研究発表要旨

1 日目

9 月 25 日（金）

1A01-1A18　A 会場

1B01-1B18　B 会場

1A01 福島第一原発事故で放出した放射性粒子の発生源による違い

(筑波大数理[1]、気象研[2]、東京理科大[3])○佐藤志彦[1]、足立光司[2]、小野貴大[3]、飯澤勇信[3]、阿部善也[3]、中井泉[3]、五十嵐康人[2]、笹公和[1]、末木啓介[1]

【緒言】 過去の原発事故や核実験により、福島事故以前から様々な放射性粒子が観測されてきた。そして福島第一原発事故でも Cs 粒子と呼ばれる放射性粒子の一種が、事故初期の 3 月 15 日に茨城県つくば市で採取した大気浮遊塵から見つかり、その後の調査で 3 月 12 日の 1 号機水素爆発時に汚染した地域からも類似した粒子が報告された。しかしながら発生源の異なる放射性粒子の性状の違いを検討した研究はない。本研究ではすでに発生源であることが確認されている 1、2 号機それぞれに由来する汚染土壌から放射性粒子の分離と分析を行い、両者の比較を行った。

【試料と分析】 本研究では 2013 年 6 月に帰還困難区域で採取した土壌を用いた。これらの試料は昨年の本大会で $^{110m}Ag/^{137}Cs$ 比を用いた汚染イベントの分離で使用した土壌であり、放射性物質の放出源が試料ごとに特定されている。この土壌からオートラジオグラフィおよび GM サーベイメータを用い、放射性粒子を分離した。粒子のガンマ線スペクトル測定、SEM-EDS を用いた観察、および元素組成の評価を行った。さらに一部の粒子を SPring-8 BL37XU へと持ち込み、詳細な化学組成および化学状態を分析した。なお粒子の発生源は $^{134}Cs/^{137}Cs$ 比を利用し再度検証した。

【結果と考察】 1、2 号機それぞれに由来する汚染土壌から放射性粒子を 4 粒子ずつ分離した。代表的な粒子を図 1 にそれぞれ示した。粒子の形状はこれまでに報告されていた球体の他に、複数の球体が結合した粒子や、断面を有する粒子も見つかった。γ 線測定ですべての粒子から ^{134}Cs と ^{137}Cs が検出されたが、他のγ線核種は確認できなかった。また EDS で 1 号機粒子の Cs は検出限界以下だった。1 号機粒子は比放射能が 2 号機由来の粒子に比べ 2 桁近く小さく、これは粒子の大きさに対し含有する Cs が少ないためと考えられる。また 1 号機由来の粒子からは著量の Ba が検出された。しかし Ba と Cs をマッピングで確認すると分布は不一致で、Ba は Cs の壊変由来でないと考えられる。この他にもこれまで Cs と共存が考えられてきた Fe や Zn が明瞭なピークとして検出されない粒子もあった。一方、1、2 号機に共通する元素として、Si および Ca が確認され、特に Si は粒子全体にくまなく存在していた。Cs 粒子と呼ばれる福島型放射性粒子において Si は重要な主成分の 1 つと考えられる。

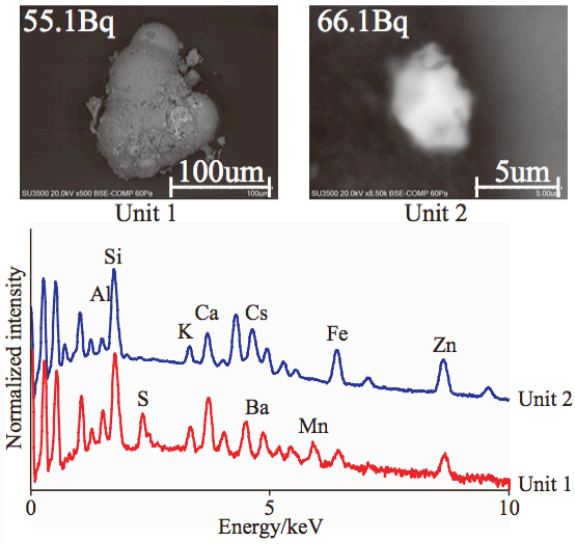

図 1 取り出した 1,2 号機それぞれに由来する放射性粒子と EDS スペクトル.

Differences by the source reactor of the radioactive particles emitted from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident

SATOU, Y., ADACHI, K., ONO, T., IIZAWA, Y., ABE, Y., NAKAI, I., IGARASHI, Y., SASA, K., SUEKI, K.

1A02 土壌試料中に含まれるプルトニウム及びアメリシウムの迅速分離法の開発

(金沢大院自然[1]、金沢大学際セ[2]、金沢大理工[3])
○鈴木開登[1]，上杉正樹[2]，山守航平[3]，横山明彦[3]

１．はじめに

Pu 及び Am は核爆発や原子炉中の核燃料において生成し、福島第一原子力発電所事故においてもわずかではあるが、環境中に漏れ出したことが判明している。一般に、土壌試料中に存在する放射性物質の定量は、1)試料の濃縮及び分解、2)精製分離、3)測定試料の調製、4)測定、といった工程を経て行われるが、こと微量の Pu や Am の逐次分析においては、精製分離を繰り返し、共存する妨害物質を除去する必要がある。このため手間と時間がかかり、早くても分析には 2 週間を要する。我々は土壌試料中の Pu 及び Am の定量分析の迅速化を目的とし、各分析工程に存在する課題を順次、改善してきた。本研究では土壌試料の溶解方法について硝酸アンモニウム融解法を検討するとともに Am の精製分離に固層抽出法による迅速化を検討した。次いで福島県の土壌試料に適用したのでその結果を報告する。

２．実験

① 土壌試料の溶解法：土壌試料を迅速に溶解する方法として、硝酸アンモニウム融溶解法を試みた。^{243}Am, ^{242}Pu を収率トレーサーとし、試料に含まれる Pu と Am を文部科学省の方法及び硝酸アンモニウム融解法により分解･定量して、定量結果を比較した。
② 固層抽出法の適用：DGA に Am は強い吸着性を示すので DGA レジンカラムを利用し､Pu を除いた試料溶液から 1 昼夜かかっていた Am 精製分離法の迅速化を検討した。このとき、収率トレーサーとして用いる ^{243}Am（E_α：5.28MeV）の α 線エネルギーは、自然核種の ^{210}Po（E_α：5.30MeV）と重なり、α 線スペクトロメトリーでは分離できない。そこで Po と精製分離する必要があるため、DGA レジンに対する Po の抽出挙動を調べた。また Po の除去には DDTC キレート抽出法の適用を検討した。

