フラックスは、BF₃ 検出器により測定した。中性子導管の有無及び中性子源のパルス幅を変えるために電子線のパルス幅を 500ns~4 μ s と変化させて透過スペクトルに与える影響を調べた。

3. 結果：図 1 に中性子導管有り無しの場合の透過中性子の波高スペクトルを示す。透過スペクトルには、フィルタに用いた In, Ag, W の吸収ピークが観測されている。横軸の飛行時間は、1チャンネル 500ns となっている。また、各々波高スペクトルは、測定時間と BF₃ 検出器の総カウントで規格化している。導管の有無で 382ch (7.64eV) 及び 204ch (26.8eV) の吸収ピークを比較した。その結果、ピーク位置及びピークの半値幅は、誤差の範囲で一致した。これかた、透過スペクトルに対して中性子導管の有無が大きな影響を及ぼさなかったことがわかる。次に、図 2 は、電子線のパルス幅を 500ns, 2 μ s, 4 μ s と変化させたとき、204ch 付近 (26.7eV) に観測される ¹⁸³W の吸収ピークの変化を示す。これから、電子ビームのパルス幅が長くなるとピーク位置が低エネルギー側

にシフトし、吸収ピーク幅が広がっていることがわかる。また、4 μ s のパルス幅では、吸収ピークの形が崩れており、このエネルギーでは、中性子のエネルギーを分離することが困難になっている。以上の結果は、規格化した波高スペクトルのみからの解析結果で、今後、パルス中性子源を含めた試料までの中性子輸送系が測定に与える影響をバックグラウンドに与える影響等を含めた詳細な解析とシミュレーションとの比較検討し、NRD における中性子輸送系の開発に資する予定である。

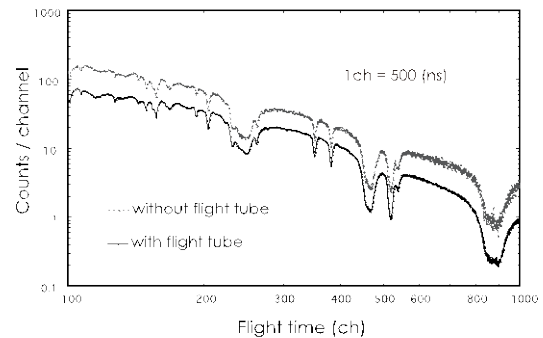


Fig.1 Influence of the flight tube on neutron transmission spectrum

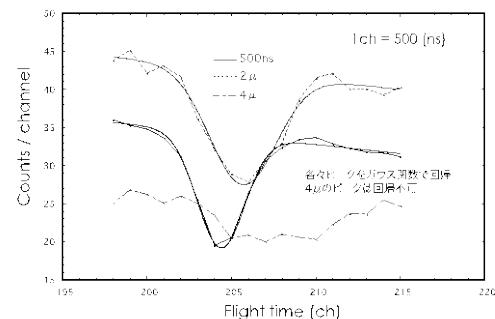


Fig.2 Influence of the electron beam pulse width on neutron absorption

参考文献

- [1] H. Harada *et al.*, Nuclear Data Sheets 118, 502-504 (2014).
- [2] P. Schillebeeckx *et al.*, Nuclear Data Sheets 113, 3054-3100 (2012).
- [3] P. Schillebeeckx *et al.*, JINST 7, C03009 (2012)

(P24) ^{235}U 熱中性子核分裂における即発ガンマ線スペクトルの測定

(JAEA, 京大原子炉¹) ○牧井宏之、西尾勝久、西中一朗、廣瀬健太郎、Riccardo Orlandi、James Smallcombe、Romain Leguillon、関本俊¹、高宮幸一¹、大槻勤¹

1. はじめに: 福島第一発電所では廃止措置に向け、熔融しデブリとなった核燃料の取出しが計画されているが、体系が未臨界であることを保証しながら作業を進める必要がある。未臨界であることを保証するためには、核分裂事象の頻度を観測する必要があるが、使用済核燃料から放出されるバックグラウンド γ 線等により、核分裂事象に伴い発生する即発中性子を観測することは困難であると予想されている。一方、 ^{252}Cf の自発核分裂事象においては、核分裂生成物の β 崩壊等で生じる γ 線(最大数 MeV)を超える高エネルギー γ 線が発生することが知られている[1]。我々はこの高エネルギー γ 線に感度を有する未臨界監視 γ 線検出器の開発を提案している。しかしながら、 ^{235}U の熱中性子核分裂[$^{235}\text{U}(n_{\text{th}},f)$ 反応]においては最大で 7MeV までの γ 線しか測定されていない[2]。そこで我々は未臨界監視 γ 線検出器の開発に資するため、 $^{235}\text{U}(n_{\text{th}},f)$ 反応から発生する高エネルギー(6~20 MeV) γ 線の収率を確認することを目的とした測定を開始した。

2. 実験: KUR の中性子スーパーミラー導管(B4コース)で得られた中性子ビームを用いて行った。実験の模式図を図1に示す。 ^{235}U 薄膜標的は Sm 共沈線源調整法[3]で製作した厚み 0.8 mg/cm^2 、直径 18mm のものを 2枚使用し、中性子を照射した。それぞれの標的から 50mm 離れた位置に有感領域 $80\text{mm} \times 80\text{mm}$ の多芯線比例計数管(MWPC)を2台設置し、標的での $^{235}\text{U}(n_{\text{th}},f)$ 反応により発生した核分裂片を観測した。標的から発生する即発 γ 線は $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器を1台、標的から 240mm 離れた位置に設置して測定した。 $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器周辺にはバックグラウンドを低減するための遮蔽材(中性子用: ボロン入りポリエチレン・LiF タイル、 γ 線用: 鉛)を配置した。実験ではイベント毎の MWPC と $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器の波高、及び MWPC と $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器との時間差を記録した。測定時間は約 5100 秒であった。

3. 結果: 図2に $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器で得られたパルス波高スペクトルを示す。ここで、MWPC と $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器との時間差スペクトルをとることで両検出器での同時計測の条件を課した。MWPC と $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器との時間差スペクトルを見ると、即発 γ 線と即発中性子を十分に分離することができていなかった。今後、測定条件等の改良を進める予定である。

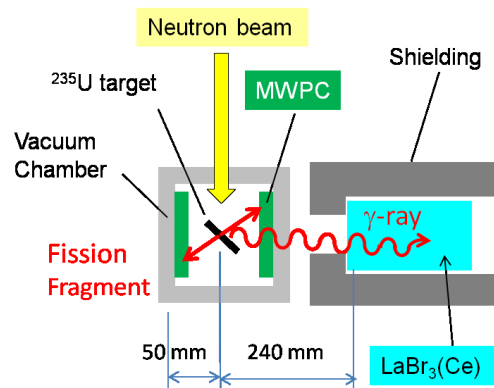


Fig. 1. Schematic view of the experimental setup.

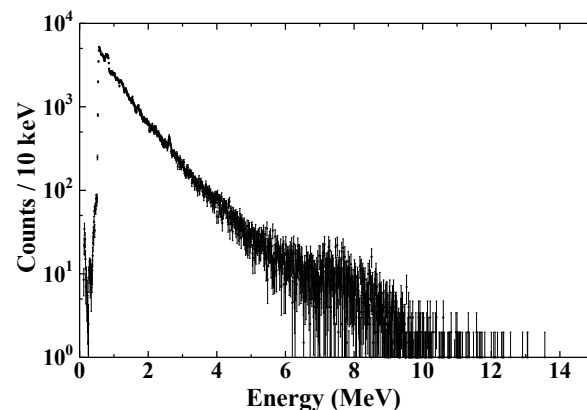


Fig. 2. Pulse height spectrum obtained by the $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ detector. Events in the spectrum were coincidence with the fission fragments observed by the MWPC.

参考文献

- [1] H. Van der Ploeg *et al.*, Phys. Rev. C **52** (1995) 1915-1923.
- [2] A. Oberstedt *et al.*, Phys. Rev. C **87** (2013) 051602 (R) 1-5.
- [3] H. Kikunaga *et al.*, Appl. Radiat. And Isot. **67** (2009) 539-543.

(P25) 新型の固体トリチウム増殖材からのトリチウムの放出挙動

(秋田大¹、九大¹、京大炉²、KIT³) ○宗像健三、中村彩乃、和田孝平、竹石敏治¹、藤井 俊行²、上原章寛²、山名元²、Regina Knitter³

1. はじめに：核融合炉ブランケットで使用される固体トリチウム増殖材からのトリチウムの放出特性の解明は、トリチウムインベントリーの把握やブランケットの設計の点から重要である。カールスルーエ大学においては、熔融スプレイ法によって、珪酸リチウム増殖材が調整されており、有力なトリチウム増殖材の候補になっている。ただし、増殖材の性能をさらに改善するために、チタン酸リチウムをドーパしたトリチウム増殖材が、新たに試作されている。本研究では、このような新型のトリチウム増殖材の提供を受け、京都大学原子炉実験所にて、試料の照射ならびに照射後焼鈍実験を行った。

2. 実験：固体増殖材の試料には、カールスルーエ大学から提供された KALOS31 と KALOS34C を用いた。両者とも、基材は珪酸リチウムであるが、チタン酸リチウムを添加した複合酸化物増殖材である。これらの固体増殖材は、京都大学原子炉実験所の原子炉で、 $5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の中性子束下で 30 分照射された。照射後焼鈍実験装置のフローを Fig. 1 に示す。実験では、0.1% の水素を含むアルゴンガスを照射試料の充填層に流通させ、トリチウムの放出挙動を観察した。試料の温度は、5 K/min の速度で昇温させた。放出されたトリチウムのガス中の濃度は、電離箱で測定した。

3. 結果：Fig.2 に、KALOS31 試料と KALOS34C 試料からのトリチウムの放出特性の比較を示す。KALOS31 試料では、トリチウムの放出ピークが、400 K で観察されたが、KALOS34C 試料では、800 K でトリチウムの放出ピークが見られた。このことから、低温でのトリチウム放出特性は、KALOS31 試料の方が優れていることがわかった。ただし、KALOS31 試料から放出されたトリチウムの化学形は、ほぼ全量トリチウム水蒸気であった。このようなトリチウム放出挙動の差は、チタン酸リチウムの含有量や複合酸化物の形態に起因するものと考えられるが、提供を受けている他の試料を用いた検討が今後必要である。

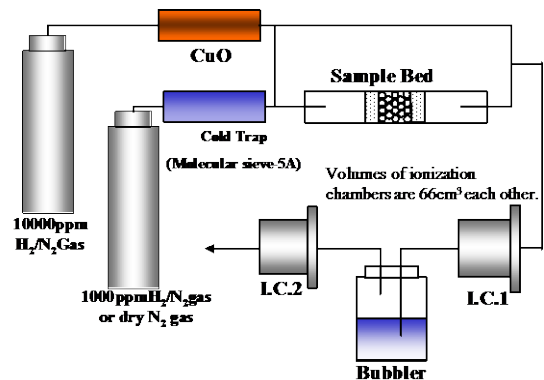


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

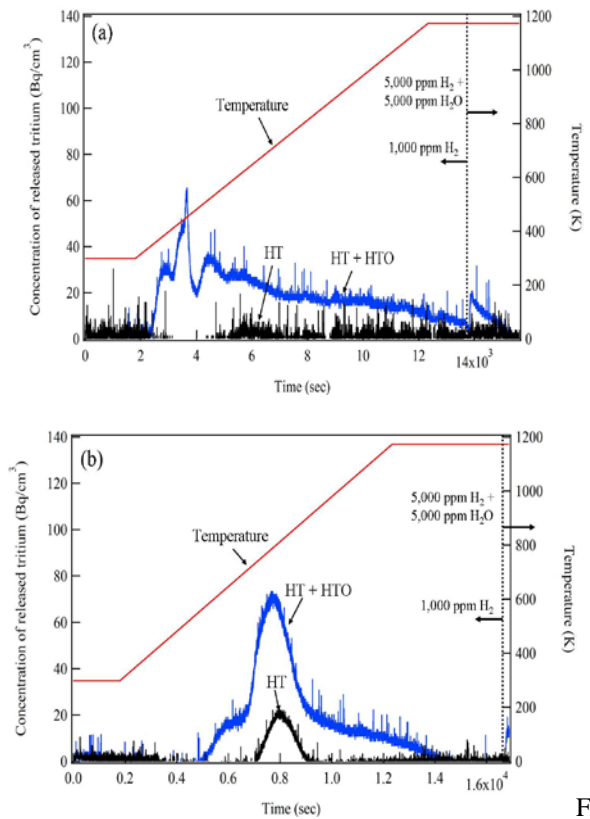


Fig. 2 Tritium release curves
 (a) KALOS31 Li_4SiO_4 ceramic breeder material
 (b) KALOS34C Li_4SiO_4 ceramic breeder material

Tritium release from new types of ceramic breeder materials

Kenzo Munakata, Ayano Nakamura, Kohei Wada, Toshiharu Takeishi, Toshiyuki Fujii, Akihiro Uehara, Hajimu Yamana, and Regina Knitter

kenzo@gipc.akita-u.ac.jp

(P26) ラット水晶体タンパク質に対する γ 線照射の影響

(京大院理、京大原子炉¹、広島大²) ○ 金仁求、齊藤毅¹、藤井紀子¹、金本尚志²

1. はじめに：タンパク質構成アミノ酸残基は化学的に安定であると一般的に考えられていた。しかし近年、分析化学技術の進歩によりアミノ酸 1 残基ごとの変化を分析できるようになり、アミノ酸残基は酸化、脱アミド化、異性化など、様々な修飾を受けていることが明らかになってきた。これらの修飾は酸化的ストレス、紫外線、電離放射線などの曝露により促進することが知られている。我々は以前の研究でタンパク質溶液に 0.5-2.0 kGy の γ 線照射を行うとトリプトファン残基の酸化やアスパラギン酸残基の異性化が増大することを確認した。本研究ではラット水晶体組織に γ 線を照射し、水晶体の主要タンパク質であるクリスタリンの会合状態の変化に対して解析を行い、さらにクリスタリン中のアミノ酸残基の酸化部位を決定した。

て明らかにするとともに不溶性画分の分析も進める予定である。

2. 実験：4 週齢のラット水晶体に γ 線を照射(5 Gy、50 Gy、4 kGy)し、それぞれの水晶体をホモジェナイズして遠心分離し、可溶性画分と不溶性画分に分離した。得られた可溶性画分のクリスタリンの会合状態をゲルろ過クロマトグラフィー法により解析した。さらに、可溶性画分をトリプシンで処理し、タンパク質をペプチドに断片化した。得られた全ペプチドに対してイオントラップ型 LC-MS 法で分析し、クリスタリン中のアミノ酸残基の酸化部位を決定した。

3. 結果：ゲルろ過クロマトグラフィー解析の結果、5 Gy、50 Gy 照射サンプルにおいて、 γ -クリスタリンのピークに対して高分子量側に新たなピークが出現した。また、4 kGy 照射サンプルにおいて、 γ -クリスタリンのピーク面積が減少した。このことは、 γ -線照射によって γ -クリスタリンの凝集体が不溶性画分に移行した可能性を示している。これらのことより、水晶体への γ 線照射はクリスタリンの会合状態の影響を与えると考えられる。また、LC-MS 法の結果、水晶体への 5 Gy、50 Gy の γ 線照射により、 γ -クリスタリンの 69 番目のトリプトファン残基、70 番目と 102 番目のメチオニン残基が線量依存かつ部位特異的に酸化(酸化率：50 Gy>5 Gy)されていることが明らかとなった。未照射および 4 kGy 照射サンプルにおいてはこれらの残基に酸化は見られなかった。今後は他の部位での修飾につい

Oxidation of amino acid residues of γ -crystallin induced by ionizing radiation
Ingu Kim, Takeshi Saito, Noriko Fujii and Takashi Kanamoto
in9-kou@rri.kyoto-u.ac.jp

(P27) 環境試料中の放射性核種分析への同位体比分析法の適用性の検討

(京大原子炉、京大地熱¹) ○芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、高宮幸一、柴田知之¹、芳川雅子¹、山名元

1. はじめに：福島第一原子力発電所事故への環境動態解析等の事故評価のために、Sr、Cs[1]、U[2]およびPuに注目し、同位体比分析法の適用を進めている。同事故により放出された放射性核種は広範囲に分布するため、採取した環境試料の単位重量当たりでは微量なものとなる。そこで、本研究では、Uの中性子照射により生成したSrおよびCsの放射性核種を分離・回収した後に同位体比分析を行い、本方法の事故評価に対する適用性の検討を行った。

2. 実験：天然U (UO₂) 10 mgを京都大学研究用原子炉で中性子照射(中性子束密度: $5.5 \times 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、照射時間: 3 hr)し、濃硝酸に溶解・乾固した。

残渣を10 mLの8 M硝酸で溶解し、UTEVATM樹脂を用いてU等のアクチノイド元素を分離した後[2]、Sr樹脂およびリンモリブデン酸アンモニウム(AMP)を用いてSrおよびCsの回収を行った。回収した試料は、乾固の後10 μL の1 M硝酸溶液に溶解し、質量分析用試料とした。

同位体比分析は、TIMS (TRITON-T1, Thermo Fisher Scientific)を用い、10 μL 中1 μL の試料溶液をTaOアクチベーター溶液1 μL と共にReフィラメントに塗布したsingle filament methodで行った。

ORIGEN-IIによる上記照射条件での放射性核種の生成量評価では、同位体比分析を行った時に最大量を示す放射性核種がそれぞれSrで $4.5 \times 10^{-11} \text{ g}$ (⁹⁰Sr)、Csで $7.4 \times 10^{-11} \text{ g}$ (¹³⁷Cs)と微量である。このため、同位体比分析には二次電子増倍管検出器を用いた。

3. 結果：図1にSrのマスペクトルを示す。照射2.6日後では、⁸⁹Sr ($T_{1/2}=50.5\text{d}$)、⁹⁰Sr ($T_{1/2}=28.9\text{y}$)に加えて、⁹¹Sr ($T_{1/2}=9.5\text{h}$)も観測された。この時の⁸⁹Sr、⁹⁰Srおよび⁹¹Srの塗布量はそれぞれ約3 pg、4 pgおよび0.04 pgであり、同位体比は小数点以下4桁まで求められた。また、ORIGEN-IIによる生成量から求めた各同位体比はそれぞれ0.79および0.01と分析結果と一致した。⁸⁹Srおよび⁹¹Srは時間とともに減衰し、573.9日後では⁹⁰Srのみが観測された。同位体比の時間変化より、⁸⁹Srおよび⁹¹Srの半減期はそれぞれ $50.45 \pm 0.09 \text{ y}$ および $9.7 \pm 0.5 \text{ h}$ と見積もられるとともに、⁸⁹Sr/⁹⁰Srの場合ではpgレベルの塗布量で⁸⁹Srの10半減期の500日程度まで追跡可能と確認した。

Csのマスペクトルを図2に示す。本照射条件では¹³⁴Cs ($T_{1/2}=2.1\text{y}$)の生成量が僅かなため($4.2 \times 10^{-16} \text{ g}$)ピークの特定は難しいが、同 $7.0 \times 10^{-11} \text{ g}$ の¹³⁵Cs ($T_{1/2}=2.3 \times 10^6\text{y}$)、同 $5.7 \times 10^{-14} \text{ g}$ の¹³⁶Cs ($T_{1/2}=13.2\text{d}$)および同 $7.4 \times 10^{-11} \text{ g}$ の¹³⁷Cs ($T_{1/2}=30.1\text{y}$)のピークを確認した。Srと同様にpgレベルの塗布量で検出が可能であり、同位体比の分析結果も小数点以下4桁まで

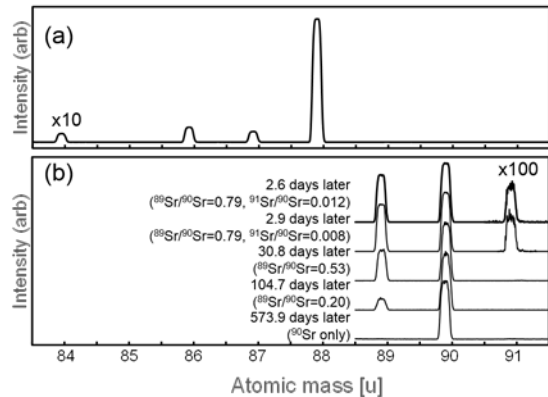


Figure 1. Mass spectra of Sr. (a) stable isotopes, (b) radioactive isotopes.

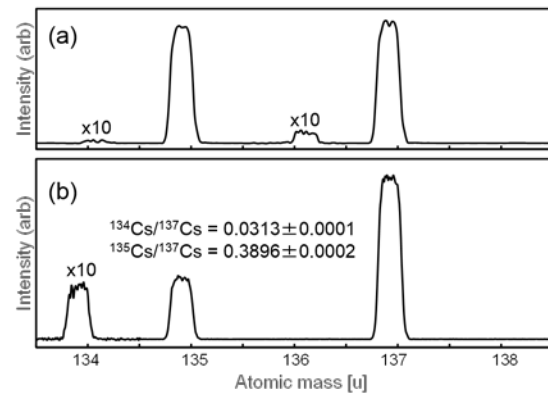


Figure 2. Mass spectra of Cs. (a) recovered from irradiated UO₂. (b) recovered from plant sample[1].

求めることができる： $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}=0.9103 \pm 0.0008$ 、 $^{136}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}=0.00022 \pm 0.00001$ 。

福島県下で採取した試料のCs分析結果は(b)である(2013年10測定)。¹³⁶Csは消失していたが、¹³⁴Cs、¹³⁵Csおよび¹³⁷Csを検出した。今回の事故では1~3号機の3か所が放射性核種の放生源となるため、事故後4.5か月以内であれば、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ および $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ に $^{136}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ を加えた3つの同位体比による、より詳細な分析が可能と推測できる。

現在検討している分析スキームでは、SrおよびCsともに、pgの塗布量で4桁の同位体比で10半減期まで追跡可能である。今後はスキームの改善等を試み、適用範囲の拡大を進めていく予定である。

参考文献

- [1] Y. Shibahara et al, J. Nucl. Sci. Technol., 51 (2014) 575-579.
- [2] Y. Shibahara et al, J. Radioanal. Nucl. Chem., in press.

(P28) KUCAとFFAG加速器を組合せた加速器駆動システムにおける遅発中性子実効割合の検討

(京大院エネ科、京大原子炉¹⁾)

○山中正朗、三澤毅¹、卞哲浩¹、八木貴宏¹

1. 緒論：核燃料の燃焼に伴い発生する長寿命核種の放射能毒性は、天然ウランのものと同程度に減衰するまでおよそ10万年という長い期間を要する。このため、長期に及ぶ管理が必要であり、長期貯蔵施設の立地場所の選定や保管技術の信頼性といった問題が原子力発電の課題として今も横たわっている。

昨今、このような負担を軽減させるため、長寿命核種を炉心に装荷して減衰に要する期間を数100年程度に短縮できる、未臨界の炉心と加速器中性子源から成る加速器駆動システム(ADS)を用いた核変換に関する研究が行われている。京都大学臨界集合体実験装置(KUCA)ではD-T反応またはFFAG加速器と重金属ターゲットで中性子を発生させてADSを実現し、未臨界度測定手法等の基礎研究を進めている。

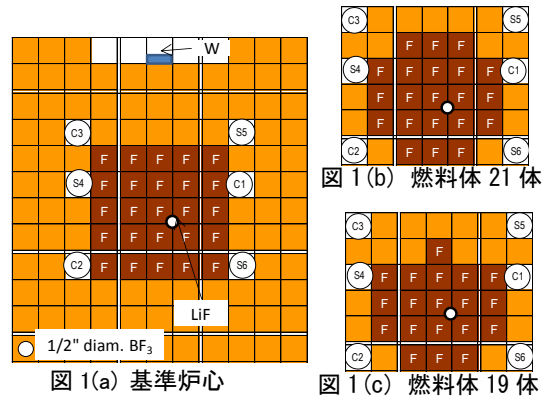
未臨界で運転されるADSにとって未臨界度は安全裕度を示す重要なパラメータのひとつであるが、計算で求めた未臨界度($\Delta k/k$)をパルス中性子法等により測定した未臨界度(β)と比較するためには遅発中性子実効割合 β_{eff} を求めておく必要がある。これまで、臨界体系における β_{eff} の計算には中性子束と随伴中性子束を用いる手法が広く用いられてきた。しかし、①外部中性子源を考慮した固定源計算では随伴中性子束が計算できない、② β_{eff} は外部中性子源スペクトルおよびその位置や未臨界度によって変化することも考えられるため、新たな計算手法によって外部中性子源を考慮した β_{eff} の評価が必要である。そこで本研究では、固定源計算で β_{eff} を求め、未臨界度の測定値と比較することで外部中性子源および未臨界度に依存した β_{eff} について検討することを目的とした。

2. 実験および計算：実験はウランとポリエチレン減速材で構成した燃料体“F”とその周囲をポリエチレン反射体で囲んだ炉心(EE1 炉心)で行った(図1)。炉中心に光ファイバー検出器、反射体領域にBF₃検出器を設置して時系列応答を取得しPNS法(外部中性子源：Wターゲット+100 MeV陽子)の面積比法により未臨界度を測定した。

β_{eff} の計算は連続エネルギーモンテカルロ計算コードMCNP6およびMCNPX2.5.0と核データライブラリーにENDF/B-VII.0を用いて求めた。固定源計算における外部中性子源を考慮した β_{eff} は炉心全体の反応率計算から求めた実効増倍率 k_{eff} (式(1))と即発中性子のみを考慮した増倍率 k_p を式(2)に代入することで求めた。

$$k_{eff} = \frac{\int d^3r \int dE v(r, E) \Sigma_f(r, E) \phi(r, E)}{\int d^3r \int dE \Sigma_a(r, E) \phi(r, E) - \int d^3r \int dE \nabla \cdot \vec{J}(r, E)} \quad (1)$$

$$\beta_{eff} = 1 - \frac{k_p}{k_{eff}} \quad (2)$$



3. 結果：表1に固有値および固定源計算の反応率によって求めた β_{eff} の未臨界度に対する計算結果を示す。これより、固有値計算において制御棒を全引き抜きの状態で燃料をポリエチレンに置換することで未臨界度を深くした場合(Case 4, 6)、 β_{eff} がほとんど変化しなかったが、制御棒の挿入によって未臨界度を深くした時(Case 3, 4 および Case 5, 6) β_{eff} は増加した。これは制御棒近傍の随伴中性子束のスペクトルが変化したことに起因すると考えられ、 β_{eff} は未臨界度にも依存することがわかった。また、固定源計算での反応率で求めた β_{eff} は固有値計算のものよりも大きくなる傾向を得た。各体系における固有値および固定源計算で求めた β_{eff} を用いてPNS法(面積比法)で未臨界度を求めた。計算値は実験値に対して2~15%程度の誤差をもっており、さらなる検討には計算誤差を小さくする必要がある。今後、 β_{eff} を反応率を用いて求める計算手法の妥当性と、 β_{eff} の未臨界度および外部中性子源のスペクトルに対する依存性について検討する予定である。