３．結果

①土壌試料の溶解法：硝酸アンモニウム法による Pu の土壌からの溶出率は公定法(8M 硝酸浸出)と比較しても大きな違いは見られず、廃液量の削減と加熱時間の短縮に成功した。
②固層抽出法の適用：DGA レジンカラムによる Am 迅速分離では、DGA レジンに Po と U も Am と同様に吸着し、希硝酸により同時に溶離されることが分かった。このため､分離操作の時間は約 30 時間から 2 時間程度に短縮できた。ただし、DDTC 溶媒抽出などにより Po と U を Am から分離する工程（30 分）を加える必要があった。

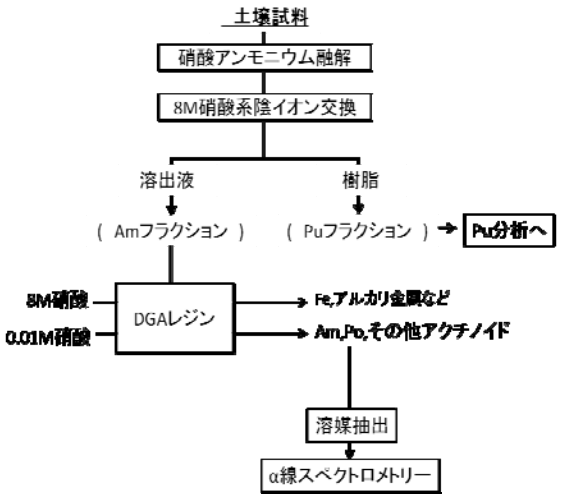

図 1.固相抽出による Am の分離工程

Development of rapid separation method of plutonium and americium contained in the soil sample

SUZUKI, K., UESUGI, M., YAMAMORI,K.,YOKOYAMA,A.,

1A03 溶融塩処理法用いた粘土鉱物からのセシウム脱離とその構造解析

(原子力機構・量子ビーム [1]、東大・理 [2])○本田充紀 [1]、下山巖 [1]、小暮敏博 [2]、岡本芳浩 [1]、鈴木伸一 [1]、矢板毅 [1]、

【緒言】福島第一原子力発電所事故で大量に飛散した放射性セシウムによる周辺の土壌汚染は、発生から 4 年半が経ったが、除染後の廃棄土壌処理の問題など、幾つかの課題が残っている。熱処理は効果的な土壌からのセシウム除去法の一つであるが、セシウムの完全な脱離には 1300℃という高温が必要とされる。より低温で脱離が実現されれば、低コストでセシウム除去後の土壌がリサイクル可能となり、汚染土壌の減容化が大きく推進すると考えられる。そこで本研究ではセシウムの低温脱離プロセスとその廃材リサイクルの可能性についての探索を目指し、溶融塩（NaCl・$CaCl_2$ 混合塩）を用いた低圧昇華法による粘土鉱物からのセシウム脱離とその機構解析を行った。

【実験】セシウムを飽和させた風化黒雲母に対して、NaCl・$CaCl_2$ 混合(混合比 1:1)塩を重量比 1:1 で混合し、低圧環境下（14Pa) において、400、500、600、700℃の温度で 2 時間保持した後、蒸留水で超音波処理を行い、その後遠心分離処理を行った。上澄みを除去してから沈殿物を乾燥させた後、X 線蛍光分析(XRF)による試料組成の変化、X 線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)下での EDS 組成分析と制限視野電子回折（SAED）により結晶相の同定を行った。

【結果】低圧昇華法による風化黒雲母からのセシウムの除去率は、塩無しの場合には 700℃加熱で約 30%だったのに対し、混合塩を添加して加熱すると、同じ温度圧力条件で 100%を達成した。各加熱温度での試料からの XRD の結果を右下図に示す。塩無し（右）では各加熱温度において構造に変化が生じなかったのに対して、混合塩を添加した場合（左）では、500℃、600℃、700℃それぞれにおいて新しいピークが生じることが分かった(図(左)矢印部分)。この新しい結晶相の同定の為 TEM 内で EDS および SAED を使って調べた結果、昇温とともに方解石（$CaCO_3$）、赤鉄鉱（Fe_2O_3）、普通輝石（(Ca, Mg, Fe, Al）(Si, Al)O_3）、ワダライト((Ca, Mg)$_6$(Al, Fe^{3+})$_4$((Si, Al)O_4)$_3$$O_4$$Cl_3$)が形成されていくことが明らかとなった。特に 700℃においては風化黒雲母のピークは完全に消滅し、代わって普通輝石とワダライトが出現した。また XRD パターンの Rietveld 解析の結果、オージャイトの存在比が最も多いと考えられた。これらの結果より、溶融塩からの Ca の供給によって風化黒雲母がより安定な普通輝石とワダライトに転移し、風化黒雲母の構造内に保持されていたセシウムは普通輝石等に取り込まれないため、減圧下の雰囲気中に放出されるという機構が考えられた。

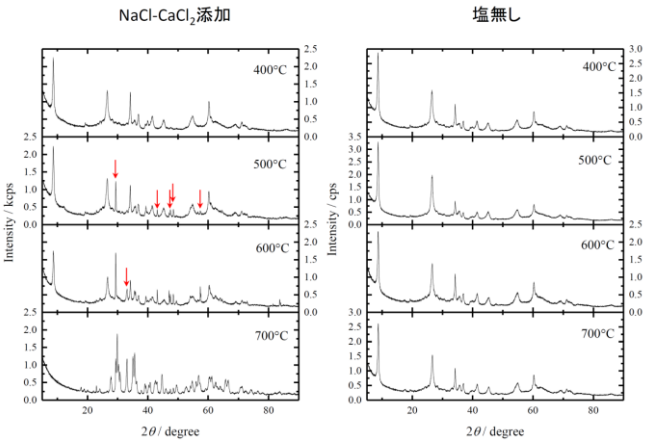

図 溶融塩処理によるセシウム脱離試料の XRD 分析結果(左)NaCl-$CaCl_2$ 添加(右)塩無し

A Cesium detachment from the clay minerals using molten salt treatment and structure analysis
HONDA, M., SHIMOYAMA, I., KOGURE, T., OKAMOTO, Y., SUZUKI, S., YAITA, T.

1A04 汚染粗飼料の給与による肉用牛の血中、および筋肉中の放射性セシウム濃度の推移

(東北大加齢研[1]、宮城畜試[2]、東北大院理[3]、仙台家保[4]、東北大高教機構[5])○鈴木正敏[1]、鈴木秀彦[2]、石黒裕敏[2]、木野康志[3]、漆原佑介[1]、渡邉智[2]、齊藤陽介[2]、小堤知行[2]、曽地雄一郎[4]、西清志[4]、安彦亮[1]、鷲尾亮太[1]、桑原義和[1]、沼辺孝[2]、関根勉[5]、福本学[1]

東京電力福島第一原子力発電所(福島原発)事故後に放出された放射性物質の中で、長半減期核種の放射性セシウムによる生物影響解明が課題になっている。そのため、体内の放射性セシウム量をモニタリングするシステムの開発は極めて重要であり、非侵襲的な方法が長期モニタリングに適している。我々の研究グループではこれまでに、旧警戒区域で安楽殺されたウシの血液と、筋肉や臓器に含まれる放射性セシウム濃度に臓器依存的な相関があることを見いだしてきた。この結果は、体表面からの生体測定で筋肉内放射性セシウム濃度の推定が可能になると、血液や各臓器の放射性セシウム濃度を非侵襲的に推定できることを示唆している。本研究では、低濃度放射性セシウムを含む汚染粗飼料を給与した肉用牛をモデルとし、生体測定から得られる筋肉中の放射性セシウム計数率と血中放射能濃度の相関を調べた。給与試験では、血中放射能濃度が検出限界以下であった肉用牛に対して汚染粗飼料を約 60 日給与し、その後、放射性セシウムを含まない清浄飼料へと切り替えた。給与期間中はゲルマニウム半導体検出器による血中濃度測定(Bq/kg)と 3 インチ NaI 検出器による生体測定(cps)を行った。生体測定は頸部(ネック)と腰部(ランイチ)を対象とした。血中放射能濃度の上昇期、定常期、下降期の各時期に解剖を行い、それぞれの筋肉に含まれる放射性セシウム濃度をゲルマニウム検出器で測定した。

各解剖時期に採材した筋肉中の放射性セシウム濃度に対して、と畜直近の生体測定計数率は正の相関を示した。この結果より生体測定値から筋肉中放射性セシウム濃度の推定を行い、血中放射能濃度との相関を調べた。血中放射性セシウム濃度に対して、汚染粗飼料給与期間中の筋肉内放射性セシウム濃度はネックで 11.5±2.3 倍、ランイチで 14.3±3.3 倍高く、筋肉/血液内の放射性セシウム濃度比はほぼ一定で推移した。ところが、清浄飼料へ切り替えた後の筋肉/血液比は経日的に増加した。この結果は、血液では放射性セシウムが速やかに移行あるいは排出されるが、筋肉では特に排出速度が血液に比べて遅い事を示唆している。このような放射性セシウム動態の変化に年齢依存性は確認されなかった。次に、清浄飼料切り換え後の放射性セシウム濃度の減少速度から、血液、及び筋肉中放射性セシウムの生物学的半減期を算出した。血液中の生物学的半減期は約 2 週間で、年齢依存性はなかった。筋肉中の生物学的半減期は仔牛のネック、あるいはランイチで 23.7 日、あるいは 17.9 日となったが、廃用牛ではそれぞれ 30.9 日と 37.4 日であった。放射性セシウムの生物学的半減期は、血液内よりも筋肉内の方が長く、かつ、同一筋肉部位においては年齢に依存して長期化することが確認された。本研究では、生体測定から血中放射能濃度の推定に影響を及ぼす複数の因子を明らかにした。

Dynamism of radioactive cesium in blood and muscle of cattle fed with radioactive contaminated silage. SUZUKI, M., SUZUKI, H., ISHIGURO, H., KINO, Y., URUSHIHARA, Y., WATANABE, S., SAITO, Y., KOZUTSUMI, T., SOCHI, Y., NISHI, K., ABIKO, R., WASHIO, R., KUWAHARA, Y., NUMABE, T., SEKINE, T., FUKUMOTO, M.

1A05 福島原発事故後の魚類におけるストロンチウム-90

(水研セ中央水研[1]、水研セ東北水研[2])○三木志津帆[1]、藤本賢[1]、森田貴己[1]、重信裕弥[1]、高木香織[1]、小埜恒夫[1]、渡邊朝生[2]、杉崎宏哉[1]

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所の事故により、多量の放射性核種が大気中に放出され、その多くは海洋に流入したと予測された。また 2011 年 4 月には、福島原発から高濃度の放射性物質を含む汚染水が海洋へ漏洩した。福島原発事故に伴う放射性物質の大気拡散において放出が懸念されていなかったストロンチウム-90 は、漏洩した汚染水に高濃度で含まれていたことが報告された。汚染水の流出直後は、海水中のストロンチウム-90 濃度が福島原発港湾付近で一時的に高まったが、海水内で拡散して不検出となった。このように福島原発から高濃度のストロンチウム-90 が海洋へ流出したため、海産魚類におけるストロンチウム-90 は事故前と同程度であるにも関わらず、魚類におけるストロンチウム-90 による汚染は懸念され続けている。よって本研究では、福島原発事故後の海産魚類におけるストロンチウム-90 濃度を報告し、魚類におけるストロンチウム-90 による汚染の有無を明らかにする。

【実験】 福島原発事故以降に東日本沿岸域で採取されたスケトウダラ *Theragra chalcogramm*、ヒラメ *Paralichthys olivaceus*、シロメバル *Sebastes cheni* 等の種々の魚類を入手した。内蔵を取り除いた魚類試料は、105°C で 2 日間乾燥し、280～420°C で温度を上昇させながら炭化した。その後は 450～500°C の高温下で 2 日間かけて灰化した。一部の試料は内蔵を除去せずに魚体丸ごと灰化した。灰化した試料はすり鉢で均一化後、ゲルマニウム半導体検出器においてセシウム-137 を測定した。試料を高温・高圧化で硝酸に溶解し、文部科学省の放射性ストロンチウム分析法に従って魚類灰試料におけるストロンチウム-90 濃度を求めた。

【結果】 東日本沿岸域で採取したスケトウダラにおいてストロンチウム-90 は検出下限値未満であり、福島原発事故の影響は認められなかった。福島県周辺で採取した種々の魚類においてもストロンチウム-90 分析を行ったが、その濃度は原発事故前と同水準（バックグラウンドレベル）であった。2011 年に福島原発付近で採取したシロメバルから 1.2 Bq/kg w.w.のストロンチウム-90 が検出していたが、2012 年に福島県沖で採取したシロメバルからストロンチウム-90 は検出されなかった。よって海産魚類におけるストロンチウム-90 による汚染は、地理的に極めて限定的であると考えられた。また、海産魚類におけるストロンチウム-90 濃度はセシウム-137 濃度より顕著に低かった。

Strontium-90 in fishes after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident
MIKI, S., FUJIMOTO, K., MORITA, T., SHIGENOBU, Y., TAKAGI, K., ONO, T., WATANABE, T., SUGISAKI, H.