表1 各体系における遅発中性子実効割合と未臨界度

Case	Number of fuel rods	Lower level control rods (Subcriticality [%Δk/k])	Effective delayed neutron fraction β_{eff} [-] (Measured subcriticality [%Δk/k])	
			Eigenvalue (MCNP6)	Fixed-source + Reaction Rate
1	25	C1 C2 C3 (1.29 ± 0.03)	0.00817 ± 0.00011 (1.15 ± 0.02)	0.00809 ± 0.00043 (1.14 ± 0.06)
2	25	C1 C2 C3 S4 (2.13 ± 0.03)	0.00794 ± 0.00011 (1.85 ± 0.03)	0.00873 ± 0.00045 (2.03 ± 0.10)
3	25	C1 C2 C3 S4 S5 S6 (2.79 ± 0.04)	0.00814 ± 0.00011 (2.43 ± 0.04)	0.00880 ± 0.00046 (2.62 ± 0.14)
4	21	- (2.74 ± 0.04)	0.00806 ± 0.00011 (2.68 ± 0.04)	0.00826 ± 0.00055 (2.74 ± 0.18)
5	21	C1 C2 S4 S6 (4.90 ± 0.05)	0.00822 ± 0.00012 (5.04 ± 0.08)	0.00819 ± 0.00057 (5.02 ± 0.35)
6	19	- (5.29 ± 0.05)	0.00808 ± 0.00011 (5.49 ± 0.08)	0.00865 ± 0.00081 (5.88 ± 0.55)
7	19	C1 C2 S4 S6 (7.47 ± 0.07)	0.00829 ± 0.00012 (8.42 ± 0.14)	0.00792 ± 0.00086 (8.05 ± 0.87)

(P29) 土壌から植物へのセシウムの移行に土壌中の微生物が及ぼす影響

(京大農、京大炉¹)

○服部 友紀、木野内 忠稔¹、藤原 慶子¹、福谷 哲¹、高橋 知之¹、高橋 千太郎¹

1. はじめに：福島第一原子力発電所の事故により放射性物質が大気中に拡散し、植物等の汚染が懸念されている。放射性物質の土壌から作物への移行係数については、過去多くの報告がされており、植物の種類や土壌の状態によって大きく異なることが知られている。しかしながら、移行係数に影響する種々の要因に関する解析は十分に行われていない。本研究では、高圧蒸気滅菌と γ 線滅菌を施した土壌を用いて植物栽培実験を行うことにより、土壌中の微生物がCsの移行に及ぼす影響について検討した。

2. 実験：福島県内三か所で土壌を採取した。一か所目は果樹園A(柿畑)の表層土で、土壌は枯れ草等が混入した黒ぼく土である。二か所目は果樹園B(梅畑)の表層土で、植壤土であり粘土が少ない土である。三か所目は水田で、土壌は多湿黒ぼく土であり、粘土が少ない土である。滅菌は、土をプラスチック容器に入れ、60 kGy γ 線滅菌、1 kGy γ 線滅菌、高圧蒸気滅菌を行った。コントロールとして未滅菌の土を用いた。植物は、生育が早いこと、一般的な双子葉植物であること、及び過去にモデル植物として広く使用されていることなどから二十日大根を用いた。乾熱滅菌したシャーレで芽出し・根出しを行い、3日後に栽培土壌に植え替え、22°C、相対湿度60%、明16時間、暗8時間に設定したインキュベータ内にて約45日間滅菌水で水やりを行い栽培した。栽培に用いた土壌と二十日大根の¹³⁷Cs濃度をGe半導体検出器で測定し、移行係数(土壌と植物体の濃度比)を求めた。

3. 結果：コロニー形成法によって60 kGy照射と高圧蒸気滅菌によって土壌が滅菌されていることを確認した。滅菌の有無によって植物体の重量には有意な差が見られず、滅菌処理と生育(重量増加)とは関係しないことがわかった。一方、活度(葉や茎の活性度合い)には滅菌による違いがあり、高圧蒸気滅菌と60 kGy照射した土壌では植物の活度は高かった。

果樹園Aの土壌における¹³⁷Cs濃度は7000Bq/kg 湿重であった。高圧蒸気滅菌及び60kGy照射した土壌で栽培した二十日大根の濃度は80及び310Bq/kg 乾重であり、移行係数は0.011及び0.044となった。一方1 kGy照射及び未滅菌の土壌で栽培した二十日大根の濃度は22及び78 Bq/kg 乾重であった。よって、移行係数は0.0032及び0.011であった。

果樹園Bの土壌における¹³⁷Cs濃度は12000Bq/kg 生重であった。高圧蒸気滅菌及び60kGy照射した土壌で栽培した二十日大根の濃度は720及び780Bq/kg 乾重であり、移行係数は0.06及び0.065となった。一方1 kGy照射及び未滅菌の土壌で栽培した二十日大根の濃度は410及び510 Bq/kg 乾重であった。よって、移行係数は0.034及び0.043であった。

水田の土壌における¹³⁷Cs濃度は4400Bq/kg 生重であった。高圧蒸気滅菌及び60kGy照射した土壌で栽培した二十日大根の濃度は3100及び2400Bq/kg 乾重であり、移行係数は0.7及び0.55となった。一方1 kGy照射及び未滅菌の土壌で栽培した二十日大根の濃度は1400及び770 Bq/kg 乾重であった。よって、移行係数は0.32及び0.18であった。

高圧蒸気滅菌と60 kGy照射した場合、植物体の重量は未滅菌の場合と大きく異ならないが、葉や茎の活度は高かった。Csの移行はいずれの滅菌方法でもコントロールより高かった。この原因については現在のところ不明であるが、土壌中の微生物の状態の違いとともに、滅菌による土壌中有機物等の化学的な変化も関係していることが考えられる。

The effect of soil microbes on the transfer cesium from soil to plant

Yuki Hattori, Tadatoshi Kinouchi, Keiko Fujiwara, Satoshi Fukutani, Tomoyuki Takahashi and Sentaro Takahashi

hattori.yuki.37w@st.kyoto-u.ac.jp

(P30) 中性子捕捉反応を利用した植物におけるホウ素の動態について

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

1. はじめに：ホウ素は植物にとっての必須微量元素であり、日本のように降水量の多い地域では土壌中のホウ素が溶出してしまうためホウ素欠乏症が発生しやすい。一方、乾燥地帯では、土壌中でホウ素が濃縮しやすい傾向にあり、乾燥に強いオオムギでさえも枯死してしまう。いずれの生育障害も著しく農作物の生産性を低下させることから、科学的根拠に基づいた抜本的な対策が期待されているが、有効な打開策は見出されていない。したがって、植物、特に農作物の栄養診断の観点からホウ素の植物生理学的な機能を分子レベルで明らかにする試みが続けられてきた。その結果、小林らによりホウ素の高等植物における分布の一部は、細胞壁に局在し、その中のペクチンと呼ばれる多糖類の架橋作用を担っていることが明らかにされたが^[1]、それ以外のホウ素の動態については不明な点が多く、未だ有効な分析手段がないままである。なぜなら、ホウ素には実用的な RI が存在しないため、その時間的・空間的な多次元的情報、すなわち生長のどの段階で、どの組織・細胞にどれだけの必須元素が空間的に分布しているのか、という情報を得るためのトレーサー実験ができなかったからである。そこで我々は、ホウ素中性子捕捉 (Boron Neutron Capture: BNC) 反応を応用し、植物組織内におけるホウ素の多次元的情報を精細に可視化する技術の確立に取り組むことにした。

2. 実験方法：ハツカダイコン (*Raphanus sativus var. sativus*) およびシロイヌナズナ (*Arabidopsis thaliana*) を、温度 22°C、湿度 60%、明：18 時間の長日条件で水耕栽培し (ホウ素濃度 0.5 ppm)、それらの根をクライオスタットによって 8 μm の超薄切片として固体飛跡検出器 CR-39 ではさんで、京大炉・黒鉛設備圧気輸送管 (Tc-Pn) で 15 分間中性子照射を行い、 α オートラジオグラフィによりホウ素の組織内分布を画像化した。

3. 結果：図 1 にハツカダイコンの明視野画像とオートラジオグラフィのマージ像を示す。培養液には一般試薬としてのホウ酸をホウ素換算で 0.5 ppm 加えており、安定同位体である ^{10}B の存在比率は 20% である。実験方法のようにハツカダイコン根の超薄切片を作成し、BNC 反応を行ったところ、直径がわずか 2 mm 程度であっても、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ィが得られた。上記のように、ホウ素の組織内分布は細胞壁ペクチンであることが明らかになっており、仮に細胞壁ペクチンにしかホウ素が局在しないなら、

得られるオートラジオグラフィは、明視野像とほぼ同じ画像になるはずであるが、実際に得られたオートラジオグラフィを見ると、ピットの分布に明確な差が存在しており、ペクチンに結合するホウ素以外のホウ素が検出されていることを強く示唆する結果であった。また、オートラジオグラフィはシロイヌナズナ根端の直径 1 mm に満たない部位でも得られることが明らかになった (図 2)。

今後はオートラジオグラフィを精細化する技術を開発し、より空間解像度の高い画像をデータベース化して、IT 化による生産性の向上を図ろうとしている農業において、ビッグデータの一部として当研究の成果を提供したいと考えている。

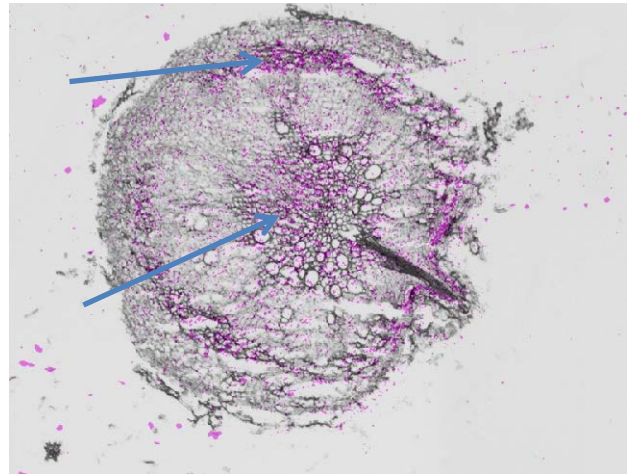


図 1：ハツカダイコン根横断面の明視野画像とオートラジオグラフィのマージ像。
ホウ素がより多く局在している部位を矢印で示す。

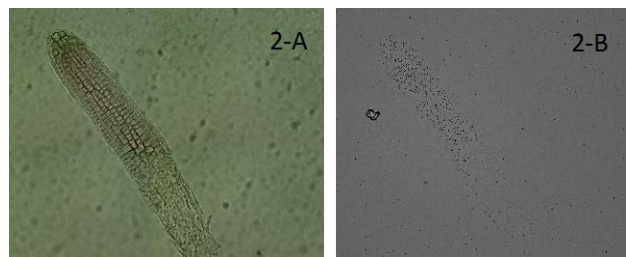


図 2：シロイヌナズナ根端の明視野画像 (2-A) とオートラジオグラフィ (2-B)。

参考文献

- [1] M. Kobayashi *et al.*, *Plant Physiol.*, **110** (1996) 1017-1020.

(P31) 水耕栽培における Te と Cs の植物への移行と pH の影響

(京大原子炉、京大院農¹) ○藤原慶子、高橋知之、木野内忠稔、福谷哲、服部友紀¹、高橋千太郎

1. はじめに：原子力安全・保安院により東京電力福島第一発電所の事故による Te-127m の放出量は 1.1×10^{15} Bq と報告されているが、放射性 Te の環境中での挙動に関するデータは十分とは言えない。Te-127m の半減期は 109 日と比較的長く、事故初期における内部被ばく線量に寄与している可能性が考えられる。そのため、Te の環境中での挙動を確認する必要がある、本研究では、ラディッシュ (*Raphanus sativus var. sativus*) を用い水耕栽培で実験を行ない、安定 Te と Cs の経根吸収による葉と根への移行・沈着について調べた。特に、Te は pH5.5 付近 (酸化還元電位：200-500mV 付近) で溶液中の化学形が変化するとされていることから、経根吸収時における培地の pH の影響について検討した。

2. 実験：ラディッシュは発芽約 1 週間後に水耕栽培の培地 (1 mM Ca(NO₃)₂, 1 mM KCl, 0.5 mM MgSO₄, 0.25 mM (NH₄)₂HPO₄, 0.18 mM Fe(III)-EDTA, 46 μM H₃BO₃, 9 μM MnCl₂, 0.8 μM ZnSO₄, 0.3 μM CuSO₄, 0.08 μM (NH₄)₆Mo₇O₂₄) へ移し、暗 8 時間、明 16 時間、温度 22°C で約 3 週間生育した。Te 標準溶液と CsCl を 1.0ppm (pH3.2-3.4 と pH6.6-6.8) に調整した

溶液に 2 時間浸し、すすいだ後、培地に戻し 7 および 10 日後に収穫した (Table 1)。なお、pH 調整は NH₃(aq) により行った。収穫したラディッシュは葉と根に分けた後、乾燥し、70% HNO₃、30% H₂O₂ を用いて湿式灰化した。試料は希釈後、ICP-MS(HP-4500, Yokogawa, and Element 2, Thermo Fisher Scientific) で測定した。

3. 結果：酸性の Te・Cs 溶液もしくは Te 溶液に浸漬した場合、植物の個体間で収穫後の Te・Cs 濃度のばらつきがかなり大きく、相対標準偏差 (RSD) は 4-117% であった。それに対し、中性の場合では、ばらつきが小さく RSD は 6-18% であった (Table 2,3)。濃度については、酸性の場合の方が Te と Cs 共に低く、中性付近では比較的安定して Te と Cs の両方が植物に移行すると分かった。この結果は、酸性土壌に比べ中性に調整された畑において Te と Cs 共に植物への移行量が増える可能性を示しており、事故初期における内部被ばく線量の推測にあたって pH の変化が植物への移行量に影響することを示唆している。

Table 1 Conditions of soak

Experiment	nuclide	concentration (ppm)	soak time (hour)	interval to harvest (day)	solution	pH	ORP (mV)
1	Te	1.0	2	7	Hydroponic media	3.4	423
2	Te	1.0	2	7,10	Hydroponic media	6.6	277
3	Te + Cs	1.0	2	7,10	Hydroponic media	3.2	401
4	Te + Cs	1.0	2	7,10	Hydroponic media	6.8	248

Table 2 Concentration of Te and Cs in radish

nuclide	interval to harvest (day)	part	pH	ppm in dry sample
Te	7	root	7	5.7 ±0.3
		leaf		5.4 ±0.5
Cs	7	root	7	117.8 ±14.1
		leaf		160.5 ±10.9
Te	10	root	7	5.3 ±0.5
		leaf		5.6 ±0.5
Cs	10	root	7	84.9 ±14.7
		leaf		130.2 ±20.8
Te	7	root	3.5	3.5 ±4.1
		leaf		0.8 ±0.0
Cs	7	root	3.5	1.1 ±0.5
		leaf		1.1 ±0.1
Te	10	root	3.5	4.3 ±2.9
		leaf		0.8 ±0.3
Cs	10	root	3.5	0.5 ±0.4
		leaf		1.1 ±0.4

Table 3 Concentration of Te in radish

nuclide	interval to harvest (day)	part	pH	ppm in dry sample
Te	7	root	7	5.4 ±0.3
		leaf		6.0 ±0.3
	10	root	7	5.1 ±0.9
		leaf		5.3 ±0.9
7	root	3.5	1.9 ±1.5	
	leaf		0.1 ±0.1	

Effect of pH on the Uptake and Retention of Tellurium and Cesium in Radish (*Raphanus sativus var. sativus*) Cultured under Hydroponic Condition

Keiko Fujiwara, Tomoyuki Takahashi, Tadatashi Kinouchi, Satoshi Fukutani, Yuki Hattori and Sentaro Takahashi. fujiwara@rri.kyoto-u.ac.jp

(P32) 血液中の D-アミノ酸含有ペプチド探索

(京大院理、京大原子炉¹) ○ハソンミン、藤井紀子¹

1. はじめに：生体内のタンパク質は L-アミノ酸のみで構成されていると言われている。しかし、人体の様々なところで D-Asp を含んだタンパク質が次々へと発見され、それらが体内で様々な疾患を引き起こすことが報告されてきた[1]。また、最近カゼインまたはグルテンの消化物が完全にアミノ酸に分解されずペプチドとして体内に長く滞留し、それが、いろいろな疾患を引き起こしているということが知られてきた[2]。小さいペプチドが体内で長く滞留することで一部の残基が D-アミノ酸へとラセミ化され、毒性を示す可能性は十分考えられるので、本実験では血液中に D-アミノ酸を含んだ小さいペプチドが存在しているかどうかを調べた。

2. 実験：まず、ヒト血清サンプルを 70%のエタノール水溶液に入れ、タンパク質等を沈殿させ、遠心分離を行い、上清のペプチド画分を回収した。回収した上清のエタノールを蒸発させ、0.1% TFA に溶解し、逆相 HPLC での分析を行った。HPLC 分析で出てきた各ピークを分取した。各ピークの画分はすぐに LC-MS で分析を行い、異性体があるかどうかを調べた。異性化があると判断される画分についてはプロテインシークエンサーでの分析を行い、ペプチド配列を確認した。また、D/L 分析を行い、ペプチドの中に D-アミノ酸が存在するかどうかを確認した。

3. 結果：図 1 にヒト血清ペプチドの HPLC データを示す。

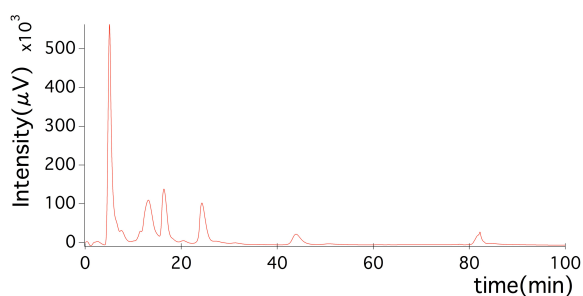


fig. 1. ヒト血清サンプルの HPLC データ
0-60 分:0-40%、61-75 分:B 液 100%、76~分:A 液 100%

いくつかのピークがダブルットやトリプレットなどペプチドの異性化を示していることが分かった。さらに、LC-MS の結果から異性体の質量が同一であることが確認され、立体異性体であることが確認された。これによって血液中に D-アミノ酸を含んだペプチドがある可能性は高いと推測される。現在、より正確な結果を得るためにプロテインシークエンサーでの配列決定と D/L 分析を用いた D-アミノ酸検出を行っているところである。

参考文献

- [1] Fujii, N.; Satoh, K.; Harada, K.; Ishibashi, Y. Simultaneous stereoinversion and isomerization at specific aspartic acid residues in alpha A-crystallin from aged human lens. *J. Biochem* 116:663-669; 1994
- [2] Meisel H. Overview on milk protein-derived peptides. *int Dairy J* 1998;8:363-73

(P33) B-3 小型多目的中性子回折計の建設状況

(京大原子炉、KEK¹、東北大金研²、茨城大工³、京大院工⁴) ○森一広、吉野泰史、川端祐司、福永俊晴、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、古田幸三⁴、村田峻⁴、高橋佑理子⁴

1. はじめに

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。

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。

以上のような理由から、平成24年度より、B-3実験孔に小型多目的中性子回折計を設置する作業が進められている。本発表では、現在までの装置建設の進捗状況について紹介する。

2. 装置仕様

図1に小型多目的中性子回折計のイメージ図を示す。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メータ部）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。まずは4サークル・ゴニオメータを撤去し、2軸ゴニオメータ（Huber 440/430）を設置する。その際、Cuモノクロメータから試料までの距離（ L_1 ）は1900 mmとする。Huber 440のアーム上に新設の検出器バンクを取付ける。これまで4CNDのメイン・カウンター部ではBF₃比例計数管が1本使用されていたが、これを撤去し、新たに³Heガス検出器（直径：1/2インチ、有効長：約300 mm）を25本導入する。³Heガス検出器は新設の検出器バンク内に1°間隔で取付ける。尚、試料から検出器までの距離（ L_2 ）は1200 mmである。測定可能な回折角（ 2θ ）の範囲は、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ である。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上で行う。Huber 430は試料回転ステージとして使用するが、Huber 430の上に2軸小型ステージ（回転及びスイベルステージ、神津精機（株）製）やクライオミニなどの周辺機器が設置できるようにする。

3. 進捗状況

現在、4サークル・ゴニオメータの撤去が終了し、2軸ゴニオメータ（Huber 440/430）の据付け作業を行っている。尚、2軸ゴニオメータの動作確認は終了している。新設ビームシャッターの製作及び取付けが完了し、今年度上半期の研究炉運転中に性能評価を行い、中性子の遮蔽性能に問題がないことを確認した。検出器バンク及び中性子ビームコリメータは製作中で、今年度中に完成する予定である。中性子計測システムはすでに稼働しているが、今後はゴニオメータの制御コードを追加し、角度分散型中性子計測システムを完成させる。また、ボロン入りポリエチレン、B₄Cゴム及びB₄Cレジン等の中性子遮蔽材を用いて、随時、B-3実験孔の遮蔽強化を行っている。

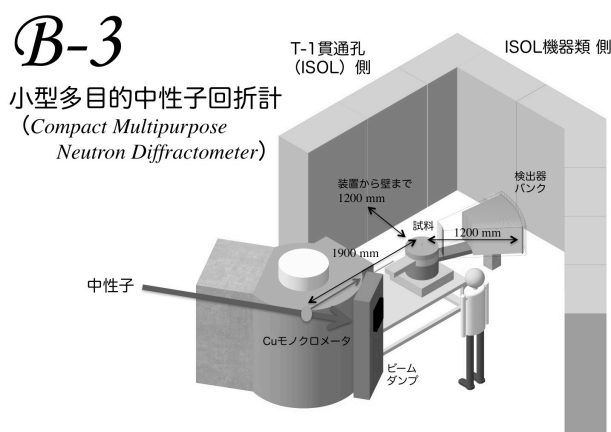


Fig. 1. The schematic perspective view of the compact multipurpose neutron diffractometer on the B-3 beam port of KUR.

Current states of the compact multipurpose neutron diffractometer on the B-3 beam port

Kazuhiro Mori, Hirofumi Yoshino, Yuji Kawabata, Toshiharu Fukunaga, Setsuo Sato, Haruhiro Hiraka, Yasuo Yamaguchi, Kenji Iwase, Keigo Enjuji, Kozo Furuta, Shun Murata and Yuriko Takahashi
kmori@rri.kyoto-u.ac.jp

(P34) 放射性エアロゾル製造装置の開発

(京大院工、京大原子炉¹、京大工²) ○田中徹、高宮幸一¹、糸洲慧視²、新田真之介、関本俊¹、沖雄一¹、大槻勤¹

1. 緒言

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故により、周辺環境中に大量の放射性物質が放出された。原発内で生成し大気中をエアロゾルとして輸送される放射性エアロゾルの化学形態や粒径などの化学的・物理的性状は、環境動態や人体への影響評価にとって重要な情報であるにも関わらず未解明の点が多い。特に、原発事故直後に放出された短寿命の核分裂生成物(FP)を含むエアロゾルについての観測データはほとんど存在せず、今となっては測定することができない。

そこで我々は、事故直後に発生した放射性エアロゾルに関する知見を得るため、自発核分裂性の核種である²⁴⁸Cmを用いて短寿命のFPエアロゾルを製造する装置の開発を試みた。原発から放出された放射性エアロゾルの生成メカニズムは不明確であるが、放射性Csエアロゾルの輸送担体として硫酸塩エアロゾルが示唆されており[1]、一方、原子炉内に存在していた海水により塩化ナトリウムエアロゾルの発生が予測されるため、本研究でエアロゾルの粒子源としては硫酸塩および塩化ナトリウムに着目した。最終的には、粒子源の濃度などの生成条件を変えることにより、粒径分布や粒子の化学的組成に与える影響を評価し、放射性エアロゾル生成モデルの基礎データを得ることを目指す。

2. 実験

開発した放射性エアロゾル製造装置は Fig. 1. に示したとおり、定出力エアロゾルアトマイザー(TSI社製 Model 3076)、ディフュージョンドライヤ、FPチャンバーで構成されている。アトマイザーでは、供給するN₂ガスの気流により容器から溶液を吸い上げ、微小な液滴を上方へ噴霧する。使用する溶液には、0.1wt%~70wt%の各濃度で調製した硫酸アン

モニウム水溶液、および0.1wt%~35wt%の塩化ナトリウム水溶液を用いる。発生させたエアロゾルはリボンヒーターで加熱したガラス管内およびディフュージョンドライヤを通過させることで、エアロゾルに含まれる水分量を調整する。それらをFPチャンバーに送り、FPをエアロゾルに付着させることでFPエアロゾルを生成する。

この手法を用いて生成するFPエアロゾルの粒径分布や放射能強度を制御するために、様々な条件において生成するFPエアロゾルの性状を調べた。粒径分布については、走査型移動度粒径測定器(TSI社製 Model 3936L25)を用いて粒径分布および粒子濃度を測定した。放射能強度については、生成したFPエアロゾルをガラス繊維フィルター(GB-100R)上に捕集し、Ge半導体検出器およびイメージング・プレートを用いて、ガンマ線スペクトルやフィルター上の放射能分布の測定を行った。

発表ではこれらの測定結果をもとに、FPエアロゾルの製造条件について検討した結果を報告する。

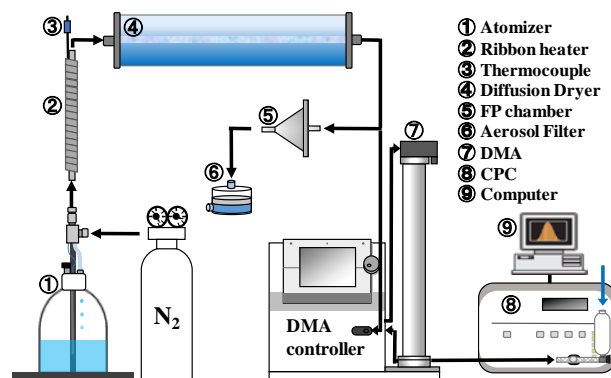


Fig. 1. Radioactive-aerosol-production apparatus

参考文献

- [1] N. Kaneyasu *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **46** (2012) 5720-5726.