1A06

Sr-90 分析用魚骨灰認証標準物質の開発
（１）候補物質の調製と均質性評価

(産総研[1]、武蔵大[2]、都市大[3]、環境テクノス[4]、国際問題研[5]、分析化学会[6]、東芝環境ソ[7]、都市大原研[8]、北海道科大[9]、埼大院理[10]、福島大[11]、日本ハム中研[12]、日本分析セ[13]、RI 協会[14]、環境総合テクノス[15]、パーキンエルマー[16]、JAB[17])○三浦勉[1]、薬袋佳孝[2]、平井昭司[3]、岩本浩[4]、米沢仲四郎[5]、柿田和俊[6]、小島勇夫[6]、岡田章[7]、岡田佳子[8]、真田哲也[9]、渋川雅美[10]、高貝慶隆[11]、荒川史博[12]、前山健司[13]、山田崇裕[14]、太田秀和[15]、古川真[16]、植松慶生[17]

【緒言】2011年3月の東日本大震災に伴い発生した東京電力福島第一原子力発電所事故により大量の放射性物質が放出された。事故により放出された放射性核種の分布の把握、食品の安全確保等の目的のために多種類かつ大量の環境試料・食品試料の放射能測定が実施されている。我々は、JST研究成果展開事業【先端計測分析技術・機器開発プログラム】放射線計測領域の支援を受けた「放射能環境標準物質の開発」により放射能分析の信頼性の向上に有効な放射能分析用環境標準物質を複数開発してきた。ここでは^{90}Sr分析用として開発した魚骨灰認証標準物質JSAC0785の開発方針を記すとともに、魚種の選定、採取、候補標準物質の調製、均質性評価について報告する。

【開発方針】海産物及び^{90}Sr分析用標準物質供給に対する要望・ニーズが高かったため、海産物を原料とした標準物質の開発を計画した。既に開発した土壌、玄米、大豆粉末を原料とした放射能分析用標準物質と同様に、採取した試料に目的核種を添加することなく混合均質化処理を行い、候補標準物質を作成した。候補標準物質中の^{90}Sr放射能濃度は標準物質開発の規格JIS Q 0034(ISO Guide 34)に記載された複数機関が参加する共同実験方式により認証値の決定を目指した。

【試料採取と調製･均質化】事故発生後に水産庁等が実施した放射能調査結果を参考にし、底層軟骨魚のコモンカスベを原料に選定した。太平洋沿岸で約511 kgのコモンカスベを採取し、解体・分割処理により魚肉164 kg、魚骨78 kgを得た。魚骨を105℃で加熱し、重要変化が0.5 %以下になるまで乾燥した。乾燥後、電気炉により500℃で48時間加熱し灰化した。灰化物をさらに粉砕・分級して得た63 μmから500 μmの魚骨灰粉末をV型混合器で混合し均質化した。最終的に6.9 kgの魚骨灰粉末が得られた。魚骨灰を容器に充填した後、^{60}Coγ線を20 kGy照射し滅菌した。

【均質性評価】

魚骨灰候補標準物質の均質性評価は^{90}Sr測定ではなく、γ線スペクトロメトリー及び化学分析による放射性セシウム濃度、Sr濃度の測定結果から評価し、均質性に基づく不確かさとして1.84%を得た。

Development of fish bone ash certified reference material for Sr-90 analysis (1) preparation of candidate material and evaluation of homogeneity MIURA, T., MINAI, Y., HIRAI, S., IWAMOTO, H., YONEZAWA, C., KAKITA, K., KOJIMA, I., OKADA A., OKADA Y., SANADA, T., SIBUKAWA, M., TAKAGAI, Y., ARAKAWA, F., MAEYAMA, K., YAMADA, T., OTA, H., FURUKAWA M., UEMATSU, Y.

1A07 Sr-90 分析用魚骨灰認証標準物質の開発(2)国内・国際共同実験

(産総研[1]、武蔵大[2]、都市大[3]、環境テクノス[4]、国際問題研[5]、分析化学会[6]、東芝環境ソ[7]、都市大原研[8]、北海道科大[9]、埼大院理[10]、福島大[11]、日本ハム中研[12]、日本分析セ[13]、RI 協会[14]、環境総合テクノス[15]、パーキンエルマー[16]、JAB[17])○三浦勉[1]、薬袋佳孝[2]、平井昭司[3]、岩本浩[4]、米沢仲四郎[5]、柿田和俊[6]、小島勇夫[6]、岡田章[7]、岡田佳子[8]、真田哲也[9]、渋川雅美[10]、高貝慶隆[11]、荒川史博[12]、前山健司[13]、山田崇裕[14]、太田秀和[15]、古川真[16]、植松慶生[17]

【緒言】ここでは、魚骨灰認証標準物質 JSAC0785 の認証値としての ^{90}Sr 放射能濃度を決定するために実施した共同実験について報告する。

【共同実験】国内14試験所、海外7試験所が共同実験に参加した。共同実験では^{90}Sr測定に併せて化学分析によりCa濃度、安定Sr濃度も測定した。各試験所2回以上の^{90}Sr分析を要請した。国内の試験所が用いた分析法の概要を表に示す。表中のイオン交換法、しゅう酸塩法、発煙硝酸法、HDEHP溶媒抽出法は文部科学省放射能測定法マニュアルに記載された手法である。多くの試験所がイオン交換法による分離を行っており、Sr回収率も安定していた。測定装置は低バックグラウンドガスフローカウンターを用いた試験所が最も多かった。国内試験所の測定結果を以下の図に示した。各プロットに付随したバーは各試験所から報告された拡張不確かさである。相対的な拡張不確かさの範囲は大きいものの拡張不確かさを考慮すれば、全報告値が一致していた。低バックグランドガスフローカウンターで測定した試験所の拡張不確かさが小さく、測定系の低バックグランド化が有利であることを示している。また、放射能測定法マニュアルにも基づいた試験所の報告値は良く一致していた。国内試験所の測定結果から^{90}Sr認証値を(11.5± 1.2) Bq/kg (*k*=2)と決定した。一方、海外7試験所の^{90}Sr測定値の平均値は(12.5±1.8) Bq/kgであった。国内試験所の値と海外試験所間で有意な差は見られなかったので、国内試験所の^{90}Sr測定技術が国際的にみても高いことが確認できた。