(P35) 溶媒抽出を用いたマクロ量 Mo からの ^{99m}Tc の分離

(阪大院理、阪大院医¹、京大炉²) ○林良彦、高橋成人、中井浩二、笠松良崇、池田隼人¹、堀次元気¹、渡部直史¹、金井泰和¹、畑澤順¹、高宮幸一²、篠原厚

1. はじめに： ^{99m}Tc は放射性医薬品として世界で最も利用されている放射核種である。しかしながらそのほとんどは高濃縮の ^{235}U を用いた核分裂により製造されており、近年、原子炉の老朽化や核不拡散の観点などから、その供給の不安定化が危ぶまれている。これに代わる ^{99m}Tc の製造法として $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99m}\text{Tc}$ や $^{100}\text{Mo}(p, d)^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ 反応による製造が試みられているが、これらの反応は反応断面積が小さく、十分量の ^{99m}Tc を供給できるか不明慮である^{[1][2]}。そこで我々は加速器を用いて核破砕中性子を発生させ、比較的断面積の大きな $^{100}\text{Mo}(n, 2n)^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ 反応による ^{99m}Tc の製造を試みた。また一般にこのような方法で生成する ^{99}Mo は比放射能が低い為、従来の核分裂生成物より得られた $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ の分離に用いられているアルミナカラムと同じように吸着容量の低い PZC を用いた Mo と ^{99m}Tc の分離は行えない。そこで本研究では MEK による溶媒抽出に加え、アルミナカラムを組み合わせることで化学的純度の高い ^{99m}Tc の精製を目指した。また同精製法の有効性を示すため、前臨床試験として ^{99m}Tc -MDP 標識錯体による、ラットの骨シンチグラムの撮像を目指した。

2. 実験：本研究における ^{99m}Tc の精製は以下の Fig. 1 に示す化学分離スキームにて行なった。まず、実験に使用する比放射能の低い ^{99}Mo を、市販の ^{nat}Mo 40 g 及び熱中性子にて照射された ^{99}Mo 40 g を混合することで調整した。調整した低比放射能の ^{99}Mo を 120 ml の 4M 水酸化ナトリウムに溶解し、数滴の 36wt% H_2O_2 を加えることで Mo の価数の調整を行った。その後、15 ml の MEK を用いて ^{99m}Tc を分離し、MEK 溶液を減圧下でドライアップした後、残渣である ^{99m}Tc を数 ml の生理食塩水に溶解した。最後に、溶液に含まれる微量の ^{nat}Mo を選択的に除去するため、中性アルミナカラムに ^{99m}Tc 溶液を通じた。最終溶液の ^{nat}Mo 濃度は ICP-MS によって測定し、 ^{99m}Tc の収率は Ge 半導体検出器を用いたガンマ線測定によって測定した。

3. 結果：ICP-MS による測定の結果、精製した ^{99m}Tc 溶液の ^{nat}Mo 、Al の濃度は共に 10 ppb 以下であり、また、ガンマ線測定の結果からも不純物の存在は確認できなかった (Fig. 2)。これは米国薬局方 (USP) の定める基準を満たすものである。 ^{99m}Tc の収率は 75~90% であり、本精製法を文献値^[3]の手法と比較すると比較的優れた性能を示した。これらの結果より、MEK とアルミナカラムを組み合わせる本手法によ

り、マクロ量の Mo を含むサンプルからでも、十分医学利用に適応可能な ^{99m}Tc を精製できることが分かった。今後、市販の ^{99m}Tc にマクロ量の天然の ^{nat}Mo を混合した $^{nat}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ 溶液を用い、 ^{99m}Tc の分離精製と骨シンチグラムの撮像を行う予定であり、当日は、これらの結果についても報告を行う予定である。

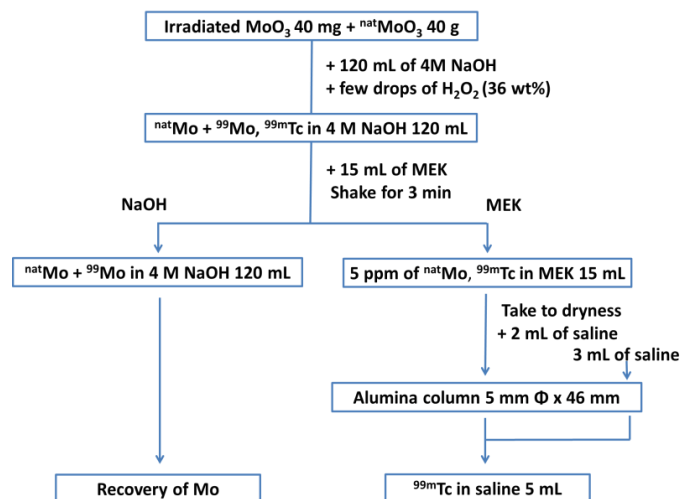


Fig. 1. Scheme for the separation of ^{99m}Tc from ^{nat}Mo and ^{99}Mo matrix

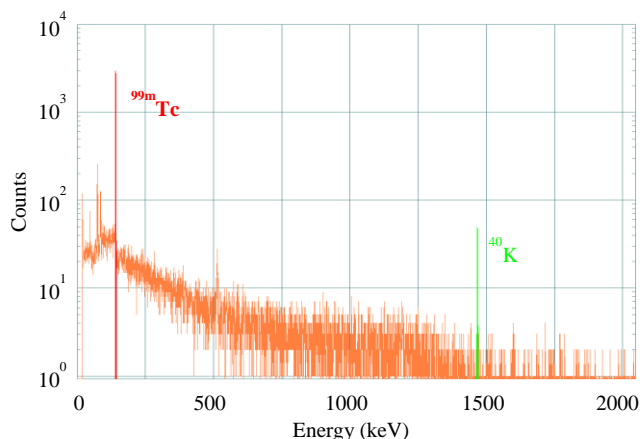


Fig. 2. Gamma-ray spectrum of purified ^{99m}Tc sample (3600s).

参考文献

- [1] B. Scholten et al., *Appl. Radiat. Isot.*, **51** (1999) 69-90.
- [2] K. Gagnon et al., *Nucl. Med. Biol.*, **38** (2011) 907-916.
- [3] A. Kimura et al., *JAEA-Testing 2012-002* (2010).

(P36) 加速器質量分析を用いた陽子誘起核反応における Be-10, Al-26 の生成断面積の測定

(京大原子炉、京大防災研¹、東大タンデム加速器²、高エネ研³、清水建設⁴、JAEA⁵、アトックス⁶、フェルミラボ⁷、阪大院理⁸、阪大核物理研究センター⁹、Purdue大¹⁰、カリフォルニア大学バークレー校¹¹、理研¹²)
○奥村慎太郎、関本俊、八島浩、松四雄騎¹、松崎浩之²、松村宏³、豊田晃弘³、大石晃嗣⁴、松田規宏⁵、春日井好己⁵、坂本幸夫⁶、中島宏⁵、D. Boehnlein⁷、R. Coleman⁷、G. Lauten⁷、A. Leveling⁷、N. Mokhov⁷、E. Ramberg⁷、A. Soha⁷、K. Vaziri⁷、二宮和彦⁸、嶋達志⁹、高橋成人⁸、篠原厚⁸、M. W. Caffee¹⁰、西泉邦彦¹¹、柴田誠一¹²、大槻勤

1. はじめに:放射核種である ^{10}Be , ^{26}Al はそれぞれ半減期 1.36×10^6 年、 7.05×10^5 年の寿命をもつ。これらは宇宙線生成核種と呼ばれ、様々なエネルギーをもつ宇宙線による核反応によって生成し、特に隕石中に多く見ることができる。しかし宇宙線と隕石中の元素との核反応による ^{10}Be , ^{26}Al 等の軽核の生成機構については、未だに明らかになっていない部分が多く、これらを詳細に議論するためには、それら軽核の生成断面積に関するデータが必要不可欠である。また、それらの生成断面積は標的核の質量数と照射粒子のエネルギーに依存する値であり、この依存性も生成機構の議論に重要な知見を与える。標的核の質量数が 12~59 の領域の ^{10}Be , ^{26}Al の生成断面積は、照射陽子のエネルギー (E_p) が数百 MeV 領域で多数報告されている。しかし、照射エネルギーが数十 GeV 以上の領域や、標的核の質量数が 60 以上の領域の ^{10}Be , ^{26}Al の生成断面積についてはほとんど報告がない。そこで本研究では、照射エネルギーとして 120 GeV, 400 MeV, 標的核として ^{nat}Ni , ^{89}Y , ^{159}Tb , ^{197}Au を用いて、 ^{10}Be , ^{26}Al の生成断面積を測定した。

2. 実験: 400 MeV, 120 GeV 陽子照射はそれぞれ大阪大学核物理研究センターのリングサイクロトロン、米国フェルミ国立加速器研究所の Meson test ビームラインにおいて行った。軽核の生成断面積は加速器質量分析(AMS)を用いて高精度で測定することができる。AMS は東京大学タンデム加速器研究施設にて行った。

3. 結果: 本研究の結果と文献値[1-3]を用いて、 ^{10}Be の生成断面積を標的核の質量数に対してプロットした(Fig.1)。照射エネルギーが数 GeV 以上の場合、そのエネルギーに依らず、標的核の質量数が増すにつれて生成断面積も増加する傾向が見られた。照射エネルギーが 400 MeV の場合、質量数が 60-80 程度以下の領域では、標的核の質量数が大きくなるにつれ

て生成断面積は減少するが、標的核の質量数が 60-80 程度以上になると、生成断面積が標的核の質量数の増加とともに大きくなる傾向が示唆された。発表時には各照射エネルギーにおける、 ^{10}Be , ^{26}Al の生成断面積と標的核の質量数との関係について詳細に議論する。

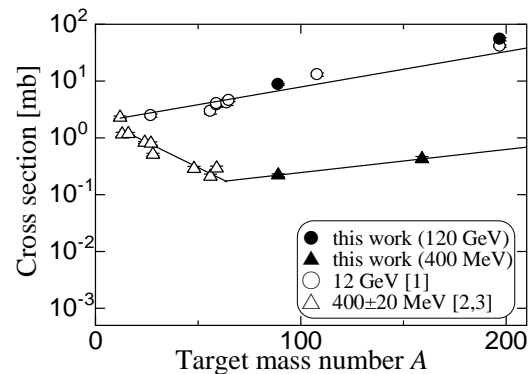


Fig.1. Cross section of ^{10}Be as a function of target mass number

参考文献

- [1] S. Shibata *et al.*, Phys. Rev. C **48** (1993), 2617-2624.
- [2] R. Michel *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B **129** (1997), 153-193.
- [3] Th. Schiekkel *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B **114** (1996), 91-119.

Measurements of ^{10}Be and ^{26}Al production cross sections with 120 GeV, 400 MeV protons by accelerator mass spectrometry
Shintaro Okumura, Shun Sekimoto, Hiroshi Yashima, Yuki Matsushi, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Matsumura, Akihisa Toyoda, Koji Oishi, Norihiro Matsuda, Yoshimi Kasugai, Yukio Sakamoto, Hiroshi Nakashima, David Boehnlein, Rick Coleman, Gary Lauten, Anthony Leveling, Nikolai Mokhov, Eric Ramberg, Aria Soha, Kamran Vaziri, Kazuhiko Ninomiya, Tatsushi Shima, Naruto Takahashi, Atsushi Shinohara, Marc. W. Caffee, Kunihiko Nishiizumi, Seiichi Shibata and Tsutomu Ohtsuki
okumura.shintaro.32x@st.kyoto-u.ac.jp

(P37) 中性子反射率法によるトライボロジー現象理解のための展開

(同志社大理工、京大原子炉¹) ○平山朋子、秋元翔太、藤森慎、山下直輝、松岡敬、日野正裕¹

1. はじめに：一般的な機械摺動面において境界潤滑層形成の素となるのは、主として、潤滑剤中に混入されている添加剤である。中でも、「油性剤」は摩擦面に吸着し、固体同士の直接接触を防ぐ役割を持つとされている。この形成メカニズムを把握し、より良い境界潤滑層の形成を促すことは、機械の省エネルギー化、性能向上、長寿命化にとって極めて重要な課題である。そこで本研究では、中性子反射率法および全反射赤外吸収測定 (ATR-IR) 法を相補的に用いることで、添加剤吸着層の形成・脱離プロセスの把握と理解を目指すこととした。

2. ATR-IR 法による分析：本研究ではシリコンから成る半球型のクリスタルの表面に薄い金属被膜を成膜し、試験片とした。その試験片を液体リザーバに被せた状態でバックグラウンドを測定した後 (①)、リザーバに添加剤を含む潤滑油を入れ、その瞬間より時々刻々スペクトル測定を行った (②)。最終的に、②-①を行うことにより、界面近傍における潤滑油のみからの時分解吸光度スペクトルを得た。なお、本研究では、金属被膜に約 3nm の厚みの銅薄膜を、基油および油性剤にはポリアルファオレフィン (PAO32) とパルミチン酸を用い、添加剤は 0.01mass% の濃度で基油に溶解させた。使用した装置は Vertex70 (Bruker) であり、赤外光の入射角度は 40° とした。得られた吸光度スペクトルのピーク値の推移を Fig. 1 に示す。なお、図中、 v_s は対称伸縮運動、 v_a は非対象伸縮運動を表し、 $v_s(\text{CH}_2)$ 、 $v_a(\text{CH}_2)$ 、 $v_s(\text{COO})$ 、 $v_a(\text{COO})$ のピークは、それぞれ、2854、2923、1452、1587 cm^{-1} 近傍に現れた。これより、COO に関する吸光度スペクトルのピーク値は初めの 2~3 時間以内に急激に大きくなり、その後、安定した推移を取っていることが見て取れる。これより、ATR-IR から得られた情報として、添加剤吸着層は初期に顕著に形成されるものの、安定した被膜を形成するまでには 2~3 時間の時間を要することが示唆された。

3. 中性子反射率法による分析：次に、時分解中性子反射率法を用いることにより、添加剤吸着層の形成プロセスの把握を試みることにした。超平滑なシリコンブロックに銅を 50nm 程度蒸着し、試験片とした。基油および添加剤にはポリアルファオレフィン (PAO32) と重水素パルミチン酸を用い、添加剤は 0.1mass% の濃度で基油に溶解させた。分析には、J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) にある水平

型中性子反射率計 SOFIA (BL16) を使用した。得られた反射率プロファイルの時間推移を Fig. 2 に示す。なお、反射率プロファイルはいわゆる干渉縞に相当し、谷の位置が左にずれることは何らかの散乱長密度の高い層が界面に形成されたことを意味する。図より、添加剤を混入して 1 分後には谷の位置が左にシフトし、その後、大きな変化はないことが見て取れる。反射率プロファイルの変化は、何らかの層が「存在」することを意味するが、「化学結合」を意味するものではない。一方、ATR-IR の COO ピークは「化学結合」を意味するものであり、以上より、添加剤混入後すぐに最表面に添加剤による物理吸着層が形成され、その後、2~3 時間掛けて化学吸着層に変化していく様子が示唆された。

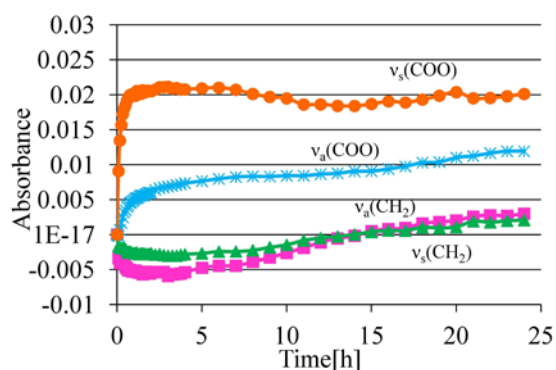


Fig. 1. Time dependence of IR absorbance peaks.

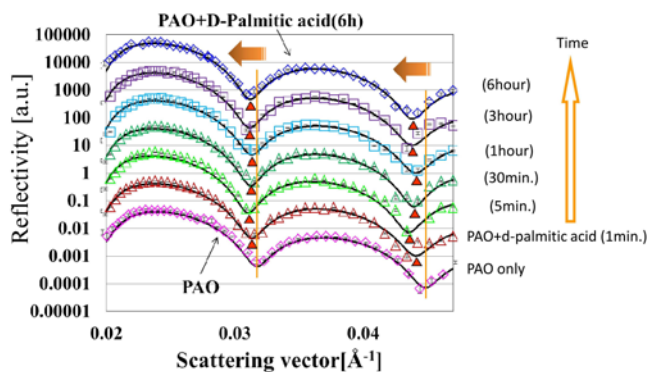


Fig. 2. Time dependence of neutron reflectivity profiles.

(T3) 関東地方に降下した福島第一原発由来の ^{137}Cs の移行挙動

(京大原子炉、北大院工¹、京大²) ○窪田卓見、太田朋子¹、馬原保典²、五十嵐敏文¹

要旨

福島第一原発の事故によって汚染された柏市（千葉県北西部）における土壌中の ^{137}Cs の移行挙動について、長崎原爆によって汚染された西山地区の分析結果を基に検討を行う。時間の経過に伴い、 ^{137}Cs は土壌からの溶出速度は遅くなる（遅延係数が大きくなる）。そのため、地表面に降下した ^{137}Cs は、深度方向へは移動せず、長期間において、地表面付近にとどまる。

1. 序論

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴い福島第一原発事故が発生し、大量の放射性物質が環境中に放出した。3月21日から23日にかけて、茨城南部から千葉県北西部にかけて、降雨により ^{137}Cs が降下した[1-3]。1945年8月9日に長崎にプルトニウム型原子爆弾が投下され、上空約500mの高さで爆発した。放射性物質は爆心地周辺だけでなく、広く北半球全体に拡散し、北極圏のアイスコア中にその痕跡が確認できる[4]。1945年から1980年の間に行われた大気圏核実験により、核分裂生成物や核燃料が拡散し、それらは日本国内にも降下した。

Maharaら[5, 6]は、原爆投下後36から38年後の長崎における原爆のローカルフォールアウトおよび大気圏核実験のグローバルフォールアウトの寄与について研究を行い、爆心地から2.8km東にある西山地区で ^{137}Cs の降下量が最大であることおよび降下は降雨によるものであることを報告した。

柏市は、福島第一原発から南南西に約200kmの地点にあり、南関東地方中でも周囲に比べてセシウム降下量が多い地域である。また、柏市および西山地区の土壌は火山灰を起源とするローム層である。

本研究では、西山地区の測定結果を基に、柏市の土壌中の ^{137}Cs を分析することで、 ^{137}Cs の移行挙動の推定を行う。

2. 材料と手法

柏市では、土壌が不攪乱である23地点において2011年の10月14日から18日にかけて土壌試料の採取を行った (Fig. 1)。土壌試料は、ステンレス製のコアサンプラを用い直径5cm深さ10cm (1地点のみ5cm) のコアを採取し、0-2.5cm、2.5-5cmおよび5-10cmで切り分け、それぞれをポリ容器に保管した[7]。

西山地区では、土壌が不攪乱である3地点において1981年と1984年において採取を行った。土壌試料は、直径0.5mで長さ0.3m、2.25mおよび4.5mのコアを採取し、試料の汚染を防ぐため、コアの周

囲を削り直径0.3mのコアにして、分析に供した[6]。

土壌試料中の放射性セシウムの測定はゲルマニウム半導体検出器を用いた。柏市の試料は、北海道大学および京都大学原子炉実験所において、 ^{134}Cs および ^{137}Cs の測定を行った。西山地区の試料の放射能の値は、Maharaら[5, 6]の文献の値を用いた。

3. 遅延係数の算出

土壌中の ^{137}Cs は、土壌水によって深度方向へ移行する。この移行は、式(1)で示される移流分散方程式によって表すことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D}{R} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \left(\frac{U}{R} \right) \frac{\partial C}{\partial Z} - \lambda C \quad (1)$$

ここで、 C は土壌水中の ^{137}Cs 濃度、 D は拡散係数、 U は土壌水の速度、 R は遅延係数、 λ は ^{137}Cs の壊変定数である。 C は深度 z と時間 t の関数である。適切な境界条件の下にこの式を解くと、式(2)を得る[8]。

$$C = \frac{C_0}{2} \exp(-\lambda t) \cdot \left[\left(\frac{UZ}{D} \right) \exp(-\lambda t) \operatorname{erfc} \left(\frac{Z + \frac{Ut}{R}}{2\sqrt{\frac{Dt}{R}}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{Z - \frac{Ut}{R}}{2\sqrt{\frac{Dt}{R}}} \right) \right] \quad (2)$$

土壌水中の ^{137}Cs 濃度は、遅延係数を用いることで土壌中の ^{137}Cs の濃度 (C_{soil}) に変換できる。

$$R = 1 + \alpha \cdot \frac{C_{\text{soil}}(z)}{C(z)} \quad (3)$$

ここで、 α は放射能の分配比を無次元化する係数である。また、時間 t はサンプリングを行った時間とすることで、式(2)は z の関数として扱う。土壌コア全体の放射エネルギー (F_0) に対する表面から深度 Z までの放射エネルギー (F) の比率は式(3)を用いることで、式(4)で示される式となる。

$$\frac{F}{F_0} = \frac{\int_0^Z C_{\text{soil}}(z) dz}{\int_0^L C_{\text{soil}}(z) dz} = \frac{\int_0^Z C(z) dz}{\int_0^L C(z) dz} \quad (4)$$

ここで、 L は土壌コアの長さである。深度 Z における F/F_0 値に対するあてはめ曲線より遅延係数の値を求める。

4. 結果と考察

柏市の放射性セシウムの測定結果を Table 1 に示す。 ^{137}Cs の降下量は、4-77 kBq m⁻² となり、この値は航空機サーベイによる測定結果 (30-60 kBq m⁻²) とよく一致した。また、放射能比 ($^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$) は、ほぼ1となった。

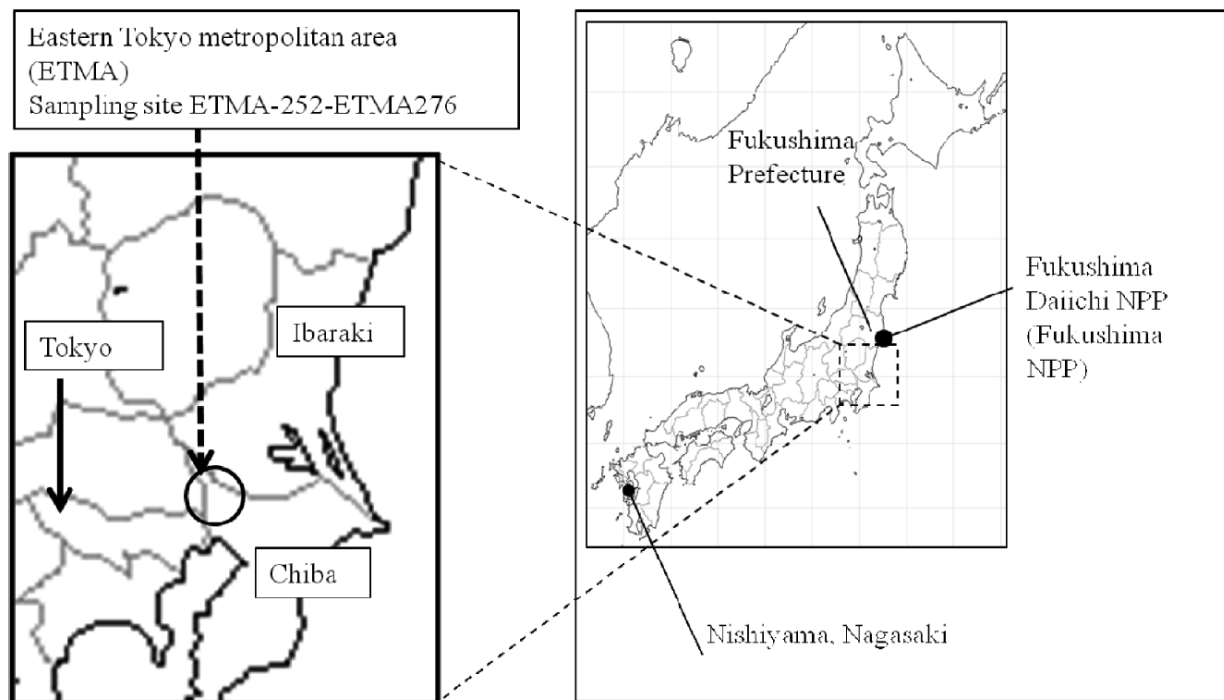


Fig. 1. Sapling sites.

Table 1. Concentrations of ^{137}Cs and ^{134}Cs in surface soil collected in Kanto loam

Sample No.	$^{134}\text{Cs}/\text{kBq m}^{-2}\text{a}$	$^{137}\text{Cs}/\text{kBq m}^{-2}$	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	Land utilization	Vegetation
ETMA-252	45.6 ± 0.3	45.9 ± 0.3	0.99 ± 0.01	Residential garden (lawn grass)	○
ETMA-253	50.5 ± 0.4	44.6 ± 0.3	1.13 ± 0.01	Bank	⊙
ETMA-254	50.4 ± 0.6	58.0 ± 0.5	0.87 ± 0.01	Bank	⊙
ETMA-255	9.29 ± 0.09	8.23 ± 0.07	1.13 ± 0.01	Field of grass	⊙
ETMA-256	36.5 ± 0.2	37.1 ± 0.1	0.98 ± 0.01	Bank	⊙
ETMA-257	11.0 ± 0.1	11.8 ± 0.0	0.93 ± 0.01	Field of grass	△
ETMA-258	9.35 ± 0.16	9.42 ± 0.14	0.99 ± 0.02	Field of grass	△
ETMA-259	56.8 ± 0.3	53.9 ± 0.3	1.05 ± 0.01	Field of grass next to resident	△
ETMA-260	37.6 ± 0.3	41.7 ± 0.2	0.90 ± 0.01	Field of grass	○
ETMA-261	28.1 ± 0.3	25.3 ± 0.3	1.11 ± 0.02	Side of road	⊙
ETMA-262	19.7 ± 0.2	21.9 ± 0.2	0.91 ± 0.01	Side of road	○
ETMA-263	57.1 ± 0.6	57.2 ± 0.5	1.00 ± 0.01	Field of grass	△
ETMA-264	6.00 ± 0.07	5.65 ± 0.07	1.06 ± 0.02	Side of road	△
ETMA-266	7.76 ± 0.09	7.86 ± 0.07	0.99 ± 0.01	Field of grass	⊙
ETMA-267	30.3 ± 0.1	28.2 ± 0.1	1.07 ± 0.01	Bank	⊙
ETMA-268	25.5 ± 0.1	22.7 ± 0.1	1.06 ± 0.01	Bank	⊙
ETMA-270	6.51 ± 0.09	7.61 ± 0.08	0.86 ± 0.02	Field of grass	○
ETMA-271	21.8 ± 0.2	23.3 ± 0.1	0.93 ± 0.01	Field of grass	⊙
ETMA-272	4.07 ± 0.04	3.99 ± 0.03	1.02 ± 0.01	Side of road	○
ETMA-273	40.3 ± 0.3	37.0 ± 0.2	1.09 ± 0.01	Field of grass	△
ETMA-274	30.7 ± 0.3	29.1 ± 0.3	1.06 ± 0.01	Field of grass	⊙
ETMA-275	84.9 ± 0.7	76.7 ± 0.6	1.11 ± 0.01	Field of grass	⊙
ETMA-276	32.8 ± 0.4	30.6 ± 0.3	1.08 ± 0.02	Field of grass	⊙

a. Concentration of radionuclide at 0:00 LT, 15 March 2011. ⊙, Plenty of vegetation; ○, much vegetation; △, minimal vegetation.