表　共同分析参加試験所の^{90}Sr放射化学分析法の概要

Lab No.	^{90}Sr 分離法	供試料	Sr 回収率 (%)	測定器	測定時間 (秒)
1-1	イオン交換法	20 g×2	92, 94	LBC4301, LB420	6000
1-2				LB-7/Cherenkov	16800
2	しゅう酸塩法	35 g×2	85.5, 88.8	LB4200	30000
3	イオン交換法	10 g×2	99.06, 98.04	LBC4302B	3600
5	イオン交換法	15 g×2	87.3, 87.6	LBC4212	3600
6	発煙硝酸法	15 g×2	93.4, 96.6	Tennelec LB5100	6000
7	イオン交換法	5 g×2	64.7, 72.2	LBC-471Q	3600
8	イオン交換法	22.1 g×2	92.5, 92.5	ガスフローカウンター	3600
10	Eichrom Sr-resin	10.3 g, 9.7 g	102.2, 94.3	LBC-4211B	3600
11-1	HDEHP 溶媒抽出法	6.5 g, 5.0 g	89.6, 86.4	LB-III/Cherenkov	21600
11-2	Empore Sr Rad dsik 固相抽出法	6.6 g, 6.5 g	33.3, 35.4	LB-III/Cherenkov	21600
12	イオン交換法	21 g×2	94.6, 95.9	LBC-471Q	6000
13	イオン交換法	37.6 g, 36.9 g	73.6, 91.6	LBC-472Q	6000
14	イオン交換法	15 g×2	85.5, 99.1	LBC-4202B	3600
15	しゅう酸塩法	30 g×2	32.4, 43.7	LBC-4302B	3600
16	Eichrom Sr-resin	10 g×3	57, 55, 61	HIDEX 300SL	10800

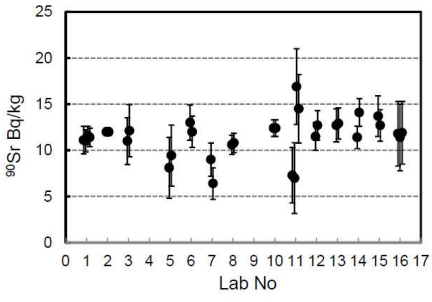

図１　魚骨試料中の^{90}Sr放射能濃度報告値の分布

Development of fish bone ash certified reference material for Sr-90 analysis (2) The results of inter-laboratory experiment

MIURA, T., MINAI, Y., HIRAI, S., IWAMOTO, H., YONEZAWA, C., KAKITA, K., KOJIMA, I., OKADA A., OKADA Y., SANADA, T., SIBUKAWA, M., TAKAGAI, Y., ARAKAWA, F., MAEYAMA, K., YAMADA, T., OTA, H., FURUKAWA M., UEMATSU, Y.

1A08 溶媒抽出法による Cs、Sr の選択的抽出の検討Ⅱ

（東北大金研）○白崎謙次、永井満家、坂本清志、山村朝雄

【緒言】福島第一原子力発電所では、ウランの核分裂により派生したセシウム 137 やストロンチウム 90 が原子炉建屋外に流出し問題となっている。汚染水処理のため東京電力は ALPS を設置したが、この処理では減容が困難な固体の放射性廃棄物が発生する。

溶媒抽出法は金属イオンの有効な分離法の 1 つであり、抽出剤としてクラウンエーテルを用いることで、酸性溶液からセシウム、ストロンチウムを抽出できることが報告されている [1)2)]。しかし使用する希釈剤が可燃性で毒性が高いため、環境に与える影響が大きい。前回、我々はハイドロフルオロカーボン（HFC）の 1 種であり、不燃性かつ毒性が低い HFC-43-10mee（バートレル XF）を希釈剤、抽出剤としてジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 エーテル（DCH18C6）、ジ-tart-ブチルジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 エーテルを用いたアルカリ金属、アルカリ土類金属の溶媒抽出にて、パーフルオロ-3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-二酸（PFTOUDA）を加えることにより Sr 抽出が期待できることを報告した [3)]。今回、抽出剤であるクラウンエーテルや協同効果試薬である PFTOUDA を別の 9 つの化合物（図 1）に代えた場合の Sr 分配比を調べた。

【実験】1. 図 1 に示すような協同効果が期待できる抽出剤候補物質の HFC（バートレル XF、バートレル XH、バートレル MCA）への溶解性を調べた。2.水相は金属元素を含む水溶液とし、有機相は DCH18C6 および実験 1 にて HFC へ溶解した抽出剤及び PFTOUDA を溶解した HFC（バートレル XH、バートレル MCA）とした。等量の水相と有機相を混合し、25℃で振とうした。水相の金属元素の濃度を ICP-AES で測定し、分配係数を比較した。

【結果】実験 1 にて、抽出剤候補物質の内、3 物質は HFC に溶解しなかったため抽出実験から外すこととした。溶媒抽出実験では、抽出剤候補物質の No.6 を用いた場合に、Sr の抽出が測定された。分配比を求めたところ 1.58±0.18 となり、PFTOUDA の 6.08±0.25 の約 1/3 であった。詳細な抽出機構の評価は今後の検討課題である。

【謝辞】本研究において、バートレルを提供してくださった三井・デュポンフロロケミカル（株）に厚く感謝申し上げます。

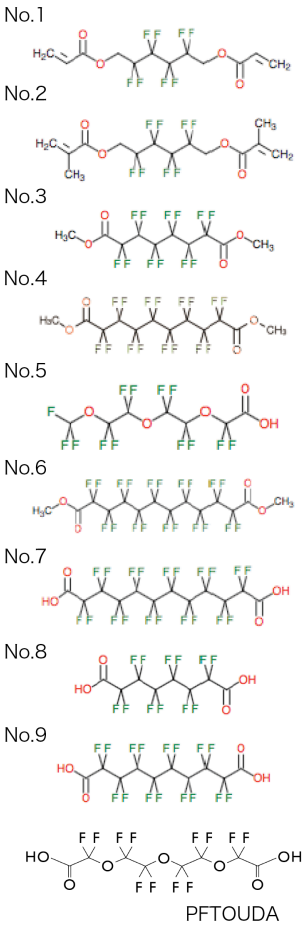

図 1 抽出剤候補

【参考文献】
1) R. A. Sachleben, et al., Sep. Sci. Technol., 32(1997)275.
2) K. K. Gupta, et al., Solvent Extr. Ion Exch., 21(2003)53.
3) 永井満家、白崎謙次、坂本清志、山村朝雄、第 58 回放射化学討論会（2014）、名古屋

Investigation of selective extraction of Cs, Sr by using solvent extraction II
SHIRASAKI, K., NAGAI, M., SAKAMOTO, K., YAMAMURA, T..