西山地区の ^{137}Cs の降下量は、1985年当時で10-14 kBq m⁻²であった。また、Maharaらは、その当時において西山地区に降下した ^{137}Cs について、長崎原爆由来のものとグローバルフォールアウト（大気圏核実験）由来のものと寄与が同じ程度であることを報告している[5]。この報告を基に、1945年当時の西山地区の ^{137}Cs の降下量を計算すると、平均で15 kBq m⁻²となる。

福島第一原発の事故により大気に放出された ^{137}Cs は、 1.5×10^{16} Bqである[9]。長崎原爆は爆発のエネルギーは22 kt [10]であり、また、大気中に放出された ^{137}Cs は、 1.5×10^{14} Bqである。原発事故の ^{137}Cs の放出量は、原爆の100倍に相当する。柏市は福島第一原発から約200 km離れているが、 ^{137}Cs の降下量は、原爆により高く汚染された西山地区と同じ程度（0.3 ~ 5倍）の降下量であった。

西山地区および柏市の土壌中の放射能濃度から遅延係数を算出した（Fig. 2）。西山地区では遅延係数が2,000から10,000となり、柏市では100から1,000の値となった。西山地区および柏市は、ともに土壌はローム層であり、土壌のセシウム吸着特性は同じ程度であると考えられるが、遅延係数は西山地区の方が10から50倍高い値となった。

算出した遅延係数は、西山地区および柏市ではそれぞれ38年間および7カ月の平均値であり、時間の経過により遅延係数が増加することを示す。これは、土壌の吸着サイトの"aging"効果により、土壌から溶出する割合が減少するためと考えられる。そのため、柏市の地表に降下した ^{137}Cs は、深度方向に大きく移動することはなく、西山の例からみても、40年経過後も10~20 cmより深いところには移動しない。

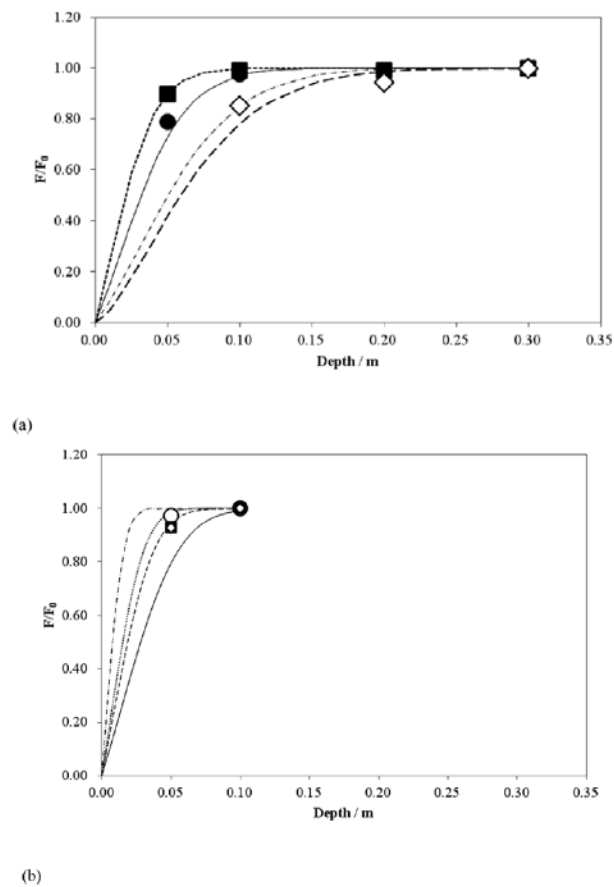


Fig. 2. Migration of ^{137}Cs in the Kanto and the Nishiyama loam soil. (a) Ratio of ^{137}Cs in the Nishiyama loam soil (b) Ratio of ^{137}Cs in the Kanto loam soil

参考文献

- [1] K. Hirose, J. Environ. Radioact., 2012, 111, 13.
- [2] N. Momoshima et al., J. Environ. Radioact., 2012, 111, 28.
- [3] T. Ohta et al., J. Environ. Radioact., 2012, 111, 38.
- [4] A. Kudo et al., J. Environ. Radioact., 1991, 21, 55.
- [5] Y. Mahara., J. Environ. Qual., 1993, 22, 722.
- [6] Y. Mahara et al., J. Geophys. Res., 1984, 89, 7931.
- [7] T. Ohta et al., Anal. Sci., 2013, 29, 941.
- [8] A. M. Marino, Water Resour. Res., 1974, 9, 1013.
- [9] Ministry of Economy, Trade and Industry, <http://www.meti.go.jp/press/2008/11/20110826010/20110826010-2.pdf> (in Japanese).
- [10] W. E. Loewe et al., Nucl. Sci. Eng., 1982, 81, 325.

(PJ4) 加速器施設の高線量場における放射性核種の挙動に関する研究

(京大原子炉、藤田保衛大¹、高エネ研²) ○沖雄一、横山須美¹、別所光太郎²

加速器内の空気や冷却水は、加速器の運転に伴い放射化するため取り扱いに注意を要する。特に近年の高エネルギー・大強度加速器においては、空気や冷却水中には核破砕反応等により多種類の放射性核種が生成しており、加速器停止直後は作業者の内部被曝に注意が必要であると同時に、運転中は冷却水中に生成する短半減期核種により冷却水配管が線源になり、外部被曝の原因ともなる。本プロジェクト研究は、実験所内の加速器施設において生成する空気中および水中放射性核種の生成に伴う放射性化学種およびナノ粒子(微小空気中・水中粒子)の生成挙動を解明し、加速器放射線安全および加速器安全に寄与することを目的に、運転中の加速器室内の放射性核種をサンプリングして分析したものである。

本発表では、本プロジェクト研究のうち以下の3課題について報告する。

- A. 加速器施設内生成粒子の粒径分布に関する研究 (藤田保衛大¹、京大原子炉²) 横山須美¹、沖雄一²、関本俊² (ビーム条件による生成エアロゾルの粒径変化と生成機構などを研究したもの)
- B. 加速器室の空気中に生成する放射性化学種の生成挙動 (京大原子炉、藤田保衛大¹、東北大院工²) 沖雄一、横山須美¹、関本俊、長田直之²、石禎浩、上杉智教、栗山靖敏、阪本雅昭 (放射性ガスや微小エアロゾル粒子を測定し、あわせて測定法を研究したもの)
- C. 高線量放射線場における水中金属材料の腐食およびコロイド生成挙動の解析 (高エネ研、京大原子炉¹、京大院工²、東北大院工³、清水建設⁴)、別所光太郎、沖雄一¹、松村宏、関本俊¹、榎本和義、秋宗尚弥²、長田直之³、木下哲一⁴、柴田誠一¹ (加速器冷却水中の粒子生成の模擬実験を電子ライナックとγ線照射施設でおこなったもの)

A. 加速器施設内生成粒子の粒径分布に関する研究

1. 目的：加速器施設のターゲット及びビームライン周辺では、ビームがターゲット入射時やビームの漏えいにより、空気中を高エネルギー放射線が通過することになる。この際、室内に空気の電離によりガス及び粒子状の窒素酸化物等 (NOx) が生成するとともに、空気の放射化により放射性核種が生成する。この生成放射性核種が粒子状成分に付着すると放射性粒子が生成される。放射性粒子を吸入するより、内部被ばくを引き起こす可能性があることから、このような施設における内部被ばく線量を適切に評

価する上では、生成粒子の粒径分布が重要となる。本研究では、ビーム電流や加速器運転時間によって、放射性粒子の粒径分布がどのように変化するかを明らかにするための実験を実施した

2. 実験方法：実験は電子線型加速器 (LINAC) で実施した。ビームエネルギーは 30 MeV (一定) とし、ビーム電流を 20 μA から 100 μA まで変化させて、最大で2時間連続運転したときのターゲット室内で生成される粒子の粒径分布測定を行った。ターゲット室内には、ビームライン上に中性子発生用の Ta ターゲットを設置した。空気サンプリング口 (口径：2.5 cm) は、ターゲット後方約 1.2 m (高さはターゲットと同じ) に設け、約 6 m 離れた別室 (実験室) に設置したポンプで吸引した。実験室では、放射性粒子及びガスの割合を測定するため、粒子捕集用フィルタ (PTFE フィルタ, ADVANTEC 社製, T08A047A, 1枚を) 及び活性ガス捕集用の活性炭素繊維フィルタ (ADVANTEC 社製, C246TA, 3枚) を配置したフィルタホルダ、フィルタ捕集成分の放射能濃度及びエネルギースペクトル測定のため、NaI(Tl)シンチレーション検出器 (応用光研工業 (株) 社製, S2361-88208) 及び GM サーベイメータ (アロカ社製, TGS123-C) を設置した。放射性粒子の粒径分布測定には、カスケードロープレッシャーインパクト (東京ダイレック社製, LP-20-R-S, 0.074 μm~9.6 μm を13段に分割) を使用した。捕集時間はビーム照射開始1時間経過後から30分間とした。捕集板に付着した放射性粒子は GM サーベイメータにより定量した。非放射性粒子の粒径分布は、ビーム照射開始から終了時まで、自動連続粒径分布測定装置 (TSI 社製, SMPS 3081 及び CPC3025) により測定した。

3. 結果：フィルタに捕集された放射性粒子及びガスの放射能濃度の経時変化から推定した放射性核種の半減期は約 11.0 ± 1.4 分であった。また、エネルギースペクトル測定の結果、511 keV にピークが検出されたことから、主な生成核種は ¹³N (T_{1/2}=9.965 分) であったといえる。放射性粒子及びガスの放射能割合は、99:1 であり、ガス濃度が非常に高い雰囲気内に粒子が存在していることが明らかとなった。

Fig. A1 にビーム電流を 20 μA、50 μA、80 μA 及び 100 μA としたときのカスケードインパクトにより捕集した粒子 (実測) の放射能基準で表した粒径分布を示す。中央径 (直径) は、ビーム電流に関係なく 232-266 nm であったが、中央径における放射能濃度はビーム電流が高いと増加した。一方、ビーム電流の値と非放射性粒子の個数 (ピーク粒径：2.4×10⁵ 個 - 3.7×10⁵ 個) との間に有意な関係性はなかった。これらのことから、本実験条件においては、ターゲッ

ト後方において、非放射性粒子の生成個数が平衡状態に達していたものと考えられる。

Fig. A2 にビーム電流 20 μA 及び 100 μA における放射能基準で表した粒径分布（実測）及び非放射性粒子の個数基準より推定した放射能基準の粒径分布（計算）を示す。実測で得られた粒径分布の中央径の方が計算値より大きかった。一方、実測値と計算値はいずれもビーム電流に関係なく、ほぼ一定の値となった。また、粒径分布の形状は、どちらも対数正規分布で表すことができた。非放射性粒子の粒径分布から放射能基準の粒径分布を推定する際に、粒子表面に放射性核種が付着すると仮定している。これらのことは、非放射性粒子が NO_x 等の場合でも、放射性粒子の生成機構として、付着モデルによる推定は可能であることを示唆している。

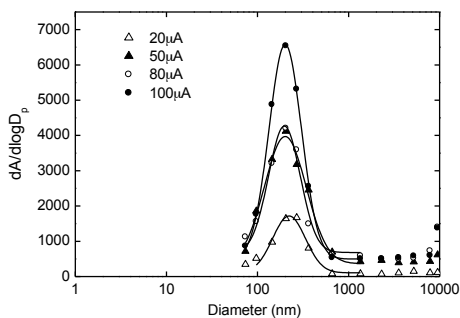


Fig. A1 Activity size distribution of aerosol formed in the air of LINAC target room. (20 μA : $D_g=264\text{nm}$, $\sigma_g=1.51$, 50 μA : $D_g=266\text{nm}$, $\sigma_g=1.69$, 80 μA : $D_g=232\text{nm}$, $\sigma_g=1.49$, 100 : $D_g=238\text{nm}$, $\sigma_g=1.51$)

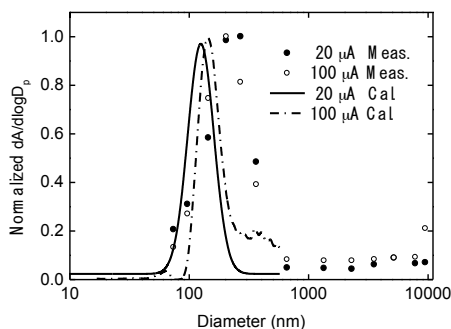


Fig. A2 Measured and calculated activity size distribution of aerosol normalized by maximum activity at 20 and 100 μA . (20 μA : $D_g:133\text{nm}$, $\sigma_g:1.29$, 100 μA $D_g:153\text{nm}$, $\sigma_g:1.23$)

B. 加速器室の空气中に生成する放射性化学種の生成挙動

1. はじめに：本課題は、加速器室の空气中に加速器運転時に生成する放射性核種の挙動を解明して、加速器放射線安全および加速器安全に役立てることを目的とする。主に放射性ガスおよび生成直後の微小エアロゾルの分析と、分析法の研究を行っている。本発表では、微小粒子の分析手法である GSA (Graded

Screen Array) 法の改良と、加速器室内の生成直後の微小エアロゾル測定への応用について述べる[1]。本研究を実施するにあたっては本実験所の 150 MeV 陽子 FFAG 加速器にエアロゾル生成チャンバーを新たに設置し、測定機器の試験・校正等に利用したので、その特性についても若干述べる。

2. 実験：

2.1 GSA

GSA は通常、粗さの異なる金属ワイヤスクリーン枚数からなり、スクリーンに試料空気を透過させた時のエアロゾル粒子の透過率の違いから粒径情報を得る分級器である。これは微小エアロゾル粒子に対して、透過率が粒径やスクリーンの粗さなどの関数となることを利用しており、実測した透過率から粒径を導出することができる。スクリーンに一定流量の試料空気を流し、スクリーンの上流側と下流側のエアロゾル個数濃度を測定して透過率を算出することにより、個数基準の粒径分布を解析することができる。また、個数濃度の代わりに放射能濃度を用いれば放射能基準の粒径分布を解析できる。

GSA は種々のスクリーンの組み合わせが考えられるが、本研究ではスクリーンを重ねて用い、主に粒径数 10 nm の粒子の幾何標準偏差の解析確度を向上するために、スクリーンの構成を 100、200、300 mesh 各 1 枚、その次に 500 mesh のスクリーンを 12 枚、最後にバックアップフィルタ (PTFE フィルタ、孔径 0.5 μm) 1 枚とした GSA を新たに作製し、試験に供した。

2.2 照射および粒径測定

FFAG 加速器の試料照射ビームラインに照射チャンバー(内径 15 cm、長さ 1 m)を設置し、微小エアロゾル粒子を安定した粒径で発生させた。加速器室隣室から、エアロゾルを除去した空気を配管によりチャンバーに導入し、照射後の空気を同様に隣室まで導いた。照射チャンバーにおけるビーム条件は陽子エネルギー 150 MeV、ビーム電流 約 1nA とした。照射空气中に生成したエアロゾルの粒径分布を、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI 社 Series 3080)により測定し、GSA による測定結果と比較した。

GSA による測定は以下のように行った。透過率測定を GSA の構成枚数を変化させて繰り返し、スクリーン枚数を横軸とするエアロゾル粒子個数の透過率曲線を算出した。透過率曲線を、粒径分布を一山の対数正規分布と仮定した理論曲線にフィッティングすることにより、粒径の幾何平均値(d_g)、幾何標準偏差(σ_g)を算出した。一方、放射性エアロゾル粒子の粒径分布(放射能基準の粒径分布)は、Ge 半導体検出器により測定した、各スクリーンとバックアップフィルタの放射能から透過率曲線を計算することにより解析した。また、放射能測定はスクリーンの放射能を直接測定するのではなく、スクリーンを洗浄し洗液を測定試料とした。

3. 結果：

3.1 照射チェンバー内で生成するエアロゾル粒子

粒径はサンプリング流速が小さい(試料空気の照射時間(チェンバー内の滞留時間)が長い)ほど大きくなる傾向があり、たとえばビーム電流 1 nA の場合、粒径(直径)は約 10 nm (サンプリング流速 18 L/min)から 20 nm (同 8 L/min)まで変化させることが可能であった。加速器室(トンネル)内の空気を直接サンプリングした場合と異なり、本実験では照射チェンバー内の空気中には、 ^7Be を除けばいずれも短半減期核種のみエアロゾル粒子として認められた。エアロゾルを捕集したフィルタの γ スペクトルでは、陽電子放出核種である ^{11}C (半減期 20.39 min)、 ^{13}N (9.965 min)、 ^{15}O (2.0 min)による 511 keV の光電ピークが顕著に認められた。その他に ^7Be (53.2 d)、 ^{38}Cl (37.24 min)、 ^{39}Cl (55.6 min)、 ^{24}Na (15 h)、 ^{27}Mg (9.458 min)が検出された。 ^{24}Na および ^{27}Mg は照射チェンバーのフランジ部に使用されたアルミニウム板からの反跳によると考えられる。

3.2 GSA による粒径測定

今回の実験では、対象を半減期が長く長時間測定を行える ^7Be に絞り、GSA を用いて ^7Be を含むエアロゾル粒子の粒径分布を測定した。透過率曲線を理論式にフィッティングし、全粒子と放射性粒子(^7Be)の粒径の幾何平均値と幾何標準偏差をそれぞれ解析した。

全粒子の粒径分布は、幾何平均値(直径) $d_g=17.6$ nm、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.49$ 、 ^7Be 含有粒子については、 $d_g=20.2$ nm、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.38$ となった(Fig. B1)。全粒子の粒径分布については、SMPS と GSA の d_g と σ_g は、原理の異なる測定器により得られたものとしては非常によく一致していると言え、 d_g の差は 2.6 nm であった。

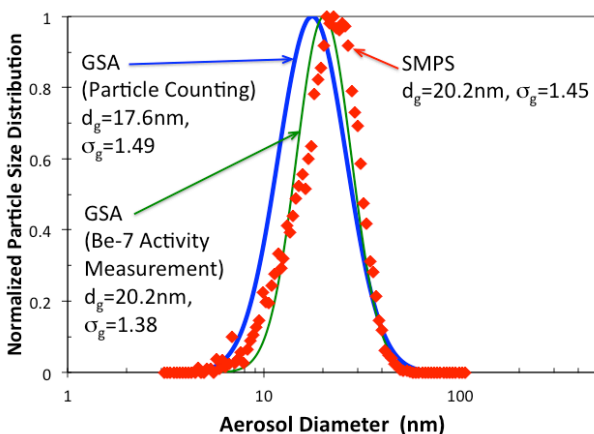


Fig. B1. Particle size distributions obtained with GSA and SMPS

放射性粒子の粒径はその生成過程に密接に関係している。加速器内エアロゾルは、全粒子の粒径より放射性粒子の粒径が大きくなることが多いが、これは通常、粒子表面に放射性核種が付着して放射性粒子が生成するためであると説明される。今回の GSA での解析結果においても、わずかではあるが放射性粒子の方が大きくなった。しかしながら正確な議論のためには、配管経路が短いサンプリングができるよう工夫をする必要がある。

C. 高線量放射線場における水中金属材料の腐食およびコロイド生成挙動の解析

1. はじめに：大強度加速器のターゲットや電磁石等の冷却水は、ビームロスで発生する二次粒子等の放射線にさらされる。これらの放射線は、核反応により冷却水中に放射性核種を生成させると共に、放射線効果により水と接触する金属材料の腐食に伴う金属元素の水中への移行や、水中における金属元素の存在形態の変化、特に金属元素を含む微粒子やコロイドの形成などに影響を与える可能性が考えられる。水中における金属元素の存在形態は、水中における放射性核種の配管やイオン交換樹脂への吸着など水中での挙動に密接に関連すると考えられ、水中における放射性コロイドの生成機構と挙動を明らかにすることは、高エネルギー加速器の放射線安全管理上、重要な課題になっている。[2,3]

本研究は、放射線照射環境下における金属材料元素の溶解性化学種およびコロイド・微粒子状化学種としての水中への移行、水中での金属元素のコロイドや微粒子生成の特徴を明らかにすることを目的とし、電子ライナック施設、および Co-60 ガンマ線照射設備を利用して検討を行った。

2. 実験：

2.1 電子ライナック施設における照射実験

Fig. C1 に照射実験の概要を示す。内部に純水を密閉した純金属 (Cu, Fe, Al) 製容器 (内径 19φ x 75 mm、容量 21mL) を Ta ターゲットに対し、ビーム下流 0° 方向、および垂直 90° 方向 (それぞれ Ta ターゲット表面より 80mm または 40mm) の位置に設置し、Ta ターゲットに 30 MeV 電子線 (2-110 A) を照射することで発生する制動放射線と中性子線を 2~48 時間、照射した。照射後の金属容器内の水試料を、平均孔径 3, 7, 16, 200 nm の限外ろ過フィルタにより処理し、水中に含まれる溶解性成分およびコロイド成分をサイズにより分画した。各分画フラクションの金属元素濃度を、ICP 発光分析法または原子吸光分析法で測定し、水中に形成されるコロイド状態で存在する金属元素濃度と粒径分布、溶解性化学種として存在する金属元素濃度を求めた。各照射実験において試料部に照射された制動放射線および中性子線の相対強度は、試料セルの前面と背面に取り付けた

金属箔 (Au, Al) の放射化測定により評価した。

2.2 Co-60 ガンマ線照射設備における照射実験

照射室内の複数の線量に対応する場所に、2.1 と同様の試料 (金属容器 : Cu) を設置し、2~240 時間、ガンマ線を照射した。照射後、2.1 と同様な方法で限外ろ過処理し、各フラクション中の Cu 濃度を化学分析により測定した。

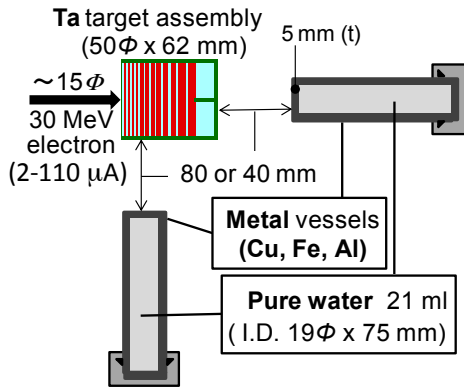


Fig. C1 Experimental setup for the irradiation of the metal/water samples at the electron LINAC facility.

3. 結果 : 電子ライナック実験において、試料の水充填部分に照射される光子 (制動放射線)、および中性子のフラックスとエネルギースペクトルを、粒子輸送計算コード PHITS を用いたモンテカルロ計算により評価した。試料容器内の水の吸収線量は、電子線の電流値が $10 \mu\text{A}$ の場合、試料位置 0° : 光子 12 kGy/h , 中性子 8 Gy/h ; 試料位置 90° : 光子 0.7 kGy/h , 中性子 9 Gy/h 程度に相当すると見積もられた。[3] この結果から、電子ライナックにおける照射実験では、中性子の光子に対する効果は小さく、主に光子の照射効果を反映した実験として考えられることが分かった。試料位置 0° での光子の最大エネルギーは 3 MeV 程度であった。[4]

水容器の金属材料として Fe, Al を用い、電子ライナックで 2 時間照射を行った実験においては、照射後の水中から検出された Fe, Al はほとんどが 200 nm を超える粒径の微粒子として存在していることが分かった。水中で酸化数+3 が安定である両元素は、水酸化物として沈殿しやすく、比較的大きな粒径の微粒子水酸化物として水中に存在していると推定される。

一方、容器に Cu を用いた場合には、電子ライナックにおける制動放射線照射、Co-60 ガンマ線の照射いずれの実験においても、照射時間が 6 時間程度までの範囲では、溶解性成分 (<3 nm)、コロイド・微粒子成分 (3-7, 7-16, 16-200, >200 nm) の各フラクションの Cu 濃度は同程度であった。Fig. C2 に、溶解性成分 (<3 nm)、コロイド成分 (3-200 nm)、微粒子成分 (>200 nm) の照射時間との関係を示す。溶解性の Cu 濃度は照射時間と共に増大した。特に照射線量が大きい条件で濃度は急激に増大し、中性の水中での

Cu(II)イオンの飽和濃度である約 2 mg/L の濃度でほぼ一定値に達した。コロイド状 (3-200 nm) Cu の濃度は照射時間によらずほとんど変化しなかった。一方、比較的大きな微粒子成分 (>200 nm) の濃度は、線量の大きな条件では、20-30 時間の照射の後に急激に濃度が増大し、 10 mg/L を超える高濃度となった。これらの特徴は、 200 nm を超える微粒子状 Cu 成分は、金属 Cu と水界面で生成された酸化銅微粒子が、界面に吸着したまま反応時間と共にサイズが大きくなり、一定のサイズに達した段階で水中に離脱することによるものと推定している。[4]

また、簡易試験薬を用いた平行試験により、ガンマ線を照射することで水中に過酸化水素が生成されていることも明らかになっている。本研究で明らかになった、光子の照射が金属材料元素の水中への移行、および水中におけるコロイド・微粒子形成に及ぼす影響は、過酸化水素やヒドロキシルラジカルなどの酸化性活性種の生成に起因するものと考えられる。

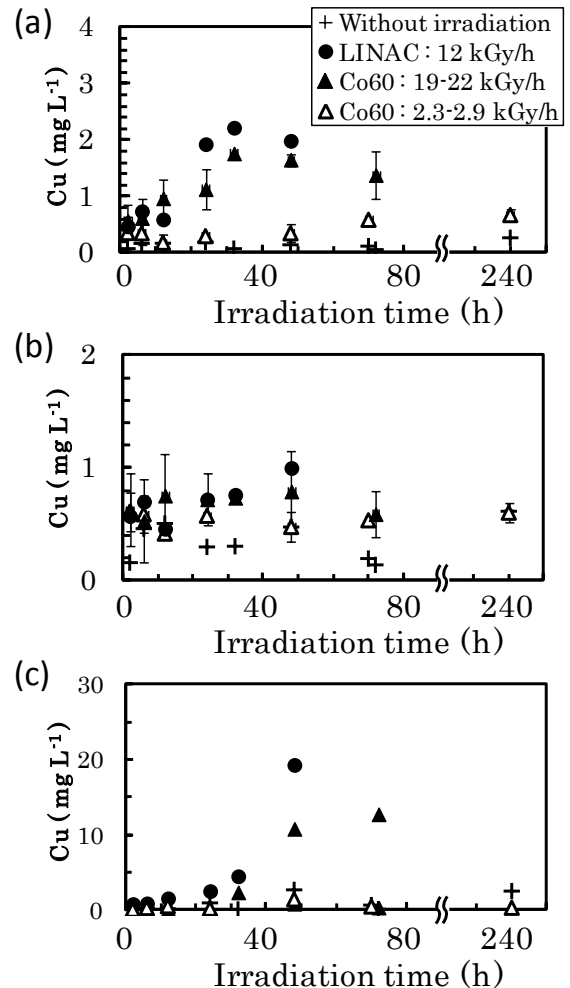


Fig. C2 Relationship between the irradiation time and (a) soluble (0-3 nm), (b) colloidal (3-200 nm), and (c) particulate (>200 nm) concentration of Cu in water.

参考文献

- [1] Y. Oki *et al.*, Proceedings of the 15th Workshop on the Environmental Radioactivity, KEK Proceedings (2014), in press. (in Japanese)
- [2] K. Bessho *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., in press
- [3] K. Bessho *et al.*, Anal. Sci., **30** (2014), to be published.
- [4] K. Bessho *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., in press.

(T4) 気液二相流用高精度 4 センサ・プローブ計測法の開発

(京大原子炉、原子力機構¹) ○沈秀中、中村秀夫¹

1. はじめに：原子炉の設計や許認可では、その過渡変化や事故時の安全余裕を最適評価コードを用いて詳細に評価する必要があるが、そのコードに用いられる気液二相流を含む熱水力挙動の物理モデルの開発や妥当性ならびに予測精度の検証が必要となる。この気液二相流の物理モデルの開発と検証には、精度の高い局所流動特性計測手法を用いた実験データベースの構築が不可欠であり、特に、ボイド率、界面積濃度、気泡径と気液二相流速など、局所パラメータを正確に計測する必要がある。気相二相流は複雑な多次元流動だが、詳細計測が可能な計測法の1つとして、4本の光ファイバ又は金属針を触針とする4センサ・プローブが従来より用いられてきている。同プローブを用いた従来の界面計測法は、気泡がプローブサイズより遥かに大きいとする仮定に依拠する平面界面の界面積濃度の計測法であり、その仮定を満たさない曲面界面の界面積濃度計測に対しての十分な精度が得られず、気泡径や気泡速度の計測が十分にできないこともあり、改善又は再開発の必要があった。本論文は、気泡を球状と非球状二種類に分類する方法と、球状気泡の三次元速度と気泡径ならびに局所界面積濃度を測定する新たな計測理論を組み合わせた実用的な計測方法を、世界初の計測法として提案した。垂直大口径円管内空気-水二相流の局所測定に本計測法を適用した検証実験において、非常に良好な検証結果を得ることができた。

2. 新しい計測理論開発：4センサ・プローブは図1のデザインの例に示すように前方センサ0と後方センサ1、2、3により構成される。前方センサ0の先端先から後方 k 番目センサの先端先までの距離ベクトル \mathbf{s}_{0k} ($k=1, 2, 3$)は、次式で与えられる。

$\mathbf{s}_{0k} = |\mathbf{s}_{0k}|(\cos \eta_{x0k} \mathbf{i} + \cos \eta_{y0k} \mathbf{j} + \cos \eta_{z0k} \mathbf{k}) = |\mathbf{s}_{0k}| \mathbf{n}_{0k}$, $k=1, 2, 3$. (1)

ここで、 \mathbf{n}_{0k} ($k=1, 2, 3$)は \mathbf{s}_{0k} の単位ベクトルであり、 η_{x0k} , η_{y0k} , η_{z0k} はそれぞれ \mathbf{s}_{0k} が x , y , z 軸となす角度である。各センサが気液二相の屈折率の差又は電気抵抗の差を利用して気相と液相とを検出する。 l 番目界面（即ち h 番目気泡の $2h$ 又は $2h+1$ 番目界面）が4本センサの k ($k=0, 1, 2, 3$)番目センサの先端先を通過する際には、その通過時刻 $t_{k,l}$ を検出できる。それらの通過時刻から、 l 番目界面が前方センサ0から後方 k 番目センサまでの移動時間 $\delta t_{0k,l}$ ($k=1, 2, 3$)と k 番目センサが h 番目気泡に滞在する時間 $\delta t_{k,h}$ ($k=0, 1, 2, 3$)が得られる。

$$\delta t_{0k,l} = t_{k,l} - t_{0,l}, k=1, 2, 3, \quad (2)$$

$$\delta t_{k,h} = t_{k,2h+1} - t_{k,2h}, k=0, 1, 2, 3. \quad (3)$$

従来の4センサ・プローブ計測法では、プローブを通過する界面を平面と仮定しており、気泡が小さい場合には、界面の曲率により計測誤差が大きくなる

弱点がある。本論文は小気泡も計測できるように気液界面形状を平面ではなく、連続した、変形しない曲面（球面）で捉える方法を導入した。更に気泡の速度ベクトルは気泡センサ接触過程において一定であると仮定される。図2に示すように直径 D_h の h 番目気泡が次の速度ベクトル $\mathbf{V}_{b,h}$ でセンサ0と1を通過することを考察する。

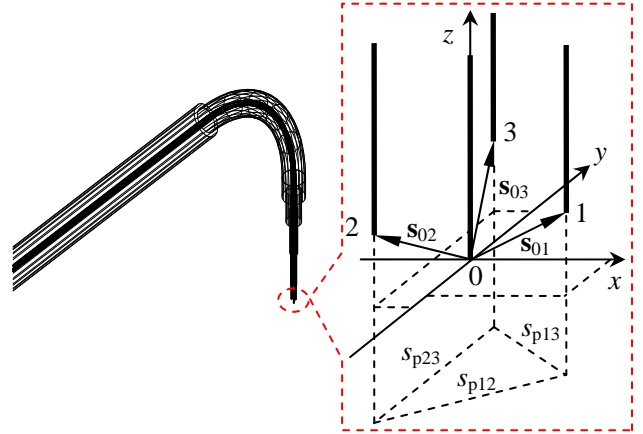
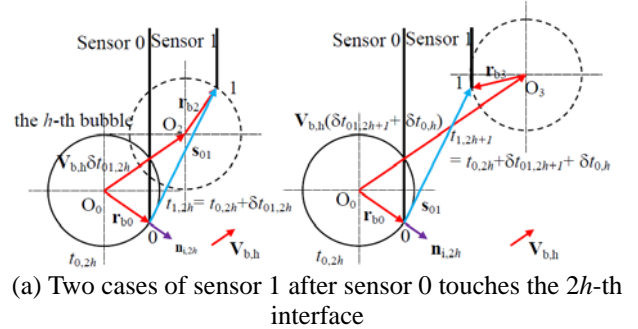
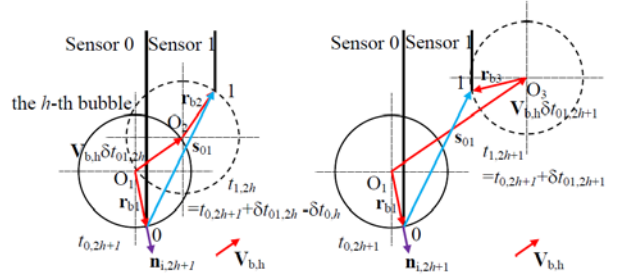


Fig. 1. A typical four-sensor probe.



(a) Two cases of sensor 1 after sensor 0 touches the $2h$ -th interface



(b) Two cases of sensor 1 after sensor 0 touches the $2h+1$ -th interface

Fig. 2. All combinations in the bubble-sensor touching process.

$\mathbf{V}_{b,h} = \mathbf{V}_{b,2h} = \mathbf{V}_{b,2h+1} = |\mathbf{V}_{b,h}| \mathbf{n}_{v,h} = |\mathbf{V}_{b,h}|(\cos \eta_{xv,h} \mathbf{i} + \cos \eta_{yv,h} \mathbf{j} + \cos \eta_{zv,h} \mathbf{k})$ (4)

ここで、 $\mathbf{V}_{b,2h}$, $\mathbf{V}_{b,2h+1}$ と $\mathbf{n}_{v,h}$ はそれぞれ $2h$ と $2h+1$ 番目界面の速度と $\mathbf{V}_{b,h}$ の単位ベクトルであり、 $\eta_{xv,h}$, $\eta_{yv,h}$, $\eta_{zv,h}$ はそれぞれ $\mathbf{V}_{b,h}$ が x , y , z 軸となす角度である。 h 番目気泡の両界面がそれぞれセンサ0と1を通過することは、図2に示すような4つの組合で捉える。 \mathbf{r}_{b0} , \mathbf{r}_{b1} , \mathbf{r}_{b2} 及び \mathbf{r}_{b3} はそれぞれの場合に対応する半径

ベクトルである。 \mathbf{r}_{b0} と \mathbf{r}_{b1} は以下のように書ける。

$$\mathbf{r}_{b0} = (D_h/2)\mathbf{n}_{i,2h} = (D_h/2)(\cos\eta_{xi,2h}\mathbf{i} + \cos\eta_{yi,2h}\mathbf{j} + \cos\eta_{zi,2h}\mathbf{k}), \quad (5)$$

$$\mathbf{r}_{b1} = (D_h/2)\mathbf{n}_{i,2h+1} = (D_h/2)(\cos\eta_{xi,2h+1}\mathbf{i} + \cos\eta_{yi,2h+1}\mathbf{j} + \cos\eta_{zi,2h+1}\mathbf{k}), \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{n}_{i,2h}$ と $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ はそれぞれ $2h$ と $2h+1$ 番目界面の速度がセンサ 0 と接触する点の法線方向単位ベクトルであり、 $\eta_{xi,2h}$, $\eta_{yi,2h}$, $\eta_{zi,2h}$ はそれぞれ $\mathbf{n}_{i,2h}$ が x 、 y 、 z 軸となす角度であり、 $\eta_{xi,2h+1}$, $\eta_{yi,2h+1}$, $\eta_{zi,2h+1}$ はそれぞれ $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ が x 、 y 、 z 軸となす角度である。球面の特性により、次の式が成り立つ。

$$\mathbf{r}_{b0} \cdot \mathbf{r}_{b0} = \mathbf{r}_{b1} \cdot \mathbf{r}_{b1} = \mathbf{r}_{b2} \cdot \mathbf{r}_{b2} = \mathbf{r}_{b3} \cdot \mathbf{r}_{b3} = (D_h/2)^2. \quad (7)$$

図 2(a)の左図と図 2(b)の右図のベクトルの関係に鑑み、 \mathbf{r}_{b2} と \mathbf{r}_{b3} はそれぞれ次のように表すことができる。

$$\mathbf{r}_{b2} = -\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h} + \mathbf{r}_{b0} + \mathbf{s}_{01}, \quad (8)$$

$$\mathbf{r}_{b3} = -\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h+1} + \mathbf{r}_{b1} + \mathbf{s}_{01}. \quad (9)$$

式(8)を式(7)に代入・整理すると、次式となる。

$$\begin{aligned} & (|\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h}|^2 - |\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h}[2\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + D(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h})]|) \\ & + D_h|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{i,2h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

式(9)を式(7)に代入・整理すると、次式となる。

$$\begin{aligned} & (|\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h+1}|^2 - |\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h+1}[2\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + D(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1})]|) \\ & + D_h|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{i,2h+1} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2 = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

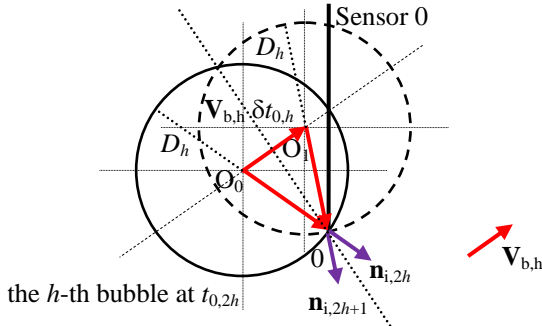


Fig. 3. The h -th bubble passes through sensor 0.

式(10)と(11)は、それぞれ $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h}$ and $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h+1}$ の二次方程式である。式(10)の解は、図 2(a)の左右図に対応する $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h}$ と $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h+1}$ であり、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & |\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h}| - |\mathbf{V}_{b,h}(\delta t_{0,2h+1} + \delta t_{0,2h})| = |\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h})| \\ & \pm \left\{ \left[|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h})|^2 - [D_h|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{i,2h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2] \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

式(11)の解は、図 2(b)の左右図に対応する $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h+1}$ と $|\mathbf{V}_{b,h}|\delta t_{0,2h}$ であり、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & |\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,2h+1}| - |\mathbf{V}_{b,h}(\delta t_{0,2h} - \delta t_{0,2h+1})| = |\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1})| \\ & \pm \left\{ \left[|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1})|^2 - [D_h|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{i,2h+1} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2] \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

式(12)の二つの解の和により、以下が得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}(\delta t_{0,2h} + \delta t_{0,2h+1} + \delta t_{0,2h})| = 2|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + D_h(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h})| \quad (14)$$

式(13)の二つの解の和により、以下が得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}(\delta t_{0,2h} + \delta t_{0,2h+1} - \delta t_{0,2h})| = 2|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + D_h(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1})| \quad (15)$$

h 番目気泡がセンサ 0 を通過する場合 (図 3) に形成する二等辺三角形の OO_0O_1 により、次式が得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}\delta t_{0,h} = D_h(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h}) = -D_h(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1})|. \quad (16)$$

式(16)を式(14)に又は式(16)を式(15)に代入すると

$$|\mathbf{V}_{b,h}(\delta t_{0,2h} + \delta t_{0,2h+1})| = 2|\mathbf{s}_{01}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01})|. \quad (17)$$

h 番目気泡がセンサ 0 と 1 を通過する際には、次の界面計測可能な速度 $V_{m01,2h}$ と $V_{m01,2h+1}$ を測定できる。

$$V_{m01,2h} = |\mathbf{s}_{01}| / \delta t_{0,2h}, \quad (18)$$

$$V_{m01,2h+1} = |\mathbf{s}_{01}| / \delta t_{0,2h+1}. \quad (19)$$

h 番目気泡の計測可能な速度 $V_{m01,h}$ は、 $V_{m01,2h}$ と $V_{m01,2h+1}$ の調和平均値で、次式で与えられる。

$$\frac{1}{V_{m01,h}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V_{m01,2h}} + \frac{1}{V_{m01,2h+1}} \right) = \frac{\delta t_{0,2h} + \delta t_{0,2h+1}}{2|\mathbf{s}_{01}|} \quad (20)$$

式(20)を式(17)に代入すると、次式が得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}| = V_{m01,h}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}). \quad (21)$$

上記のセンサ 0 と 1 ペアの理論からの類推により、センサ 0 と 2 ペアと 0 と 3 ペアの次の式も得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}| = V_{m0k,h}(\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{0k}), \quad k=2, 3, \quad (22)$$

ここで、 $V_{m0k,h}(k=2, 3)$ は、この両センサペアの h 番目気泡の計測可能な速度である。

$$\frac{1}{V_{m0k,h}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V_{m0k,2h}} + \frac{1}{V_{m0k,2h+1}} \right) = \frac{\delta t_{0k,2h} + \delta t_{0k,2h+1}}{2|\mathbf{s}_{0k}|}, \quad k=2 \text{ and } 3. \quad (23)$$

式(1)と(4)から、式(21)と(22)は以下の形で書ける。

$$\begin{pmatrix} \cos\eta_{x01} & \cos\eta_{y01} & \cos\eta_{z01} \\ \cos\eta_{x02} & \cos\eta_{y02} & \cos\eta_{z02} \\ \cos\eta_{x03} & \cos\eta_{y03} & \cos\eta_{z03} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\eta_{xv,h} \\ \cos\eta_{yv,h} \\ \cos\eta_{zv,h} \end{pmatrix} = |\mathbf{V}_{b,h}| \begin{pmatrix} 1/V_{m01,h} \\ 1/V_{m02,h} \\ 1/V_{m03,h} \end{pmatrix} \quad (24)$$

ここで、以下の行列式を定義する。

$$\begin{aligned} A_0 &= \begin{vmatrix} \cos\eta_{x01} & \cos\eta_{y01} & \cos\eta_{z01} \\ \cos\eta_{x02} & \cos\eta_{y02} & \cos\eta_{z02} \\ \cos\eta_{x03} & \cos\eta_{y03} & \cos\eta_{z03} \end{vmatrix}, \quad A_{01,h} = \begin{vmatrix} 1/V_{m01,h} & \cos\eta_{y01} & \cos\eta_{z01} \\ 1/V_{m02,h} & \cos\eta_{y02} & \cos\eta_{z02} \\ 1/V_{m03,h} & \cos\eta_{y03} & \cos\eta_{z03} \end{vmatrix}, \\ A_{02,h} &= \begin{vmatrix} \cos\eta_{x01} & 1/V_{m01,h} & \cos\eta_{z01} \\ \cos\eta_{x02} & 1/V_{m02,h} & \cos\eta_{z02} \\ \cos\eta_{x03} & 1/V_{m03,h} & \cos\eta_{z03} \end{vmatrix}, \quad A_{03,h} = \begin{vmatrix} \cos\eta_{x01} & \cos\eta_{y01} & 1/V_{m01,h} \\ \cos\eta_{x02} & \cos\eta_{y02} & 1/V_{m02,h} \\ \cos\eta_{x03} & \cos\eta_{y03} & 1/V_{m03,h} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (25-28)$$

クラメルの規則により、気泡速度の単位ベクトル $\mathbf{n}_{v,h}$ の成分は、式(24)から、以下のように解ける。

$$\begin{cases} \cos\eta_{xv,h} = |\mathbf{V}_{b,h}| \times A_{01,h} / A_0 \\ \cos\eta_{yv,h} = |\mathbf{V}_{b,h}| \times A_{02,h} / A_0 \\ \cos\eta_{zv,h} = |\mathbf{V}_{b,h}| \times A_{03,h} / A_0 \end{cases} \quad (29)$$

$\mathbf{n}_{v,h}$ は単位ベクトルであるため、 $(\cos\eta_{xv,h})^2 + (\cos\eta_{yv,h})^2 + (\cos\eta_{zv,h})^2 = 1$ である。従って、 h 番目気泡の $|\mathbf{V}_{b,h}|$ は以下のように定めることができる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}| = |A_0| / \sqrt{(A_{01,h})^2 + (A_{02,h})^2 + (A_{03,h})^2}. \quad (30)$$

式(30)を式(29)に代入すると、 $\mathbf{n}_{v,h}$ の成分が得られる。

$$\begin{cases} \cos\eta_{xv,h} = |A_0| / A_0 \times A_{01,h} / \sqrt{(A_{01,h})^2 + (A_{02,h})^2 + (A_{03,h})^2} \\ \cos\eta_{yv,h} = |A_0| / A_0 \times A_{02,h} / \sqrt{(A_{01,h})^2 + (A_{02,h})^2 + (A_{03,h})^2} \\ \cos\eta_{zv,h} = |A_0| / A_0 \times A_{03,h} / \sqrt{(A_{01,h})^2 + (A_{02,h})^2 + (A_{03,h})^2} \end{cases} \quad (31)$$

式(30)と(31)は、気泡速度ベクトルの陽解を与える。 h 番目気泡の直径 D_h と界面法線方向の単位ベクトル $\mathbf{n}_{i,2h}$ と $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ を得るために、式(12)の二つ解を減算・

変形して、以下が得られる。

$$|\mathbf{V}_{b,h}|^2 (\delta_{01,2h+1} + \delta_{0,h} - \delta_{01,2h})^2 = \quad (32)$$

$$4 \left[|\mathbf{s}_{01}| (\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2} (\mathbf{n}_v \cdot \mathbf{n}_{i,2h}) \right]^2 - 4 \left[D_h |\mathbf{s}_{01}| (\mathbf{n}_{i,2h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2 \right]$$

$$|\mathbf{V}_{b,h}|^2 (\delta_{01,2h} - \delta_{0,h} - \delta_{01,2h+1})^2 \quad (33)$$

$$= 4 \left[|\mathbf{s}_{01}| (\mathbf{n}_{v,h} \cdot \mathbf{n}_{01}) + \frac{D_h}{2} (\mathbf{n}_v \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1}) \right]^2 - 4 \left[D_h |\mathbf{s}_{01}| (\mathbf{n}_{i,2h+1} \cdot \mathbf{n}_{01}) + |\mathbf{s}_{01}|^2 \right]$$

式(13)の二つ解を減算・変形して、以下が得られる。

$$D_h (\mathbf{n}_{i,2h} \cdot \mathbf{n}_{01}) = \frac{|\mathbf{V}_{b,h}|^2 \delta_{01,2h} (\delta_{01,2h+1} + \delta_{0,h})}{|\mathbf{s}_{01}|} - |\mathbf{s}_{01}| = E_{01,2h} \quad (34)$$

$$D_h (\mathbf{n}_{i,2h+1} \cdot \mathbf{n}_{01}) = \frac{|\mathbf{V}_{b,h}|^2 \times \delta_{01,2h+1} (\delta_{01,2h} - \delta_{0,h})}{|\mathbf{s}_{01}|} - |\mathbf{s}_{01}| = E_{01,2h+1} \quad (35)$$

ここで、 $E_{01,2h}$ 及び $E_{01,2h+1}$ は、センサ 0 及び 1 の先端を通る線における $\mathbf{n}_{i,2h}$ 及び $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ 方向の気泡直径の投影距離である。

上述の議論と同様に、 $2h$ 及び $2h+1$ 番目界面のそれぞれについて、これらが前方センサ 0 から後方センサ $k(k=2, 3)$ へ移動する際の、以下の 2 つの等式が得られる。

$$D_h (\mathbf{n}_{i,2h} \cdot \mathbf{n}_{0k}) = \frac{|\mathbf{V}_{b,h}|^2 \delta_{0k,2h} (\delta_{0k,2h+1} + \delta_{0,h})}{|\mathbf{s}_{0k}|} - |\mathbf{s}_{0k}| = E_{0k,2h} \quad ,k=2, 3 \quad (36)$$

$$D_h (\mathbf{n}_{i,2h+1} \cdot \mathbf{n}_{0k}) = \frac{|\mathbf{V}_{b,h}|^2 \times \delta_{0k,2h+1} (\delta_{0k,2h} - \delta_{0,h})}{|\mathbf{s}_{0k}|} - |\mathbf{s}_{0k}| = E_{0k,2h+1} \quad ,k=2, 3 \quad (37)$$

ここで、 $E_{0k,2h}$ 及び $E_{0k,2h+1}(k=2, 3)$ はセンサ 0 及びセンサ $k(k=2, 3)$ を通る線におけるそれぞれ $\mathbf{n}_{i,2h}$ 及び $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ 方向の気泡直径の投影距離である。式(1)、(5)、(6)から、式(34-37)は以下の形で書ける。

$$\begin{pmatrix} \cos \eta_{x01} & \cos \eta_{y01} & \cos \eta_{z01} \\ \cos \eta_{x02} & \cos \eta_{y02} & \cos \eta_{z02} \\ \cos \eta_{x03} & \cos \eta_{y03} & \cos \eta_{z03} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \eta_{xi,l} \\ \cos \eta_{yi,l} \\ \cos \eta_{zi,l} \end{pmatrix} = \frac{1}{D_h} \begin{pmatrix} E_{01,l} \\ E_{02,l} \\ E_{03,l} \end{pmatrix}, l=2h, 2h+1. \quad (38)$$

ここで、以下の行列式を定義する。

$$B_{01,l} = \begin{pmatrix} E_{01,l} & \cos \eta_{y01} & \cos \eta_{z01} \\ E_{02,l} & \cos \eta_{y02} & \cos \eta_{z02} \\ E_{03,l} & \cos \eta_{y03} & \cos \eta_{z03} \end{pmatrix}, B_{02,l} = \begin{pmatrix} \cos \eta_{x01} & E_{01,l} & \cos \eta_{z01} \\ \cos \eta_{x02} & E_{02,l} & \cos \eta_{z02} \\ \cos \eta_{x03} & E_{03,l} & \cos \eta_{z03} \end{pmatrix},$$

$$B_{03,l} = \begin{pmatrix} \cos \eta_{x01} & \cos \eta_{y01} & E_{01,l} \\ \cos \eta_{x02} & \cos \eta_{y02} & E_{02,l} \\ \cos \eta_{x03} & \cos \eta_{y03} & E_{03,l} \end{pmatrix}, l=2h, 2h+1. \quad (39-41)$$

クラメルの規則により、界面法線単位ベクトル $\mathbf{n}_{i,l}$ の成分について、式(38)は以下のように解ける。

$$\begin{cases} \cos \eta_{xi,l} = B_{01,l} / (D_h \times A_0) \\ \cos \eta_{yi,l} = B_{02,l} / (D_h \times A_0) \\ \cos \eta_{zi,l} = B_{03,l} / (D_h \times A_0) \end{cases}, l=2h, 2h+1. \quad (42)$$

$\mathbf{n}_{i,l}(l=2h, 2h+1)$ は単位ベクトルであるため、 $(\cos \eta_{xi,l})^2 + (\cos \eta_{yi,l})^2 + (\cos \eta_{zi,l})^2 = 1$ である。従って、 h 番目気泡の直径 D_h は以下のように定められる。

$$D_h = \sqrt{(B_{01,l})^2 + (B_{02,l})^2 + (B_{03,l})^2} / |A_0|, l=2h, 2h+1. \quad (43)$$

式(43)を式(42)に代入すると、 $\mathbf{n}_{i,l}$ の成分が得られる。

$$\begin{cases} \cos \eta_{xi,l} = |A_0| / A_0 \times B_{01,l} / \sqrt{(B_{01,l})^2 + (B_{02,l})^2 + (B_{03,l})^2} \\ \cos \eta_{yi,l} = |A_0| / A_0 \times B_{02,l} / \sqrt{(B_{01,l})^2 + (B_{02,l})^2 + (B_{03,l})^2} \\ \cos \eta_{zi,l} = |A_0| / A_0 \times B_{03,l} / \sqrt{(B_{01,l})^2 + (B_{02,l})^2 + (B_{03,l})^2} \end{cases},$$

$$l=2h, 2h+1. \quad (44)$$

界面積濃度(a_i)の定義[1]から、以下の式が得られる。

$$a_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{h=1}^{N_h} (a_{i,2h} + a_{i,2h+1}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{h=1}^{N_h} \left(\frac{1}{|\mathbf{V}_{b,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h}|} + \frac{1}{|\mathbf{V}_{b,h} \cdot \mathbf{n}_{i,2h+1}|} \right). \quad (45)$$

$\mathbf{V}_{b,h}$ の式(30-31)と $\mathbf{n}_{i,l}$ の式(44)を式(45)に代入することにより、界面積濃度(a_i)が得られる。

$$a_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{h=1}^{N_h} \left[\frac{(A_{01,h})^2 + (A_{02,h})^2 + (A_{03,h})^2}{|A_0|} \times \frac{\sqrt{(B_{01,2h})^2 + (B_{02,2h})^2 + (B_{03,2h})^2} + \sqrt{(B_{01,2h+1})^2 + (B_{02,2h+1})^2 + (B_{03,2h+1})^2}}{|A_{01,h} B_{01,2h} + A_{02,h} B_{02,2h} + A_{03,h} B_{03,2h}| + |A_{01,h} B_{01,2h+1} + A_{02,h} B_{02,2h+1} + A_{03,h} B_{03,2h+1}|} \right] \quad (46)$$

上述の計測理論は気泡形状が球状であると仮定して開発されたが、近似球状気泡にも有効である。すべての気泡が近似球状気泡と非球形気泡に分類するために、気泡変形係数 C_{dv} を以下のように定義する。

$$C_{dv} = \frac{|a_{i,2h} - a_{i,2h+1}|}{a_{i,2h} + a_{i,2h+1}} = \frac{|\cos \theta_{i,2h}| - |\cos \theta_{i,2h+1}|}{|\cos \theta_{i,2h}| + |\cos \theta_{i,2h+1}|} \quad (47)$$

ここで、 $\theta_{i,2h}$ と $\theta_{i,2h+1}$ はそれぞれ $\mathbf{V}_{b,h}$ と $\mathbf{n}_{i,2h}$ とのなす角度及び $\mathbf{V}_{b,h}$ と $\mathbf{n}_{i,2h+1}$ とのなす角度である。実験データ[1]により、 C_{dv} の閾値が約 0.1 になれば、気泡が合理的に近似球状気泡と非球形気泡に分類できる。

3. 実験検証と結論：本計測法の実用性を調査・検証するために、内径(D)0.2mの垂直大口径円管において光学 4 センサプローブを利用した気液二相流の計測実験を行った。高さ $z/D=82.8$ で測定したボイド率(α)、界面積濃度(a_i)、気泡径(D_b)及び 3 次元気泡速度成分(V_{bx} , V_{by} , V_{bz})の平均結果を図 4 に示す。これらの実験結果から、本計測法の実用性が確認された。

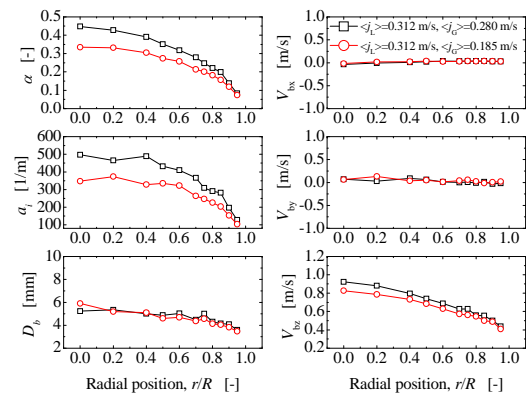


Fig. 4. Measured local average parameters in a vertical pipe with a 200 mm diameter at $z/D=82.8$.