1A09 ウシの歯のSr-90とCs-137濃度を指標とした環境中の時間変化の解析

(東北大院理[1]、東北大理[2]、東北大院歯[3]、東北大災害研[4]、 東北大院農[5]、東北大高教機構[6]、東北大加齢研[7])

○小荒井一真[1]、木野康志[1]、西山純平[2]、高橋温[3]、鈴木敏彦[3,4]、清水良央[3]、千葉美麗[3]、小坂健[3,4]、佐々木啓一[3,4]、福田智一[5]、磯貝恵美子[5]、岡壽崇[1,6]、関根勉[1,6]、福本学[7]、篠田壽[3]

【緒言】歯の基質の沈着は形成時期に集中して行われ、形成後には歯の組織の入れ替わりはほとんどない。そのため、歯の中に取り込まれた放射性物質は、歯の形成時期に環境中から動物が取り込んだ放射性物質の指標となる。また歯種により形成時期が異なるため、歯種毎に含まれる放射性物質により、取り込みの時間変化を観測することができる。本研究では、形成状態の異なる歯に含まれるSr-90とCs-137の比較から、Sr-90とCs-137の環境中からウシへの取り込みの時間変化について議論する。

【実験】分析試料として黒毛和種牛の歯を用いた。福島第一原発事故に伴う警戒区域内A地点で若ウシ2頭、B地点で若ウシ2頭を採取した。事故時点では、A、B地点の若ウシは歯の形成が続いていた。試料採取時の空間線量率はA地点が30 μSv/h、B地点が1 μSv/hであった。採取した歯は歯種ごとに分割し、その一部を粉砕・乾燥・灰化した。Sr-90は、発煙硝酸法により化学分離した後に低BG2πガスフローGM検出器を用い、Y-90の成長を確認しながら2週間β線測定を行い定量した。Cs-134、Cs-137はGe半導体検出器により化学分離を行う前の乾燥した試料を用いてγ線測定を行い定量した。Sr-90、Cs-134、Cs-137の放射能は2011年3月11日に壊変補正した。試料中のCs-134/Cs-137比はほぼ1であった。

【結果と考察】A、B地点それぞれの若ウシのCa重量あたりのSr-90濃度は事故前に形成された歯において62.0±2.7 mBq/g Ca、25.3±1.3 mBq/g Ca、事故後に形成された歯において235±5 mBq/g Ca、86.7±1.8 mBq/g Caであり、採取地点毎のSr-90による汚染状況を反映していた。また、若ウシの歯の形成が開始された順にSr-90濃度を比べることで事故後にSr-90の取り込みが増加した様子を観測することができた。Cs-137濃度についても歯の構成元素であるCa重量当たりの値を示す。A、B地点それぞれの若ウシのCs-137濃度は事故前に形成された歯において8.06±0.07 mBq/g Ca、2.07±0.02 mBq/g Ca、事故後に形成された歯において6.62±0.06 mBq/g Ca、1.01±0.02 mBq/g Caであり、Sr-90と同様に採取地点毎のCs-137による汚染状況を反映していた。しかし、事故前に形成された歯と事故後に形成された歯において同程度のCs-137濃度が確認された。事故時点で形成の完了した歯に存在する裂孔部分には高濃度のCs-137が存在するが、歯の裂孔部分を除去しても歯の本体部分にCs-137が存在することが確認された。このことから、Sr-90と異なりCs-137は歯の形成後にも形成中の歯と同程度の取り込みがあると考えられ、今後Cs-137の歯への取り込み機構を明らかにする必要がある。

Analysis of time-course change of Sr-90 and Cs-137 in environment by radioactive concentration in teeth of cattle as an indicator

KOARAI, K., KINO, Y., NISHIYAMA, J., TAKAHASHI, A., SUZUKI, T., SHIMIZU, Y., CHIBA, M., OSAKA, K., SASAKI, K., FUKUDA, T., ISOGAI, E., OKA, T., SEKINE, T., FUKUMOTO, M. and SHINODA, H.

1A10 燃料デブリからのアクチノイド核種の溶出挙動

（東北大院工[1]、東北大多元研[2]、京大院工）
○平野正彦[1]、桐島陽[2]、秋山大輔[2]、佐々木隆之[3]、佐藤修彰[2]

1. 緒言

2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所事故では一時的に冷却材を喪失したことにより燃料が融解し、被覆管であるジルカロイやコンクリートなどの構造材と反応し燃料デブリを形成した。生成した燃料デブリはウラン等燃料成分の他に多種にわたる核分裂生成物やマイナーアクチノイドを含んでおり、これが非常時冷却水として注水された海水と接触することで一部の核種が溶出し汚染水となった。本事故において注水された海水は様々な懸濁物、イオン等を含むため、海水成分が核種の溶出挙動に与えた影響を検討する必要がある。本研究では原子炉運転に伴い発成するアクチノイドである Np, Pu, Am および核分裂生成物である Cs の各トレーサーを添加した UO_2 と、被覆管が酸化されて生成する ZrO_2 を固溶させることで模擬燃料デブリを調製し、これを海水および純水に浸漬することで各核種の海水と純水での溶出挙動の違いを検討した。

2. 実験

^{236}Pu, ^{237}Np, ^{241}Am, ^{137}Cs トレーサーを添加した UO_2 と ZrO_2 を乳鉢にて磨砕混合し、Ar 雰囲気、1100°C で 18 時間熱処理することにより模擬燃料デブリを調製した。調製した模擬燃料デブリ 40 mg をポリプロピレン容器中にて福島県南相馬市小高区浦尻海岸にて採取した実海水もしくは純水 10 ml に浸漬し(固液比：4 g/L)、振とう器で所定の時間(4 日～1 ヶ月)振とうした。浸漬後、試料を孔径 0.45 μm ニトロセルロースフィルタを用いて固液分離し、溶液成分を 1 M の硝酸を用いて 100 ml に希釈し、MCA 付 Ge 半導体検出器を用いてガンマ線スペクトロメトリを実施した。ガンマ線スペクトル測定後、同溶液 20 ml を使用し、水酸化サマリウム共沈法によりアルファ線測定試料を作製し、Si 半導体検出器にてアルファ線スペクトロメトリを実施して溶出率を求めた。

3. 結果

UO_2:ZrO_2=100:0, 50:50, 10:90 の各模擬燃料デブリ試料を海水に 1 ヶ月浸漬した際のアルファ線測定から求めた U の溶出率及び濃度を表に示す。溶出率は 100:0 のものが最も大きく、ついで 10:90、50:50 の順となったが、浸漬液中の濃度をみてみると 100:0, 50:50, 10:90 の順となった。これは U の浸漬液中の U 濃度が大きくなっているため溶解度制限により溶出率の上昇が抑えられているためと考えられる。

表 一ヶ月海水浸漬時のウラン溶出率と濃度

UO_2:ZrO_2	100:0	50:50	10:90
溶出率[%]	0.26	0.13	0.26
濃度[M]	3.4E-05	1.0E-05	4.9E-06

発表では、その他アクチノイドや、海水、純水による溶出率の違いに関しても議論する。

なお、本研究は、科学研究費基盤研究(S)「福原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究」（24226021）の一環として実施した。

Leaching Behavior of Actinide Elements from Fuel Debris
Hirano M., Kirishima A., Akiyama D., Sasaki T., Sato N.

1A11 不純物 Al と In をドープした ZnO における酸素空孔形成過程の雰囲気依存性

(一関高専[1]、金沢大理工[2]、京大原子炉[3])
○小松田沙也加[1]、佐藤　渉[2]、大久保嘉高[3]

【はじめに】酸化亜鉛(ZnO)は半導体としての利用が注目されており、近年では共ドープされた 13 族元素や磁性金属が形成する局所構造とその制御に関する研究が進められている。我々は、^{111}In(→^{111}Cd)をプローブとするγ線摂動角相関(PAC)法により、ZnO 中に共ドープされた不純物 Al と In が形成する局所構造を調べている[1-3]。これまでの研究において、ZnO 中に導入された 100 ppm の Al と 100 ppt の ^{111}In(→^{111}Cd)がどちらも非常に希薄な濃度にも関わらず空気中での熱処理により局所的に凝集して強く会合する現象が見出された。一方で、会合状態が形成された試料を真空中で熱処理することにより ^{111}In が Al から解離するという、占有サイトの熱処理条件依存性を観測した[2,3]。さらにその後の実験から、この解離反応は、酸素分圧が低い雰囲気中での熱処理により ZnO の酸素空孔が形成する現象に誘起されることがわかった。本研究ではこの解離の機構をより詳細に理解するため、真空中で等温/当時アニーリングを施した 100 ppm Al-doped ZnO を調製して ^{111}In(→^{111}Cd)プローブを用いて PAC 測定を行い、解離の時間依存性を調べたデータから、反応の速度定数を見積もった。さらに速度定数の温度依存性から解離の活性化エネルギーを見積もった。

【実験】ZnOにAl(100 ppm)を空気中における固相反応によって導入した。得られた試料に^{111}In塩酸溶液を滴下し、空気中1373 Kで2時間焼鈍した。焼鈍した試料のうち数枚をさらに真空中1123 Kで1~25時間焼鈍してそれぞれ室温でPAC測定を行い、解離反応の時間依存性を調べた。得られたスペクトルを解析した結果から、1123 Kにおける解離の速度定数を見積もることに成功した。残りの試料については、真空中873～1148 Kで24時間焼鈍したものをそれぞれ室温でPAC測定を行い、解離反応の温度依存性を調べた。得られたスペクトルの解析結果から、各温度における解離反応の速度定数を見積もった。

【結果と考察】Fig. 1 は解離反応の速度定数を熱処理温度の逆数に対してプロットしたものである。またこのプロットに対し、アレニウスの式を用いてフィッティングを行い、解離反応の活性化エネルギーE_a を 0.72(6) eV と見積もった。解離反応は ZnO の酸素空孔形成に誘起される現象であることから、この値は ZnO の酸素空孔形成エネルギーに相当する値であると考えられる。理論計算によって得られた酸素空孔形成エネルギーの値(0.8、1.0 eV)が本実験値に近いことは、解釈の妥当性を示唆している。本発表では試料の熱処理時の雰囲気を真空からアルゴンに変えて同様の実験を行って得られた酸素空孔形成エネルギーの値を示し、圧力による ZnO の酸素空孔形成過程の雰囲気依存性について議論する。

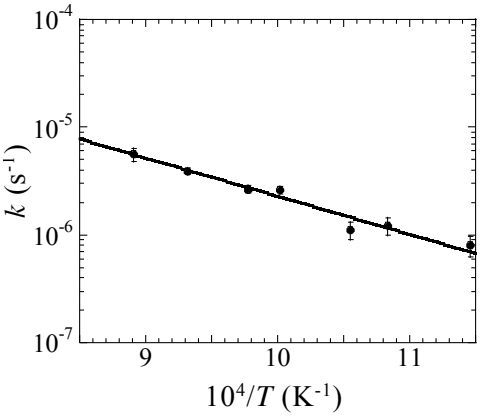

Fig. 1 Temperature dependence of the rate constant, k. An Arrhenius equation was used for the fit.

【参考文献】
[1] S. Komatsuda, W. Sato, S. Kawata, and Y. Ohkubo, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 095001 (2011).
[2] S. Komatsuda, W. Sato, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **116,** 183502 (2014)
[3] S. Komatsuda, W. Sato, and Y. Ohkubo, J. Radioanal. Nucl. Chem. **303**, 1249 (2015)

Atmosphere Dependence of Formation Process of Oxygen Vacancies in Zinc Oxide Doped with Al and In Impurities
KOMATSUDA, S., SATO, W., OHKUBO, Y.

1A12 酸化亜鉛中にナノ構造体として生成した新規スピネル $ZnIn_2O_4$

（金沢大理工[1]、一関高専[2]、東理大理[3]、京大原子炉[4]）
○佐藤　渉[1]、小松田沙也加[2]、山田康洋[3]、大久保嘉高[4]

【はじめに】 内因性の n 型半導体としての性質をもつ酸化亜鉛（ZnO）は、ITO に代わる機能性材料として大いに注目されている物質である。ZnO は不純物の添加によって光学特性や電気伝導性が大きく変化するため、不純物の存在状態を把握することは、半導体物性を制御するうえで不可欠である。我々はこれまで ZnO にインジウムを不純物として添加し（In-doped ZnO）、^{111}Cd（←^{111}In）ならびに ^{111}Cd（←^{111m}Cd）をプローブとするγ線摂動角相関法で ZnO 中の In の局所環境を調べてきた[1,2]。その結果、ZnO 中で不純物 In が固有の構造を形成し、微視的なサイズで ZnO 中に点在していることが明らかとなった。摂動パターンの特徴から、この構造体がスピネル化合物に類似したものであると推定した。今回、実験結果を密度汎関数法による理論計算結果と照合して、構造の特定に成功したので報告する[3]。