参考文献

[1] X. Shen, H. Nakamura, "Spherical-bubble-based four-sensor probe signal processing algorithm for two-phase flow measurement", Int. J. Multiphase Flow, **60**(2014) 11-29.

(PJ5) 中小型中性子源を用いた散乱分光システムの開発

(京大原子炉、京大院農¹、北大院工²、茨城大工³) ○杉山正明、大場洋次郎、佐藤信治、日野正裕、森 一広、裏出玲子¹、大沼正人²、岩瀬健二³

1. はじめに：ナノ構造制御による機能性材料の開発が盛んになるとともに、そのナノスケールでの構造解析法である小角散乱法への注目・需要も高まってきている。小角散乱のプローブとしては X 線と中性子があるが、中性子はその高い物質透過性・同位体識別能を利用した特徴的な測定手法として期待されている。一方で、線源として大型の加速器もしくは研究用原子炉を用いた中性子源を必要とする考えがあり、そもそもそのような大型の中性子源は多くは存在しないため。中性子小角散乱のみならず中性子散乱実験には潤沢にマシンタイムを供給できていないという大きな問題がある。この点を解決するためには、新施設の建設・既存施設の高効率利用などのアップグレードが考えられるが、もう一つの魅力的な考えとして大規模な予算措置を伴わない中・小型線源の開発・再利用がある。中・小型中性子源を利用していく上で重要な課題は「試料位置での中性子強度を上げること」「適切な分光器を選択すること」「適切なデータ処理・解析法を開発すること」「適切な研究対象を設定すること」と認識されている。言い換えるならば「本当に中小型中性子源を用いて実行的な中性子小角散乱実験は可能か？」という疑問に答える必要がある。京都大学原子炉実験所の小角散乱研究グループはこの課題解決のための中心的役を果たすことを可能であると考えている。そこで、中性子分光装置開発の専門家、中性子小角散乱測定の専門家、および中性子小角散乱を用いたナノ構造研究に興味を持つ固体材料研究の専門家、ソフトマター材料研究の専門家が結集して、中・小型中性子源を用いた小角散乱に適切な装置・データ処理・解析法の開発、有効な研究分野の開拓・発展を目指すプロジェクトを開始した。

以上の目的のため以下の研究グループを設置してプロジェクトを進めてきたのでその成果を報告する。なお固体材料研究グループは鉄鋼材料 I 型研究会とも連携して研究を進めている。(敬称略)

[分光器・測定解析系開発 Gr: 杉山正明、日野正裕、大場洋次郎(以上 KUR)、古坂道弘(北大院工)]

[固体材料研究 Gr: 森 一広、大場洋次郎(以上 KUR)、大沼正人(北大院工)、諸岡 聡(首都大院工)、岩瀬健二(茨城大工)]

[ソフトマター材料研究 Gr: 杉山正明、佐藤信治(以上、KUR)、裏出玲子(京大院農)、原 一広(九大院工)]

今回本講演で、各グループの代表的な成果について紹介する

2. 分光器・測定解析系開発 Gr: KUR-SANS の特徴の一つはモノクロメータに従来の大型の速度選別器ではなく多層膜ミラーを用いた非常に小型(10cm×

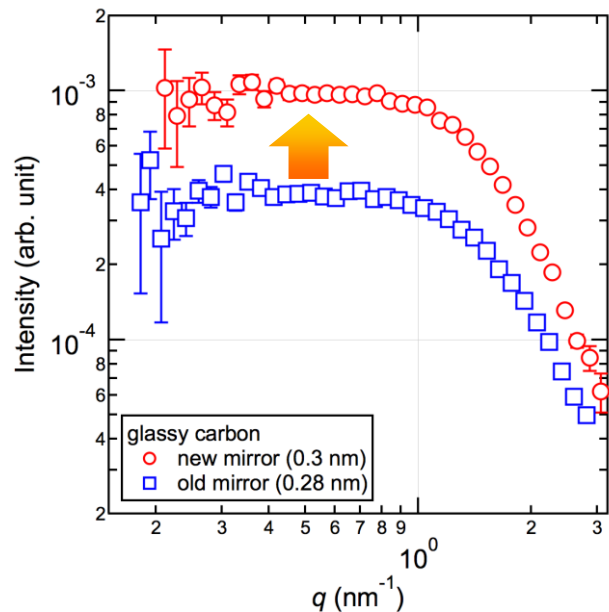


Fig. 1. The scattering neutron intensities by a glassy carbon as a function of scattering vector q with old(\square) and new(\circ) monochromator.

5cm×5cm 程度)の反射型分光器を用いている点である。本装置の欠点は波長固定型である点であるが、実際に小角散乱において必要とされる波長はかぎられている。そこで、必要とされる波長のモノクロメータを事前に用意し、カセット型で簡単に交換が可能としてこの問題を解決している。これはモノクロメータ自身が非常に小型で取扱いが容易であるという利点を生かしている。

日野等は KUR-SANS ようにミラーの設計の最適化を行い、また、最新の成膜技術を用いて新たなモノクロメータの製作を行った。その結果、図 1 に示すように波長 0.3nm で従来のモノクロメータに比べ 2.5 倍のゲインを持つモノクロメータの作成に成功した。

この成果をもとに日野・大場等はより波長の長い 0.46nm モノクロメータの製作を行った。これは鉄鋼試料の測定の場合、ブラッグエッジ以下の波長の中性子を用いると試料内の結晶構造による多重散乱のため、析出物や粒塊などの構造を小角散乱から正確に評価することが困難になるためである。図 2 に作成した波長 0.46nm のモノクロメータの標準試料(ペーレン酸銀)の測定結果を示す。図からわかるように予定通りの波長および分解能が得られていることに加えて、0.28nm のモノクロメータと同等のビーム強度が得られている。これは、0.3nm のモノクロメータ作成で培った設計の最適化及び成膜技術の向上によるものと考えられ、中小型中性子源を用いた中性子

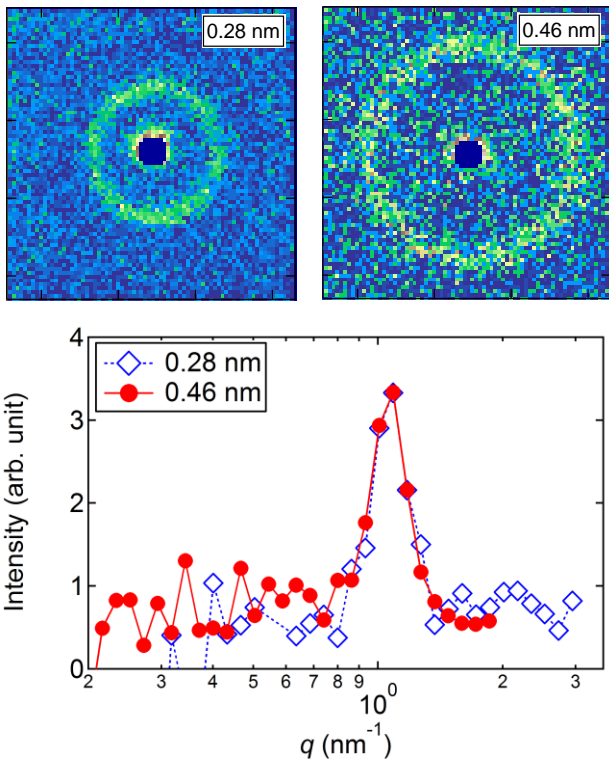


Fig. 2. Scattering from standard sample (Silver Benenate). (UP) Two-dimensional scattering patterns with 0.28nm and 0.46 nm monochromators. (Down) One dimensional scattering profiles with 0.28nm and 0.46 nm monochromators..

小角散乱を行っていくうえで重要な技術革新である。杉山等は新たなデータ処理システムの開発を進めている。小角散乱を汎用的な解析手法確立させるための障壁の一つがデータ解析の困難さを挙げられる。そこで、杉山のグループではできる限り前提条件なしで、測定データから構造情報が得られる小角散乱の解析ソフト「One-Click Analyzer」開発に取り組んでいる。現在、粒径分布を持つ系の小角散乱データを読み込ませるとモンテカルロ(MC)法を用いて散乱関数を再現する粒径分布を求めるソフトの開発を行っている。汎用化のためにはグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)が重要と考えられるので、併せてGUIの開発も行っている。図3に現在開発状況を示す。開発に用いている試料(測定データ)は、鉄鋼材料中に銅が析出した系で、SANSを用いてその析出銅の粒径分布を求めるものである。プログラムでは、データを読み込むとそれを解析して自動的に Gauss 分布を持つ粒径分布を初期値として与える(図3上)。その後、MCのアルゴリズムに沿って粒径分布を変えながら測定された散乱曲線を再現する粒径分布を求めていく。十分に χ 値が下がった場合($\chi < 0.05$)、測定データを再現する粒径分布が見つかったとして解析は終了する。この過程は(ほぼ) One-Click にて行う事ができる。注意すべき点は、球形の粒子形状と「それほど」大きくない粒径分布と2元系を

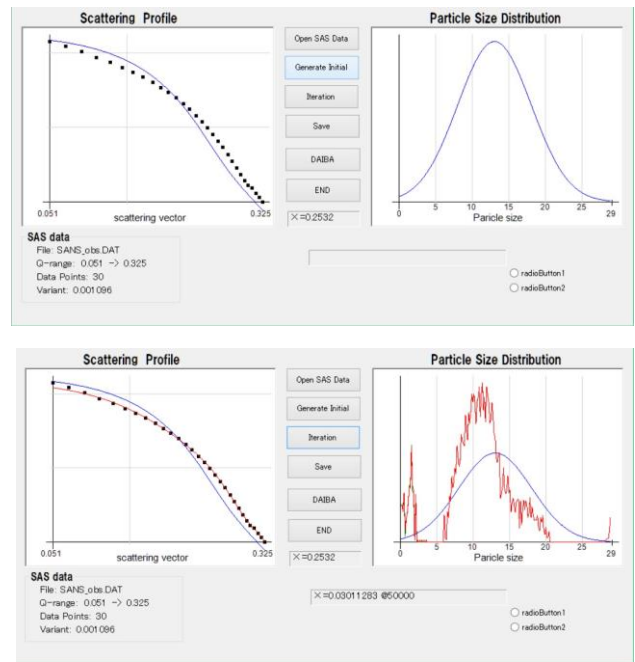


Fig. 3. Analyzing process by one-click analyzer. (UP) Initial state. (Down) Final state.

仮定している事であり、したがって、この条件から外れた試料では正確な分布を与えることができない。今後はこのような系にも対応できるように開発を続けていく考えである。

3. 固体材料研究 Gr: 本グループでは、中小型中性子源を用いた中性子小角散乱では、長時間測定は避けられない事を鑑みて、時間的に安定な固体材料に

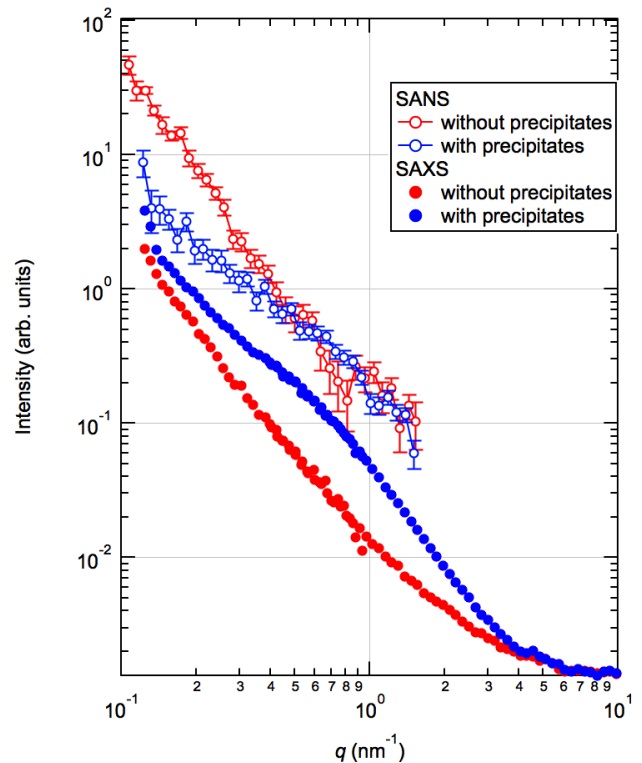


Fig. 4. SANS and SAXS profiles of steel with and without precipitates.

注目し、小角散乱研究の可能性及び実際の研究を行っている。

大沼・諸岡・大場等は、KUR-SANSでも利用可能な小型高磁場装置(0.6T, NdFeB)を用いて鉄鋼材料中の析出物の構造研究を行った。近年、このような析出物のサイズを精密に制御することでより高機能な鉄鋼材料を開発することに注目されており、中小型中性子源を用いた中性子小角散乱装置でも構造測定・解析が可能となれば、大きくSANSの利用分野が広がると考えられ重要な研究である。図4に析出物の有無によるSANS(KUR-SANSを用いて測定)とSAXSの相違を示す。図からわかるように析出物を含む系の 0.7 nm^{-1} 近傍に見られるpeakを再現しているようにKUR-SANSを用いた測定もSAXSでの測定とよく一致しており、KUR-SANSを用いて十分に実行的な結構材料研究を進めていくことが可能であると言える。

岩瀬・森グループは、水素吸蔵合金におけるナノスケールにおける水素分布の研究を進めている。本グループでは中性子の高い物質透過能を利用し、この目的のために独自に開発したin situ水素吸蔵装置を用いて、合金における水素吸蔵過程のその場観測を行っている。図5に $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.3}$ ($D/M = 1.05$)の重水素吸蔵過程(1MPa)、放出過程および重水を吸蔵していない LaNi_5 のSANSプロファイルを示す。表面フラクタル解析によると重水素圧印可前の LaNi_5 の表面フラクタル次元は2.8であり非常に荒れた表面をしていることが判明した。更に興味深いのは吸蔵試料においては 1.2 nm^{-1} 近傍に内部構造に由来すると思われるPeakが観測されている事である。今後、この構造に注目して研究を進めていく予定である。

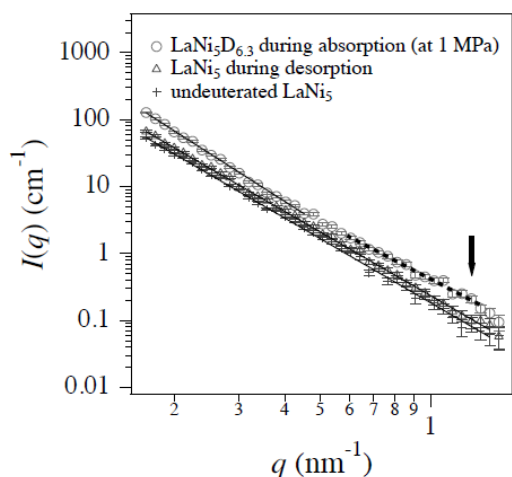


Fig. 5. SANS profiles, $I(q)$, for $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.3}$ ($D/M = 1.05$) measured at 1 MPa and at RT ($\sim 299\text{ K}$).

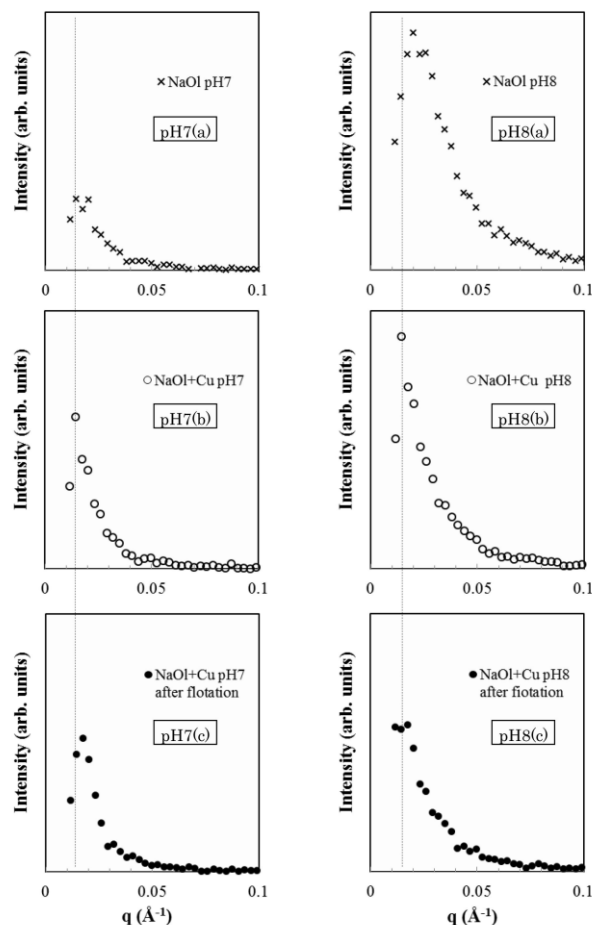


Fig. 6. SANS profiles of 30mM Sodium Oleate (NaOl) in D2O in the floatation processes at pH=7 and 8.

4. ソフトマター材料研究 Gr: 本グループでは、固体材料研究グループと同様に、時間的に安定なソフトマター材料に注目し中小型中性子源を用いた中性子小角散乱では、小角散乱研究の可能性及び実際の研究を行っている。

原等はオレイン酸を用いた金属イオンの吸着の研究を行っている。これは水の浄化技術とも関係しており、環境問題の点からも重要な研究である。今回はオレイン酸ナトリウムゲルにCuイオンを吸着させ、その後の浮上分離過程のpH依存性を観察した。図6からわかるようにpH=8では分離過程において大きな揺らぎの変化が観測された。

本プロジェクトでは分光器な開発による中性子強度の増加、解析手法の改良と実行的な研究の探索・実施を通して中小型中性子源を用いた中性子小角散乱の可能性を探ってきた。その結果、装置・研究対象の吟味により十分に実行的な研究が行えると結論できた。

(N1) 中性子スピンエコー法によるタンパク質のドメイン運動の観察

(京大原子炉、 Forschungszentrum Jülich¹, ILL²) ○井上倫太郎, R. Biehl¹, M. Monkenbusch¹, B. Farago², D. Richter¹

1. はじめに: 2 つ或いはそれ以上のドメインを有するマルチドメインタンパク質のドメイン運動として、例えばヘキソキナーゼの locking motion [1] や アデニル酸キナーゼの lid opening motion [2] などが挙げられる。このようなドメイン運動はリン酸基などの特定の原子団の転移反応の特異性を挙げるなどのタンパク質自身の機能と密接に関連していることが知られている。そのためマルチドメインタンパク質のドメイン運動を直接観察し詳細にその動きを解析することで、生物学的な機能のメカニズム解明に繋がると考えられる。

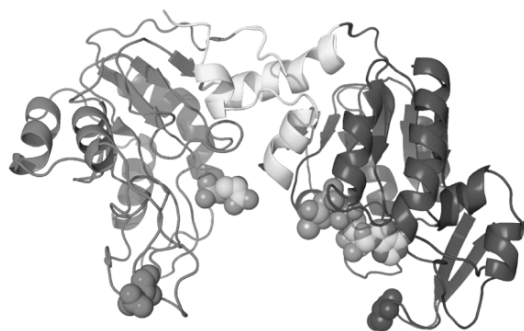


Fig.1 Schematic view of the ternary complex

ホスホグリセリン酸キナーゼ (PGK) は解糖系の 6 番目のサイクルに含まれる酵素でありアデノシン三リン酸 (ATP) を最初に生体内で合成する反応に深く関与している。X 線結晶構造解析によると PGK は Fig. 1 に示すようにヒンジで繋がった二つの大きなドメインにより形成されると報告されている [3]。基質である ATP, 3-ホスホグリセリン酸 (3PG) の binding site はそれぞれ C 末端, N 末端に存在するため PGK の二つのドメインが離れた open configuration では両基質の binding site は 11Å 程度も離れてしまい ATP 合成反応を阻害してしまう。そのため適切な酵素反応が進行するためには基質による酵素の configuration 変化が起きている可能性が Banks らにより予想された [4]。アイデアとしては二つのドメインが言わばちょうつがいのように動けば (hinge-bending motion)、各々のドメインの活性部位が十分に近づき反応が進行できるというものである。これまで小角中性子散乱 (SANS) [5], 小角 X 線散乱 (SAXS) [6], などにより基質による回転二乗半径 (R_g) の低下やドメイン間距離が短くなるなどの hinge bending motion に関連した構造変化の様子が報告されているが、未だその実測例は報告されていない。そこで、本発表では中性子スピンエコー (NSE) により PGK のドメイン運動の直接観察を試

みたのでその結果を報告する。

2. 実験: サンプルとして baker's yeast 由来の PGK (分子量は約 45k Da) を用い、基質として MgATP 及び 3PG を用いた。サンプルの単分散の確認のために ALV-5000 を用いて動的光散乱測定を行った。また、NSE 測定は ILL の IN15 を用いた。なお、全ての測定は 283K で行った。

3. 結果: NSE 測定には十分な統計を得るために比較的高濃度 (~50mg/ml) が要されるが、タンパク

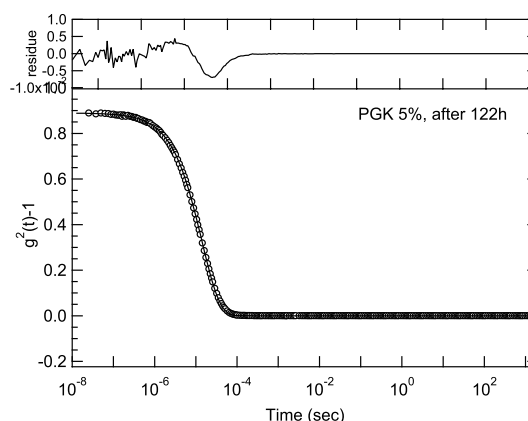


Fig. 2 Intensity correlation function from PGK at the concentration of 50 mg/ml at 120h after preparation. Solid line is the result of fit with single exponential.

質濃度が高まると同時に凝集しやすくなる。そこで、実際に NSE 測定で使用する濃度で DLS 測定を行い、経時変化に伴う凝集物の有無を確認した。Fig. 2 に

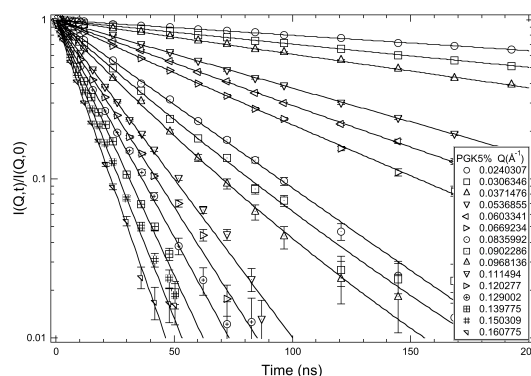


Fig. 3 Intensity scattering function from PGK at the concentration of 50 mg/ml and solid line is the result of fits with the function considering up to the second order cumulant

50mg/ml の濃度で調整後約 120 時間に測定された DLS の結果を示すが、調整直後と流体力学半径に差異は見られずまた相関関数も単一指数関数で表現できたことから比較的長時間の間安定に存在しうることが明らかとなった。

Fig. 3 に 50 mg/ml の濃度での PGK から得られた中間散乱関数を示す。緩和速度の Q 依存性を評価するために二次のモーメントまで考慮した式を用いて $D_{\text{eff}}(Q)$ を評価した。Fig. 4(a) に PGK, 基質を bind した PGK である PGKsub から得られた $D_{\text{eff}}(Q)$ 及び DLS 測定から見積もれた並進拡散定数も同時にプロットしたが、DLS から評価された並進拡散定数と NSE の小角側の $D_{\text{eff}}(Q)$ と大きな隔たりがみられた。この差異の原因として有限の濃度では粒子間相互作用の寄与が無視できないためである。そこで、粒子間相互作用の寄与を補正し直した緩和速度の Q 依存性である $D_0(Q)$ Fig. 4 (b) に示すが、low Q 側のデータが DLS

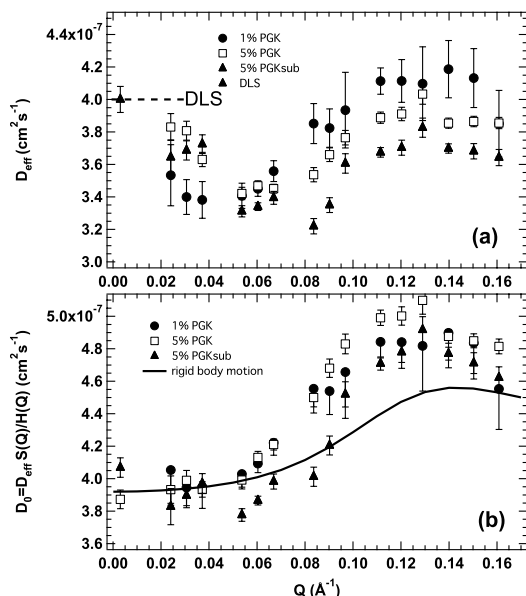


Fig.4 (a) Q dependence of effective relaxation rate $D_{\text{eff}}(Q)$ for PGK at the concentration of 50 mg/ml. (b) Q dependence of single particle relaxation rate $D_0(Q)$ and solid line corresponds to the relaxation rate assuming rigid body motion.

より評価された並進拡散定数の値とほぼ一致した。特に今回得られた粒子間相互作用を無視できる単一のタンパク質の性質をより理解するために粘性液体中における rigid body motion を計算し比較を行った (Fig. 4(b) の実線を参照)。 $Q=0.06 \text{\AA}^{-1}$ 以下では rigid body から計算された計算値と実測値は良く一致したが、特に $Q=0.08 \text{\AA}^{-1}$ 以上では rigid body motion から予想されるダイナミクスよりも速いダイナミクスの存在が確認された。我々はこの余剰のダイナミクスはタンパク質のドメイン運動を含めた所謂内部運動を反映したものと強く示唆された。

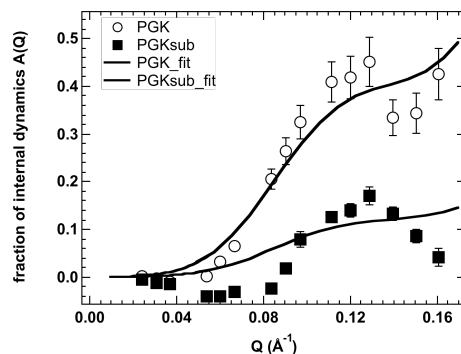


Fig. 5 Q dependence of the fraction of internal dynamics and solid line is the result of fits with the contribution from low frequency normal modes.

次のアプローチとして実際に NSE のデータから直接タンパク質の内部運動を引き出すことを試みた。その際の仮定として実測される NSE データは上述した rigid body motion と内部運動との足し合わせにより記述できるとした。その解析結果より内部運動の時定数は $62 \pm 16 \text{ ns}$ であり、また PGKsub は $31 \pm 8 \text{ ns}$ であることが明らかになった。更にその解析結果より内部運動の強度に対応する fraction の Q 依存性が得られたのでその結果を Fig. 5 に示す。 $Q=0.13 \text{\AA}^{-1}$ 付近で最大の fraction を示す様子が明確にされ、更にその空間スケールにおいては内部運動の寄与が決して無視できないことを示している。更に Fig. 7 に得られたタンパク質の内部運動を表現するために並進及び回転の寄与を除いた低周波数 normal mode (NM) である NM 7, 8, 9 を用いて試みた。ここでは紙面の都合上詳細な計算結果は省略するが平均原子の変位を PGK, PGKsub に対してそれぞれ $9.7 \pm 1.0 \text{\AA}$, $4.5 \pm 0.9 \text{\AA}$ と選ぶことで Fig. 7 の実線が示すように比較的实验結果をうまく表現することに成功した。なお、本研究から得られた運動の fraction は過去に FRET 測定 [7] などから得られた結果を良く一致した。

最後にこの NSE を用いたダイナミクス測定から結果と酵素の機能との関連に関して議論を行いたい、特に数十ナノ秒レベルの運動が本当に ATP 合成にどの程度寄与しているか疑問が持たれる。二つの基質の距離や配置の関係を明らかにすることが出来れば直接機能との関連を議論できるが、本測定のみでは基質の絶対配置は分からないそこで、別の手段として ATP 合成反応が進行する際の反応部位近傍の残基に注目することにする。過去の X 線構造解析の結果を参照すると yeast 由来の PGK の場合、Arg-38, Gly-371, Gly-384 の三つの残基が反応に深く関わっていることが予め分かっており、更に酵素反応が正しく進行するためには *T. brucei* 由来の PGK のデータを参照すると Arg-38 と Gly-371 との距離は 3.5\AA 更に Arg-38 と Gly-384 との距離は 7.5\AA 程度にまで近づく必要がある [8]。ところが小角中性子散乱測定の結果から見積もられた PGKsub の Arg-38 と Gly-371 との距離は 8.2\AA 更に Arg-38 と Gly-384 と

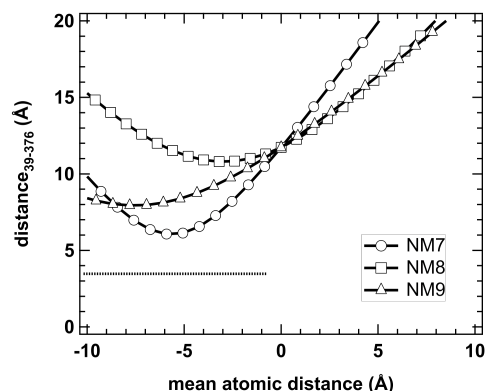


Fig. 6. Amplitude dependence of inter-residue distance between Arg-38 and Gly-371 for NM7, NM8 and NM9 and dashed line corresponds to the distance, which is necessary for reaction coordinate.

の距離は 11.7\AA であり、結晶構造から見積もられた 11.8\AA 及び 12.7\AA と比較すると確かに活性部位の距離は近づいてはいるもののまだまだ 3.5\AA 或いは 7.5\AA と比較すると離れすぎている。ところが我々は観察された内部運動は残基間の距離を変えうる可能性についても考慮する必要がある。

Fig. 6 に NM7, NM8, NM9 から得られた平均原子の変位の関数とした Arg-38 と Gly-371 の距離の変化を示す。特に NM7 は NSE から計算された原子変位の範囲内で 6\AA 以内にまで近づけられ別の残基間の距離も

8\AA 以内にまで近づけられることが可能となる。この距離は上述した反応が進行するために必要な距離である 3.5\AA 及び 7.5\AA (2.5\AA の分解能) と極めて近い。つまり、数十ナノ秒レベルの熱揺らぎが既に N 末端、C 末端にそれぞれ bind される二つの基質が近づき酵素反応が進行させるのに必要な配置への変化をサポートしていると言える。実際に yeast PGK の turnover は 350s^{-1} と今回我々が観測したダイナミクスが律速でないが、しかしながら我々が観測したドメイン運動は十分に open から close configuration への変化を促しており動的な成分が無視できないことを示して

参考文献

- [1] W. S. Steitz *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **75** (1978) 4848-4852.
- [2] K.A. Henzler-Wildman *et al.*, Nature, **450** (1974) 838-844.
- [3] T. N. Bryant *et al.*, Nature, **247** (1969) 14-17.
- [4] R. D. Banks *et al.*, Nature, **279** (1969) 773-777.
- [5] S. J. Henderson *et al.*, Biophys. Chem, **53** (1994) 95-104.
- [6] M. A. Sinev *et al.*, Eur. J. Biochem. **180** (1989) 61-66.
- [7] G. Haran *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **89** (1992) 11764-11768.
- [8] B. E. Bernstein *et al.*, Nature, **385** (1997) 275-278.

(PJ6) 硼素中性子捕獲反応(BNCR)誘発粒子線の特性利用の新展開

(京大原子炉、放医研¹、徳島大²、大阪府大³) ○木梨友子、高橋千太郎、小野公二、岡安隆一¹、久保田善久¹、堀均²、宇都義浩²、多田竜²、森川利信³、切畑光統³、服部能英³、岩本千里³、谷本秀夫³、高井雄一郎³

1. はじめに：硼素中性子捕獲反応(BNCR: Boron Neutron Capture Reaction)の効果特性の解析と、それに基づく利用研究の新展開を図ることを最終的な目的として医学・生物学・薬学・植物学の各分野ごとに研究テーマを設けてプロジェクト研究を実施した。各分担研究の研究テーマおよび担当者は以下のとおりである。(○印は研究分担代表者。)

1) BNC 反応により誘発される突然変異の解析

○木梨友子、高橋千太郎

2) BNC 反応に伴う DNA 損傷、特に二重鎖切断とその修復の解析

○高橋千太郎、木梨友子、岡安隆一、久保田善久

3) Boron をトレーサーとする新たな薬物の動態解析法の開発

○堀均、宇都義浩、多田竜

4) 中性子捕獲反応(BNCR)の植物育種への利用

○森川利信、切畑光統、服部能英、岩本千里、谷本秀夫、高井雄一郎

2. 研究成果：以下に分担研究ごとの研究成果の概略を述べる。

2-1. BNC 反応により誘発される突然変異の解析

ホウ素中性子捕獲療法(BNCT)に用いている中性子誘発突然変異に対するアスコルビン酸の防護効果と中性子の線量率との関連性を解析した。

<実験方法> CHO(Chinese hamster ovary) 細胞を準備しホウ素化合物 BPA (boronophenyl alanine) は 10 $\mu\text{g/L}$ の最終濃度で照射 1 時間前に細胞培養液に添加した。京都大学原子炉実験所研究用原子炉の重水設備において 0.04Gy/min および 0.2Gy/min の線量率で細胞を照射した。アスコルビン酸は中性子照射後 30 分後に 5mM の最終濃度で細胞培地に添加し 150 分後に培地から取り除いた。この後コロニーアッセイ法にて生存曲線を求めた。照射 7 日後に 6-thioguanine を添加した選択培地に細胞を蒔いてコロニーを固定染色し HPRT 突然変異発生頻度を求めた。

<結果と考察> ホウ素化合物を CHO 細胞に取り込ませた時、中性子照射線量率が 0.2Gy/min では HPRT 突然変異発生頻度は $15 \pm 5/10^5$ (生存率: 0.1) であり、アスコルビン酸の存在下では突然変異発生頻度は $4 \pm 2/10^5$ に低下した。一方、中性子照射線量率が 0.04Gy/min では突然変異誘発はアスコルビン酸添加により約 60% 減少した。ホウ素化合物が存在しない時は中性子照射による突然変異誘発に線量率による差はそれほど認められず、アスコルビン酸添加による突然変異誘発は約 70% 減少した (図 1)。これら

の結果より BNCT 照射場での中性子照射時のアスコルビン酸による突然変異誘発の抑制作用については、混在するガンマ線および $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ や $^1\text{H}(n,\gamma)^2\text{D}$ 反応よりも $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応に対してより効果が期待できることが示唆された。このことから、BNCT 治療時の正常組織細胞の晩発影響に対してアスコルビン酸の防護効果をもつことが待てる。

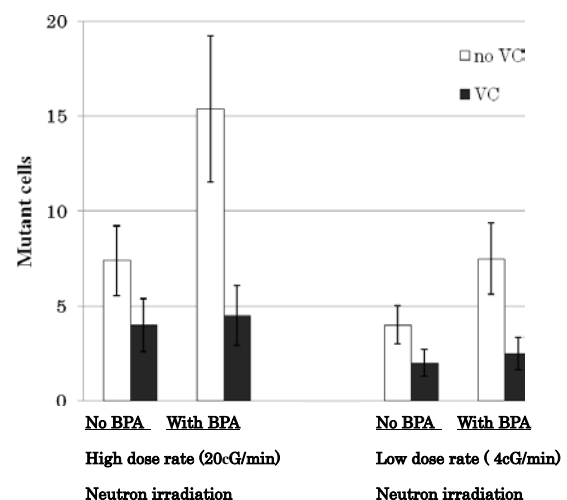


図 1. The effect of ascorbic acids (VC: Vitamine C) on the HPRT mutation induction after the neutron irradiation

2-2. BNC 反応に伴う DNA 損傷、特に二重鎖切断とその修復の解析

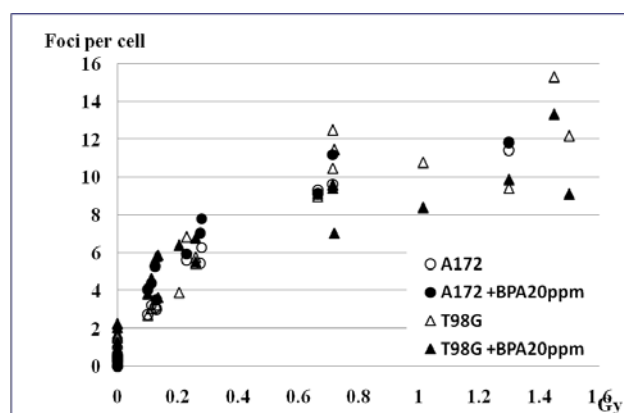
BNCT における重要な治療対象疾患である神経膠芽腫細胞はその半数以上が、がん抑制遺伝子 p53 の変異を起こしている。BNCT の生物効果及び p53 の BNCT における意義を明らかにすることを目的に、ヒト神経膠芽腫細胞のうち p53 が正常に機能する A172 細胞 (p53 野生型) と p53 が正常に機能しない T98G 細胞 (p53 変異型) にホウ素化合物 BPA 存在下で中性子照射を行い、BNC 反応に伴う DNA 損傷、特に二重鎖切断とその修復の解析を行った。

<実験方法>

DNA 損傷は放射線による DNA 二重鎖切断後に集積する DNA 修復タンパク質 53BP1 を免疫蛍光染色することで観察した。53BP1 フォーカス数と DNA 二重鎖切断の数には相関関係があり、DNA 損傷を定量的に把握できる。観察には蛍光顕微鏡を用い、ImageJ (パブリックドメイン画像処理ソフトウェア) を用いて画像解析を行った。さらに、この DNA 損傷の結果をコロニー法による殺細胞効果および

TUNEL 法によるアポトーシス誘導を比較し検討した。

＜結果と考察＞フォーカス観察については、照射後 1 時間と 3 時間を比較した場合に大きな増減が見られなかった。このことから BNCR による細胞の DNA 損傷は照射後 1 時間で完了していると考えられ、この結果は X 線照射と同様であった。BPA の有無にかかわらず A172 細胞と T98G 細胞の違いによるフォーカス形成に大きな差異が見られなかったことから BNCR によるフォーカス形成に p53 の機能状態は関与していないと考えられる。さらに時間差でのフォーカスの差が見られなかったことから照射後 1 時間の間に生じた DNA 損傷が照射後 3 時間までにほとんど修復がされていないとも言える(図 2)。この結果は、X 線照射よりも BNCR の方が DNA 損傷後



の修復が遅くなっていることも示唆している。

図 2. Number of the 53BP1foci per cell after the neutron irradiation by KUR

生存率の結果では、A172 細胞と T98G 細胞との間に見られた放射線感受性の差が BPA の添加により軽減された(表 1)。また、アポトーシスについては A172 細胞と T98G 細胞の細胞間で違いが明確に現れた。X 線照射後の p53 変異型については、野生型と異なる遺伝子発現を持つ細胞はアポトーシスがより誘発されにくくなっていることが報告されており、BNCR においても同様の傾向を認めた。BNCR による生存率では細胞間の差がなかったことから、p53 変異型の T98G 細胞では、アポトーシスではなくネクロシスによる細胞死プログラムの実行や、p53 とは別の遺伝子を介したアポトーシスがおきている可能性が示唆された。

表 1. D₁₀ (10% survival) doses of glioblastoma cells irradiated by neutron beam of KUR

	A172	A172 +BPA	T98G	T98G +BPA
D ₁₀ (Gy)	1.7	0.8	5.2	1.1

2-3. Boron をトレーサーとする新たな薬物の動態解析法の開発

Boron をトレーサーとするボロントレースドラッグのドラッグ全体の表面構造は、ファルマコフォアを満足する薬理活性機能をもつもので構築される。内部構造としては、非ファルマコフォアディスクリプター部分・骨格に相当するスキャフォールド部分に中性子捕捉能をもつホウ素同位体 B-10 (天然存在比または 100%まで濃縮もの) をトレーサーとして埋め込んだ(図 3)。このボロントレースドラッグは、原子炉または加速器により中性子照射されると、ホウ素 B-10 原子核が中性子を捕獲し極短時間(10⁻¹⁴ s) にガンマ線(即発 γ 線)を放出する。これを即発 γ 線分析装置または ICP で検出することにより、薬物動態が解析できる。ボロントレースドラッグは、PET-CT などのように短寿命でもなく、化学的に分解するまで、生体内外いつでもどこでも、“オールウェーズ・オンデマンド”に生体内の薬物濃度を測定することができる。

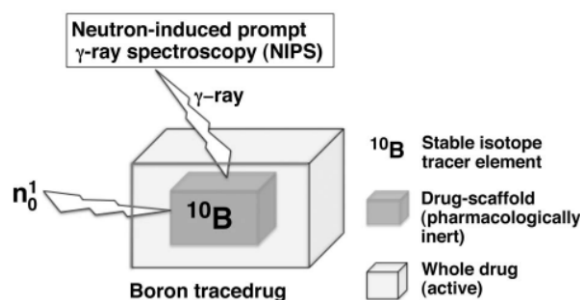


図 3. Figure of the boron tracedrug as the pharmacokinetics assuming boron a tracer

ボロントレースドラッグを目的としたフェノール性 BODIPY 含有抗酸化薬剤と、BODIPY 含有フェノール UTX-42,44,47 およびクルクミノイド薬剤 UTX-50,51 を合成し、血清蛋白質アルブミンを用いた中性子照射実験で、アルブミン分子の破壊が認められた。

さらに、B¹⁰および B¹¹を含んだクルクミノイド薬剤 UTX-51 を 10, 25, 50nmol (B¹⁰ 分子数)で中性子を照射し、血清糖タンパク質 Gc グロブリンの破壊効果を調べた結果、B¹⁰ 分子数に応じて Gc グロブリン分子の破壊が認められた。

2-4. 中性子捕獲反応(BNCR)の植物育種への利用

細胞分裂が盛んなカルス細胞やイネ半数体培養細胞、オオムギ種子等に、¹⁰B-ホウ素アミノ酸類を集積させておき、熱中性子線を照射し、ホウ素中性子線捕獲反応により誘起される DNA 解裂反応とこれに続く不完全複製による人為的突然変異を利用して、新たな植物の創成を目的とした研究である。

＜実験方法＞

①ホウ素化合物と照射線量の決定

ホウ素濃度は、原則として即発ガンマー線法で測定するが、場合によっては予め ICP 分析に附して評価する。照射線量を変化させた時の細胞生存率、正常分化率等から最大線量、最適線量等を植物種、培養状態毎に決定する。ホウ素化合物として、BPA の他に、2 種の BPA 誘導体および BTRP について検討する。また、中性子と γ 線照射による比率から RBE をもとめる。

②突然変異体の評価

照射した細胞の形態観察を行い細胞レベルでの変異率を算出するとともに、分化育成培地での個体レベルでの変異を形態観察して変異率を求めた。DNA 配列の塩基置換変率を算出して評価した。特に、単子葉植物と双子葉植物、それぞれ、の熱中性子線感受性を明らかにし、最適線量を求める。

<結果と考察>

2 種のオオムギ種子を用いた BPA (^{10}B -enriched *p*-boronophenyl alanine) 添加時の中性子照射実験での半致死効果(LD50)を得る BPA 濃度は 469 μM で、照射 4 週間後の半発芽減少効果(RD50)を得る BPA 濃度は 74.2 μM であった。この時の物理線量はそれぞれ 17.98Gy と 11.2Gy である。ガンマ線照射時の LD50 が 193.9Gy、RD50 が 237.4Gy であるため、BPA-BNCR の RBE は LD50 比較で 10.8、RD50 比較で 21.2 であった。これより、BNCR の植物種子への効果はガンマ線に比べて大きいことから、突然変異の発生が大きいことが予測される。

BNCR により、未分化細胞を生長個体まで育種し、表現型として突然変異の発生を認知するとともに、形態学的評価に加えて、新たな生物生産の視点から評価を行い優れた品種の選別することができると思われる。また、シロイヌナズナ、イネおよびオオムギでは、全ゲノム DNA がほぼ解読されており、突然変異遺伝子のゲノム上の位置を容易に特定することが可能であり、未同定の遺伝子の決定にも繋がる。本研究の成果は、農学をはじめ植物分子育種学、植物遺伝子工学の学術分野の発展に止まらず、生物生産、農業の発展に寄与すると考えられる。

参考文献

1) BNC 反応により誘発される突然変異の解析

および 2)BNC 反応に伴う DNA 損傷、特に二重鎖切断とその修復の解析

- [1] K.Seki, Y.Kinashi, S.Takahashi: Influence of p53 status on the effect of boron neutron capture therapy in glioblastoma, *Anticancer Research* (2014 in press)
- [2] Y. Kinashi, K.Okumura, Y.Kubota, E. Kitajima, R. Okayasu, K.Ono, S.Takahashi.: Dose-rate effect was observed in T98G glioma cells following BNCT, *Applied Radiation and Isotopes*, 88 (2014) 81-85.
- [3] K. Fujiwara, Kinashi Y, Takahashi T, Yashima H, Kurihara K, Sakurai Y, Tanaka H, Ono K, Takahashi S : Induced radioactivity in the blood of cancer patients following

Boron Neutron Capture Therapy, *Journal of Radiation Research*, 54 (2013) 769-774.

- [4] Okumura K, Kinashi Y, Takahashi S, Okayasu R, Ono K : Relative biological effects of irradiation with neutron mixed beam for boron neutron capture therapy on cell survival and DNA double-strand breaks in cultured mammary cells, *Journal of Radiation Research*, 54 (2012) 70-76.
- [5] Kinashi Y, Takahashi S, Kashino G, Okayasu R, Masunaga S, Suzuki M, Ono K :DNA double-strand break induction in Ku80-deficient CHO cells following Boron Neutron Capture Reaction, *Radiation Oncology*, 6 (2011) 106.

3)Boron をトレーサーとする新たな薬物の動態解析法の開発

- [1] Hori H., Uto Y., Nakata E.: Medicinal electronics bricolage design of hypoxia-targeting antineoplastic drugs and invention of boron tracers as innovative future-architectural drugs. *Anticancer Res.*, 30(2010) 3233-3242.
- [2] 堀 均, 宇都義浩, 中田栄司: メディシナル・ブリコラージュ: ハイポキシアを標的とした制がん剤の分子設計. *癌の臨床*, 55: 865-873, 2009.
- [3] 堀 均, 宇都義浩, 中田栄司: 低酸素標的薬剤のメディシナル・ブリコラージュと次世代医薬品ボロントレースドラッグの創生. *四国医誌*, 67: 7-14, 2011.
- [4] Nakata, E., Koizumi, M., Yamashita, Y., Uto, Y., et al.: Boron Tracer: Design, Synthesis and Pharmacological Activity of Phenolic BODIPY-containing Antioxidants as Traceable Next Generation Drug Model. *Adv. Exp. Med. Biol.*, in press, 2011.
- [5] Nakata E, Koizumi M, Yamashita Y, Onaka K, Sakurai Y, Kondo N, Ono K, Uto Y, Hori H. Design, Synthesis and Destructive Dynamic Effects of BODIPY-containing and Curcuminoid Boron Tracers for Neutron Dynamic Therapy. *Anticancer Res.*, 31(2011) 2477-2481.
- [6] Nakata E, Koizumi M, Yamashita Y, Uto Y, Hori H. Boron tracing drug: design, synthesis, and pharmacological activity of phenolic BODIPY-containing antioxidants as traceable next-generation drug model. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 737 (2012) 301-306.
- [7] Tada R, Uto Y, Masunaga S, Kinashi Y, Ono K, Hori H, An NDT study of a boron tracer UTX-51 for glycated BSA as an AGE model, *Anticancer Research*, 34 (2014) 4503-4507.

4) 中性子捕獲反応(BNCR)の植物育種への利用

- [1] T.Morikawa, and J.M.,Leggett. Isozyme polymorphism and genetic differentiation in natural populations of an endemic tetraploid species *Avena maroccana* in Morocco. *Genet. Resour. Crop Evol.* 55 :1313-1321 (2008).
- [2] Transfer of new dwarfing genes from the weed species *Avena fatua* into cultivated oat *A.byzantina*,

- T.Morikawa, M.Sumiya, and S.Kuriyama *Plant Breeding* 126,30-35(2007).
- [3] Molecular mapping for an extreme dwarfness in rice with bulked segregant analysis of SSR markers. Morikawa,T., M. Sakamoto, K-I. Mishiba and M. Yanase. *Proc. Vienna 1st Inter. Conf. Molec. Map. MAS.* (2012) P.4.
- [4] Application of boron neutron capture reaction (BNCR) to barley seeds for mutation breeding. T. Morikawa, S. Iwamoto, K-I. Mishiba and M. Kirihata. *KURRI Progress Report* (2012).
- [5] Development of the first and practical method for enantioselective synthesis of 10B-enriched p-borono-L-phenyl-alanine, Y.Hattori, T.Asano, M.Kirihata, Y.Yamaguchi, T.Wakamiya, *Tetrahedron Letters*, 49, (2008) 4977-4980.
- [6] Seed production enhanced by antiauxin in the pat-2 parthenocarpic tomato mutant. Johkan, M., Chiba, T., Mitsukuri, K., Yamasaki, S., Tanaka, H., K-I. Mishiba, T.Morikawa, and M.Oda. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 135(1) (2010) 3-8.
- [7] Chromosomal diversity and morphological dimorphism in Moroccan wild *Avena agadiriana*. Morikawa,T., Gushiken, Y. and N. Tsurukawa *Plant Systematics and Evolution.* 281(2009) 107-113
- [8] Genomic and polyploid evolution in the genus *Avena* as revealed by RFLPs of repeated DNA sequences. Morikawa,T., and M. Nishihara. *Genes Genet. Syst.* 84(3) (2009)199-208.
- [9] 硼素中性子捕捉反応 (BNCR) によるオオムギとタバコの突然変異誘発. 岩本千里, 築瀬雅則, 手塚孝弘, 森川利信, 服部能英, 切畑光統 *育種学研究* 15(別2) (2013) 225.
- [10] Screening and genetic analysis for root-knot nematode resistance in oats. T. Morikawa, F. Nakaoka, M. Katsura and Y.Tateishi. *Proc. 9th Inter. Oat Conf.* Beijin,China. P.13. (2012).

75

(S2) 放射性物質の性質と振る舞いについて

(京大原子炉) ○森山裕丈

1. はじめに：原子核・放射線に興味を持ち、卒業研究のため、原子エネルギー研究所（現在、エネルギー理工学研究所）の西朋太先生の研究室への配属を志望した。以来40年余り、原子エネルギー研究所での大学院生・研修員時代、工学部原子核工学教室や原子炉実験所での教員時代を通じて、一言で言えば演題の通り放射性物質の性質と振る舞いに関する実験的研究を行い、その対象としては軽いもの（ ^3H ）から重いもの（ ^{241}Am ）まで、かなり多くの種類の放射性物質を取り扱ってきた。これらの研究を振り返り、感じたことなどを述べる。

2. 核分裂生成物の化学挙動：原子エネルギー研究所での学生時代は、西朋太先生、藤原一郎先生、今西信嗣先生のご指導を受け、核分裂生成物、特にスズ、アンチモン、テルルの化学挙動に関する研究を行った。当時の西研究室では、核分裂のメカニズムの解明に向けて、放射化学的手法を用いて核分裂生成物の質量収率曲線や核分裂片の核異性体生成比を測定する実験を行っており、その研究から派生したものであった。ウランの核分裂で生成する核分裂生成物は典型的なホットアトムであり、水溶液中で生成する核分裂生成物の化学形の分布を明らかにするためイオン交換法を用いて測定した。核分裂の際の反跳エネルギーは化学結合に比べてはるかに大きいので核分裂生成物の化学形の分布はそれぞれの化学形の水溶液中での安定性のみを反映したものとなるが、親核種のベータ崩壊を経由して生成される場合の反跳エネルギーはせいぜい数10eVであり、親核種の化学形や反跳エネルギーの大きさに依存して変化することなどを確認した。

これらの実験は原子炉実験所の共同利用研究としてホットラボで行ったが、当時のホットラボでは、類似のホットアトム化学や放射化分析など、さまざまな研究が実験所内外の多くの研究者グループによってきわめて活発に行われていた。自らの研究を行うばかりではなく、その合間に多くの研究者によるさまざまな研究を間近に見て多くの情報を得た。並行して、東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設、高エネルギー物理学研究所、大阪大学核物理研究センター等での共同利用実験にも参加し、これらの研究施設で核分裂や核破砕反応で生成するさまざまな放射性核種の分離と測定の手法を学んだ。これらの経験がその後の活動の基盤となった。

3. アクチニドとランタニドの高温化学分離：博士課程を終えようとするころ、たまたま工学部原子核工学教室での助手の公募があり、応募した。研究を続けたいと考えていたこと、学生時代を過ごした原子エネルギー研究所のすぐ隣にその工学部原子核工

学教室の放射実験室があったことなどが応募の理由であった。幸い採用となり、大石純先生の研究室での研究活動を始めた。まもなく原子炉実験所の柴田俊一先生を代表とするトリウム燃料に関する総合的研究（昭和55年度～61年度）が始まり、トリウム系溶融塩増殖炉燃料の連続再処理装置に関する基礎的研究に参加することになった。大石研究室では、放射実験室の一区画に動力炉用核燃料実験装置室と称する核燃料物質使用施設で比較的多量のウランやトリウムを用いて、使用済核燃料の乾式再処理、特にフッ化物揮発法の基礎実験が行われていた。トリウム系溶融塩炉燃料の再処理も研究対象の一つであり、学生時代のテーマである核分裂生成物の化学挙動にも関わるものとして、興味を持った。

溶融塩炉については米国での研究開発の歴史があり、溶融塩燃料の連続再処理を行うことによって増殖炉へと発展する可能性があることが示されていた。しかしながら、連続再処理のための溶融塩・液体金属二相系での分離プロセスの性能についてはデータがまだ不十分であり、またいくつかの試験で物質収支上の問題が起こることなども観測されていた。そこで、この分離プロセスのメカニズムを解明することとして実験を始めた。ただ、放射実験室では照射されたウランを使用することはできないので、照射ウランやランタニドの放射性トレーサーを用いた実験は、原子炉実験所のホットラボや東北大学の材料試験炉利用施設で行った。各種の溶融塩・液体金属二相系で、アクチニドやランタニドの分配平衡を測定し、それらの熱力学的データを求めた。その結果、液体金属の種類によってはアクチニドとランタニドの相互分離係数が極めて大きくなり、その原因が液体金属に対する4f電子と5f電子の相互作用の違いにあることなどが明らかになった。また米国の試験で観測された物質収支上の問題については、溶融塩相から液体金属相への還元抽出速度などを測定し、溶融塩相から液体金属相への移行の際に、液体金属中の溶解度が低い元素については両相の界面付近に一時的に滞留する場所があることを確認した。

溶融塩や液体金属を用いる高温化学分離プロセスは、溶融塩炉や金属燃料炉のような先進的な原子炉とその燃料サイクルの実現に不可欠なものであり、長寿命放射性核種の分離変換技術のような革新的な原子力技術への利用も期待されることから、その後も長く研究を続けることになった。国内では電力中央研究所、国外ではフランスや韓国で関連する研究が行われており、それぞれの国の研究者グループとは情報交換、交流を行った。特に韓国の研究者グループとは、京都大学とソウル国立大学を拠点校として行われたエネルギー理工学に関する研究交流事業（平成10年度～19年度）の中で、先進核燃料サイ

クルというタイトルを掲げて双方向の交流を行った。これらの活動をベースとして、原子炉実験所では、アクチニドやランタニドの溶存状態と分離特性など、関連する研究が続けられている。

4. アクチニドの水溶液化学：大石研究室での活動を始めてしばらくした頃、米国から帰国された東邦夫先生から放射性廃棄物地層処分の安全性評価に関わる実験的研究のお誘いを受けた。安全性評価にあたっては、特に長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素（TRU）等の地球環境中での挙動を理解し、予測することが不可欠とのことであり、アメリカウムとネプツニウムの岩石試料への吸着実験を始めた。この実験で、トレーサー濃度のアメリカウムの場合は疑似コロイドが生成することを確認したことから、これらの元素の挙動を解明するためには、吸着実験ばかりではなく加水分解反応や錯生成反応についても実験を行う必要があるということになり、酸化還元電位、pH、ガス雰囲気などについて良く制御された実験システムを用いて一連の溶液化学的な研究を行うことになった。

アクチニドの加水分解反応や錯生成反応に関しては、報告された熱力学データの一致は必ずしも良くなく、場合によっては同様な条件下の実験データでありながら互いに異なる化学種の生成を報告していることもあった。このため、熱力学データの精度向上を目的として、良く制御された実験システムを用いてウラン、ネプツニウム、プルトニウムなどの測定を進め、その結果、新たな化学種を見出してその安定度定数を決定するなどの成果を得た。また4価のアクチニドについては、加水分解定数の値に系統性がみられることや多核の加水分解種が生成することも報告されていたので、これらの加水分解種の構造を考慮したモデルを提案して解析した。その結果、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムなどのアクチニドの場合は、通常の静電相互作用に加えて、混成軌道の形成などのf電子特有の相互作用が働くとみられること、その相互作用を有効電荷として考慮したモデルを用いて未知の加水分解定数を予測できることなどが明らかになった。

一方、岩石に対する放射性核種の吸着挙動については既に多くの分配係数 K_d の値が報告されていたが、その値は水溶液のpHやイオン強度などの諸条件に大きく依存するため、未知の条件における吸着挙動の予測を精度よく行うことは困難であり、諸条件に依存しない熱力学的な平衡定数を得る必要があった。そこで、岩石表面で形成される電気二重層の存在を考慮したモデルの適用性を検討するため、TRUを含むいくつかの吸着質と代表的な吸着媒として石英や花崗岩などを用いて吸着実験を実施することとした。測定結果をモデルで解析し、その適用性を確認するとともに、得られた熱力学的な平衡定数について系統的な観点からの検討を加えた結果、類似の金属イオンについてもその吸着挙動を予測できることが明らかとなった。

一連の研究に際しては、国内の大学や研究機関、欧米諸国の研究者グループと情報交換、交流を行った。特に国内では動力炉・核燃料開発事業団（現在、原子力研究開発機構）の嘱託を務め、熱力学データベースの整備に関わった。また国外ではドイツの研究者らとアクチニドの加水分解定数のモデルなどについて議論を重ねた。これらの研究は現在、工学研究科原子核工学専攻で継続され、地下水中のフミン物質による錯生成反応なども検討されている。

5. トリチウムと照射欠陥：核反応で生成したトリチウムの回収に関する研究は、もとはと言えば、上記の溶融塩炉で生成するトリチウムを対象として始めたものであるが、原子核工学教室の一員となり、また原子力学会等での報告や講演を聴講するうちに、核融合炉の燃料であるトリチウムの増殖・回収プロセスに興味を持ち始めた。核融合炉の燃料であるトリチウムの増殖を担うのはブランケット材であり、そのブランケット材については固体や液体を含めて多くの候補材が既に提案されているが、トリチウムの回収性能については不明の部分が多く、課題となっていた。トリチウムが核反応で生成するホットアトムであること、その回収には水を用いることができないので必然的に高温化学分離プロセスになることも興味を持った理由であった。

実験は、原子炉実験所の共同利用研究として、種々のブランケット候補材中に生成するトリチウムの化学形を測定することから始めた。原子炉中性子による実験の結果が出始めたころ、当時の日米科学技術協力事業の一環として米国リバモア研究所の回転ターゲット型核融合中性子源（RTNS-II）を利用する機会にも恵まれた。実験の結果として、固体ブランケット材中に生成するトリチウムの化学形は、水溶液中で生成する核分裂生成物の場合と同様に、それぞれの化学形のブランケット材中での安定性のみを反映したものとなることなどを確認した。以降、KURや立教大学の研究炉を利用し、液体ブランケットについては、液体リチウムやリチウム溶融塩からのトリチウムの回収に関わる基礎データとして、中性子照射した試料を用いてトリチウムの回収速度や拡散係数などの測定を進めた。また固体ブランケットについては、トリチウムの回収実験を行うとともに、特に材料中に生成する照射欠陥の効果に着目して、トリチウムの回収速度への影響を検討した。

照射効果の解明、特に実用の核融合炉ブランケット条件下でのトリチウムの回収に関わる照射効果の解明にあたっては、照射欠陥の動的な測定が不可欠と考え、その方法として、イオンビーム照射下のin-situ発光測定法を採用した。実験には、放射実験室のバンデグラフ型イオン加速器で加速したヘリウムイオンのビームを利用した。また生成された照射欠陥の量を確認するため、KURで照射された試料のESR測定を行った。珪酸リチウムなどのブランケット候補材や、代表的なセラミック材料としてのシリカおよびアルミナについて測定を行い、

その結果、得られたデータからブランケット条件下の照射欠陥の生成と反応について、そのメカニズムを明らかにし、反応速度パラメータなどを求めた。これらの材料中に生成された照射欠陥は、実用のブランケット温度で他の照射欠陥と反応して消滅する場合もあるが、生成と反応のバランスで一定量蓄積する。他の物性値への影響もあり得るので、実用条件下での照射効果について有用な示唆を得た。

これらの研究については、文部省科研費核融合特別研究等の補助を受けて行い、国内では多くの大学や研究機関の研究者との情報交換を行った。国外でも活発に研究が行われており、特に米国の研究者とは、国際会議だけではなく定期的に開催された日米のワークショップで、固体ブランケット中の照射効果等について議論を重ねた。国際熱核融合炉 ITER の計画が進んでおり、将来的にはブランケットの性能に関する実験も行われる予定である。

6. 感じたことなど：行ってきた研究は、総じて原子力システムの燃料サイクルと放射性廃棄物管理に関わるものであり、その基礎基盤研究の一部と言ったところである。ホットアトムや照射欠陥など、放射性物質に特有の現象もあったが、その処理や処分となると、結局は熱力学的平衡論や速度論の話に帰着した。放射性物質の性質と振る舞いについて、小規模ながらも実験を重ね、断片的なデータを集めてジグソーパズルを解くような気分であった。ピースの欠けた部分はモデルで補ったが、描いた像はまだ部分的である。今後の研究に期待している。

次世代原子炉や核融合炉など、いくつかの分野で国際協力が行われているが、なかでも放射性廃棄物については、各国共通の課題でもあることから、他の原子力技術とは異なり、特に積極的に情報交換や共同研究が行われている。このような活動を通じて国際的な枠組みのもとにコンセンサスを得ることは、それぞれの国でのコンセンサスを確立することにも大いに役立つと考えられるが、我が国の参加する活動については、これまでのところ、どちらかと言えば、情報の入手や先行プログラムの学習に止まっている面がある。エネルギーセキュリティを謳う我が国としては、長期の視点をもって積極的に参加し、例えば共通のデータベースや国際的な標準を整備していくことなどにもっと主導的に貢献していく必要がある。ただし、そのためには、先行の国々がそうであるように、それぞれの国において、その基盤となる基礎研究について十分な蓄積のあることが前提であり、大学における基礎研究についても着実に進めていくことが望まれる。

研究とともに教育に携わってきたので、大学における原子力関係の教育研究の課題を実感してきた。我が国における今日の原子力平和利用、特に原子力

発電の発展について、大学における教育研究が果たしてきた役割は決して小さくないが、原子力利用が定着するにつれて人材面でのニーズも変化し、個々の大学においては新たな対応がみられた。大学院の重点化、国立大学の法人化が行われ、その際、他分野との融合も積極的に進められたが、これは広義の原子力の視点から多様な可能性を追究するものであり、間口を広くして優秀な人材を求めるものとされた。その一方で発電を中心とした狭義の原子力工学教育に関する懸念も生じ、一部の大学に新たな原子力関連専攻が設置されるなど、その対策が講じられたが、この状況の中、広義と狭義のいずれにおいても必要とされる教育研究設備を如何に維持し、充実を図るかということが大きな課題であった。福島第一原子力発電所の事故以降、状況はますます深刻になっているが、世界的にはこれから原子力の利用を始める国もある。我が国においても人材は不可欠であり、原子炉実験所としては、個々の大学では維持の困難な原子炉施設や関連実験施設、そして豊富な実績と経験を有する立場から、全国大学の研究者や大学院生らの期待に応えていく必要がある。

7. 終わりに：学生時代の原子エネルギー研究所に始まり、工学部、原子炉実験所、工学研究科、そして再び原子炉実験所へと異動してきた。研究面では、学生時代から原子炉実験所の共同利用研究に参加してきたが、原子炉実験所への1回目の異動の際には、平成7年の改組に続いて行われたホットラボ関係の設備整備と原子炉実験所の将来計画の立案作業に関わった。工学研究科への異動後、その将来計画の一部として、イノベーションリサーチラボラトリ棟が完成し、FFAG 加速器が導入された。

前所長の代谷誠治先生からのバトンを受け、原子炉実験所への2回目の異動となつてからの記憶は鮮明である。低濃縮ウラン燃料の搬入と KUR の運転再開、福島第一原子力発電所の事故とその後の諸活動、そして廃棄物処理棟の耐震改修工事やライフライン再生工事等々であり、この間、原子炉実験所の創設50周年を迎えたことは幸いであった。第2期中期目標・中期計画期間の開始とともに始まった共同利用・共同研究拠点としての活動についてはなかなか厳しい評価を受けたが、日本学術会議の学術の大型施設計画・大規模研究計画マスタープランに採択された研究計画は進行中である。ミッションの再定義を終え、第3期に向けては、大学もその機能を強化しようとしている。従来以上の活動が学内外から期待される状況であるが、原子炉実験所の皆様方には今後とも力強く、期待される役割を果たして行かれるよう、祈念している。

多くの皆様にお世話になりました。本当にありがとうございました。

第 49 回京都大学原子炉実験所学術講演会プログラム

開催日：平成 27 年 1 月 28 日(水) 9:40 ～1 月 29 日(木) 16:00

講演会場：京都大学原子炉実験所 事務棟会議室

ポスター会場：同 図書棟会議室

1 月 28 日(水) 9:40～17:30

開会の挨拶 (9:40～9:50) 所長 森山裕丈

プロジェクト研究成果講演

PJ1) 9:50～10:30 座長 川端祐司

B2 実験孔を利用したユニークな中性子照射実験の創出
原子力基礎工学研究部門 (同位体製造管理工学研究分野)
高宮幸一

トピックス講演

T1) 10:30～11:10 座長 中島 健

長寿命核廃棄物の中性子捕獲反応断面積に関する実験的研究
原子力基礎工学研究部門 (研究炉安全管理工学研究分野)
堀 順一

プロジェクト研究成果講演

PJ2) 11:10～11:50 座長 木野内忠稔

蛋白質分子内のプロトン・プロトン化の直接観察
粒子線基礎物性研究部門 (中性子物質科学研究分野)
森本幸生

————— (休 憩) 11:50～13:00 —————

トピックス講演

T2) 13:00～13:40 座長 鈴木 実

再発悪性脳腫瘍に対するほう素中性子捕捉療法の臨床研究
大阪医科大学附属病院がんセンター
宮武伸一

プロジェクト研究成果講演

PJ3) 13:40～14:20 座長 小野公二

局所腫瘍制御と転移抑制を同時に目指す治療法開発のためのがん微小環境解析とその応用
放射線生命科学研究部門（粒子線生物学研究分野）

増永慎一郎

————— (休 憩) 14:20～14:30 —————

特別講演

S1) 14:30～15:30 座長 増永慎一郎

原子力・BNCT・・・そして ——理学・工学・・・人間学——
放射線生命科学研究部門（放射線医学物理研究分野）

古林 徹

————— (休 憩) 15:30～15:40 —————

一般講演（ポスター発表）

(15:40～17:30)

P1) 集光型中性子共鳴スピネコー装置と集光ミラー開発の現状

○日野正裕(京大原子炉)、小田達郎(京大院工)、吉永尚生、金山雅哉、杉山正明、川端祐司
(京大原子炉)、遠藤仁、山田悟史(KEK)、武田晋、古坂道弘(北大)、細島拓也、森田晋也、
郭江、加藤純一、山形豊(理研)、瀬戸秀紀(KEK)

P2) 中性子共鳴スピネコー分光器のための光学系の数値シミュレーション

○小田達郎(京大院工)、日野正裕、川端祐司(京大原子炉)

P3) 中性子光学素子製作用 CNC 制御加工装置

○吉永尚生、金山雅哉(京大原子炉)、細島拓也、山形豊、森田晋也(理研)、日野正裕
(京大原子炉)

P4) X線ラジオグラフィによる水平管群を横切る気液二相流の流路内ボイド率分布計測

○三上昂太、馬場実咲、村川英樹、杉本勝美、竹中信幸(神戸大院)、伊藤大介、齊藤泰司
(京大原子炉)

P5) LC-MSを用いた皮膚蛋白質中におけるアスパラギン酸(Asp)残基の異性体分析

○鈴木結(京大院理)、坂上弘明(国際医療福祉大)、藤井紀子(京大原子炉)

P6) アスパラギン酸残基の異性化が引き起こす水晶体タンパク質凝集

○高田匠、藤井紀子(京大原子炉)

P7) ストロンチウム及びカルシウムの化学交換法における同位体分別研究

○裕隆太(大産大)、佐久間洋一(東工大原子炉)、伊藤彩(大産大)、藤井俊行、福谷哲、
芝原雄司(京大原子炉)

P8) シェール岩石中のヨウ素濃縮機構の解析によるスイートスポット探査手法の確立

○関本俊(京大原子炉)

- P9) γ 線照射反応場での生成反応種制御による純銅ナノ粒子の合成
○堀達朗、岩瀬彰宏（大阪府大工）、阪本雅昭（京大炉）、堀史説（大阪府大工）
- P10) 中性子照射したタンゲステンにおける照射欠陥分布と水素同位体滞留挙動に関する研究
○藤田啓恵（静大理）、佐藤美咲、湯山健太、Xiao-Chun Li（静大院理）、波多野 雄治（富山大水素研）、外山健（東北大金研）、太田雅之、落合謙太郎（JAEA）、近田 拓未、大矢 恭久（静大院理）
- P11) 重金属吸着に伴う界面活性剤のナノ構造変化の KUR-SANS を用いた観測と解析
○原 一広（九大院工）、宮崎智博（九大院工）、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（九大院工）
- P12) メカニカルアロイング法で作製した Li-Ge-P-S 系のイオン伝導空間解析
○笠井拓矢（京大工）、小野寺陽平、森一広、福永俊晴（京大原子炉）
- P13) 中性子/X線回折による Na-P-S 系超イオン伝導体の構造研究
○小野寺 陽平（京大原子炉）、中島広志（京大院工）、森一広、福永俊晴（京大原子炉）
- P14) 結晶解析のためのタンパク質の重水素化
○喜田昭子、森本幸生（京大原子炉）
- P15) 極低温下での陽子照射による銅の電気抵抗変化測定のための装置開発
○岩元洋介（JAEA）、義家敏正（京大原子炉）、吉田誠、中本建志（KEK）、阪本雅昭、栗山靖敏、上杉智教、石禎浩、徐虬、八島浩（京大原子炉）、高橋史明（JAEA）、森義治（京大原子炉）、荻津透（KEK）
- P16) 液体鉛ビスマスの单相および気液二相流れの乱流計測
○有吉玄（京大院）、伊藤大介、齊藤泰司（京大原子炉）、三島嘉一郎（INSS）
- P17) 強制対流サブクール沸騰におよぼす伝熱面濡れ性の影響
○加藤真裕（京大院）、伊藤大介、齊藤泰司（京大原子炉）
- P18) 牛肝臓カタラーゼの重水調製結晶による構造解析
○上村拓也（京大院理）、喜田昭子、森本幸生（京大原子炉）
- P19) U-Zr 系燃料デブリから実海水への核種溶出挙動
○佐々木隆之、竹野佑（京大院工）、桐島陽、佐藤修彰（東北大多元研）
- P20) $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 系超イオン伝導ガラスの構造と電気伝導特性
○古田幸三（京大工）、森一広、小野寺陽平、福永俊晴（京大原子炉）
- P21) $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン伝導経路評価
○延壽寺啓悟（京大工）、森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴（京大原子炉）
- P22) 4価金属水酸化物および酸化物溶解度における温度影響
○小林大志、佐々木隆之（京大院工）、上原章寛、藤井俊行、山名元、森山裕丈（京大原子炉）
- P23) 中性子共鳴濃度分析法における中性子輸送系の開発
○北谷文人、小泉光生、土屋晴文、高峰潤、瀬谷道夫、呉田昌俊、原田秀郎（JAEA）堀順一、佐野忠史（京大原子炉）
- P24) ^{235}U 熱中性子核分裂における即発ガンマ線スペクトルの測定
○牧井宏之、西尾勝久、西中一朗、廣瀬健太郎、Riccardo Orlandi、James Smallcombe、Romain Leguillon（JAEA）、関本俊、高宮幸一、大槻勤（京大原子炉）

- P25) 新型の固体トリチウム増殖材からのトリチウムの放出挙動
 ○宗像健三、中村彩乃、和田孝平 (秋田大)、竹石敏治 (九大)、藤井俊行、上原章寛、山名元 (京大原子炉)、Regina Knitter (KIT)
- P26) ラット水晶体タンパク質に対する γ 線照射の影響
 ○金仁求 (京大院理)、齊藤毅 (京大原子炉)、金本尚志 (広島大)、藤井紀子 (京大原子炉)
- P27) 環境試料中の放射性核種分析への同位体比分析法の適用性の検討
 ○芝原雄司、窪田卓見、藤井俊行、福谷哲、高宮幸一、山名元 (京大原子炉)、柴田知之、芳川雅子 (京大地熱)
- P28) KUCA と FFAG 加速器を組合せた加速器駆動システムにおける遅発中性子実効割合の検討
 ○山中正朗 (京大エネ科)、三澤毅、卞哲浩、八木貴宏 (京大原子炉)
- P29) 土壌から植物へのセシウムの移行に土壌中の微生物が及ぼす影響
 ○服部友紀 (京大農)、木野内忠稔、福谷哲、高橋知之、藤原慶子、高橋千太郎 (京大原子炉)
- P30) 中性子捕捉反応を利用した植物におけるホウ素の動態について
 ○木野内忠稔、田中浩基、小野公二 (京大原子炉)、小林優 (京大院農)
- P31) 水耕栽培における Te と Cs の植物への移行と pH の影響
 ○藤原慶子、高橋知之、木野内忠稔、福谷哲 (京大原子炉)、服部友紀 (京大農)、高橋千太郎 (京大原子炉)
- P32) 血液中の D-アミノ酸含有ペプチド探索
 ○ハソンミン、藤井紀子 (京大原子炉)
- P33) B-3 小型多目的中性子回折計の建設状況
 ○森一広、吉野泰史、川端祐司、福永俊晴 (京大原子炉)、佐藤節夫、平賀晴弘 (KEK)、山口泰男 (東北大金研)、岩瀬謙二 (茨城大工)、延壽寺啓悟、古田幸三、村田峻、高橋佑理子 (京大院工)
- P34) 放射性エアロゾル製造装置の開発
 ○田中徹 (京大院工)、高宮幸一 (京大原子炉)、糸洲慧視 (京大工)、新田真之介 (京大院工)、関本俊、沖雄一、大槻勤 (京大原子炉)
- P35) 溶媒抽出を用いたマクロ量 Mo からの ^{99m}Tc の分離
 ○林良彦、高橋成人、中井浩二、笠松良崇 (阪大院理)、池田隼人、堀次元気、渡部直史、金井泰和、畑澤順 (阪大院医)、高宮幸一 (京大原子炉)、篠原厚 (阪大院理)
- P36) 加速器質量分析を用いた陽子誘起核反応における Be-10, Al-26 の生成断面積の測定
 ○奥村慎太郎 (京大工)、関本俊、八島浩 (京大原子炉)、松四雄騎 (京大防災研)、松崎浩之 (東大タンデム加速器)、松村宏、豊田晃弘 (KEK)、大石晃嗣 (清水建設)、松田規宏 (JAEA)、春日井好己、坂本幸夫 (アトックス)、中島宏 (JAEA)、D. Boehnlein、R. Coleman、G. Lauten、A. Leveling、N. Mokhov、E. Ramberg、A. Soha、K. Vaziri (フェルミラボ)、二宮和彦 (阪大院理)、嶋達志 (阪大核物理研究センター)、高橋成人 (阪大院理)、篠原厚 (阪大院理)、M. W. Caffee・Purdue 大、西泉邦彦 (カリフォルニア大学バークレー校)、柴田誠一 (理研)、大槻勤 (京大原子炉)
- P37) 中性子反射率法によるトライボロジー現象理解のための展開
 ○平山朋子 (同大理工、JST さきがけ)、秋元翔太 (同大院理)、藤森慎 (同大理工)、山下直輝 (同大院理)、松岡敬 (同大理工)、日野正裕 (京大原子炉)

1月29日(木) 9:30~16:00

トピックス講演

T3) 9:30~10:10 座長 高橋知之

関東地方に降下した福島第一原発由来の¹³⁷Csの移行挙動異性体分析に関する研究
原子力基礎工学研究部門（放射能環境動態工学研究分野）
窪田卓見

プロジェクト研究成果講演

PJ4) 10:10~10:50 座長 高橋千太郎

加速器施設の高線量場における放射性核種の挙動に関する研究
原子力基礎工学研究部門（同位体製造管理工学研究分野）
沖 雄一

トピックス講演

T4) 10:50~11:30 座長 齊藤泰司

気液二相流用高精度4 センサ・プローブ計測法の開発
原子力基礎工学研究部門（極限熱輸送工学研究分野）
沈 秀中

プロジェクト研究成果講演

PJ5) 11:30~12:10 座長 日野正裕

中小型中性子源を用いた散乱分光法システムの開発
粒子線基礎物性研究部門（粒子線物性学研究分野）
杉山正明

（休 憩）12:10~13:20

新人講演

N1) 13:20~14:00 座長 森 一広

中性子スピンエコー法によるタンパク質のドメイン運動の観察
粒子線基礎物性研究部門（粒子線物性学研究分野）
井上倫太郎

プロジェクト研究成果講演

PJ6) 14:00~14:40 座長 藤井紀子

硼素中性子捕獲反応（BNCR）誘発粒子線の特性利用の新展
原子力基礎工学研究部門（放射線安全管理工学研究分）
木梨友子

————— (休 憩) 14:40～14:50 —————

特別講演

S2) 14:50～15:50 座長 山名 元

放射性物質の性質と振る舞いについて

原子力基礎工学研究部門 (量子リサイクル工学研究分野)

森山裕丈

閉会の挨拶 (15:50～16:00) 副所長 福永俊晴