【実験】 ZnO に In (0.5 at.%) を空気中における固相反応によって導入した[1]。合成した試料に放射性 ^{111}In の塩酸溶液を滴下し、1373 K で 2 時間焼成して ^{111}Cd（←^{111}In）プローブの摂動角相関測定を行なった。さらに、スピネルの構造をもつインジウム酸カドミウム（$CdIn_2O_4$）の粉末を合成し、同様の手法で摂動角相関測定を行なったところ、In-doped ZnO の場合のスペクトルと類似したパターンが得られた。この結果を受けて、Cd が酸素原子 6 配位の八面体サイトに存在する正スピネル構造を仮定し、密度汎関数法によってエネルギー的に最適化された構造における Cd 核位置での電場勾配を見積もり、実験値と比較した。

【結果と考察】 Fig. 1 に構造最適化された $CdZn_6In_6O_{14}$ クラスターを示す。In の微視的な構造体が形成されているという上記の実験結果を反映させたクラスターサイズを仮定している。Cd^{2+}イオンを中心に配置して酸素 6 配位の八面体構造で探索した結果、$a = 0.8775$ nm および $u = 0.250$ で最安定構造をとることが分かった。この構造において、Cd 原子核位置での電場勾配と非対称性パラメータηをそれぞれ見積もったところ、$V_{zz} = 5.95 \times 10^{21}$ Vm^{-2} および $\eta = 0.091$ となった。これらの値は室温におけるそれぞれの実験値（$V_{zz} = 6.1(9) \times 10^{21}$ Vm^{-2} および$\eta = 0.10(3)$）と誤差の範囲でよく一致している。この結果は、バルクでは存在が確認されていない $ZnIn_2O_4$ が ZnO 内において微視的サイズで形成されたことを示唆するものである。

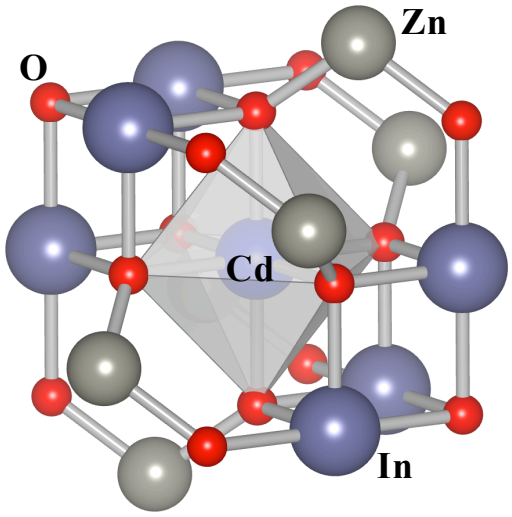

Fig. 1. Schematic structure of the most stable $CdZn_6In_6O_{14}$ cluster with $a = 0.8775$ nm and $u = 0.250$.

【参考文献】

[1] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 045319 (2008).
[2] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 235209 (2012).
[3] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 235204 (2014).

First detection of a missing spinel $ZnIn_2O_4$ formed as nanostructures in ZnO
SATO, W., KOMATSUDA, S., YAMADA, Y., OHKUBO, Y.

1A13 陽電子消滅寿命分光法による ZnO 単結晶中に存在する不純物水素の状態観察

(金大院自然[1]、阪大院理[2]、金大理工[3])○清水弘通[1]、藤澤照功[1]、三原基嗣[2]、佐藤渉[1,3]

【緒言】安価な金属酸化物として知られる酸化亜鉛(ZnO)は電気伝導性を示し、その単結晶は透明であることから、発光デバイスや透明電極などへの応用が期待されている。市販の ZnO は n 型半導体の性質を持つが、その原因の一つに結晶成長の過程で混入する水素がドナーとして機能することが指摘されている。一部の不純物水素は亜鉛空孔(V_{Zn})とクーロン引力により複合体(V_{Zn} + nH：n は水素の数)を形成し、ZnO 中で p 型半導体の性質の要因となる V_{Zn} を不活性化させると考えられている。従って、これらの不純物水素の濃度、つまりキャリア密度の変化が電気伝導性に影響を及ぼすと考えられる。そこで、本研究では、ZnO 単結晶中の不純物水素の状態観察およびドナーとしての水素や空孔型欠陥の挙動の追跡を目的として実験を行った。今回は ZnO 単結晶に水素を導入し、その前後での不純物水素の存在状態の観察を正電荷原子空孔を高感度で検出できる陽電子消滅寿命分光法(PALS)で行った。

【実験】大阪大学バンデグラフ加速器施設にて酸化亜鉛単結晶(1 × 1 × 0.05 cm^3)に 3.5 MeV の $^1H^+$を照射した。照射面積は約 7 mm^2 であり、照射量は 2.1×10^{17} /cm^2 であった。得られた陽電子寿命スペクトルを小さな空孔を想定した短寿命 τ_1 の成分と大きな空孔を想定した長寿命 τ_2 に成分分解して解析することで、寿命と成分強度から空孔型欠陥の大きさや濃度に関する情報を得た。さらに、不純物水素のドナーとしての寄与を観測するため、電気伝導度測定を行った。また、$^1H^+$ビームを照射した後、1 時間の等時アニーリングを順次行い、空孔型欠陥の状態変化を調べた。

【結果と考察】 図 1 に焼鈍温度に対する陽電子寿命の変化を示す。照射前の τ_1 の値は計算結果より V_{Zn} + H での陽電子寿命であると考えられる[1]。これは用いた試料が水熱合成法により生成されたため、試料中に既に水素が混入していたことが原因と思われる。照射後、τ_{ave} の増加から、照射による空孔形成が見られた。120 °C の焼鈍で τ_1 の減少が見られ、この状態は 300 °C での焼鈍まで維持されている。導入された水素は熱拡散により一部は V_{Zn} + nH を形成しており、さらに計算結果との照合により V_{Zn} + 2H も存在していることが示唆された[1]。400°C 以上では τ_1、τ_2 共に寿命の増加が見られた。この τ_1 の結果は V_{Zn} + 2H から V_{Zn} + H への水素の脱離過程であると考えられる。また、τ_2 の増加は空孔の凝集過程を反映していると思われる。本発表では、各成分強度の焼鈍温度依存性の観測結果も踏まえて、ZnO 中の不純物水素と空孔との結合･解離過程および空孔の凝集過程を議論する。

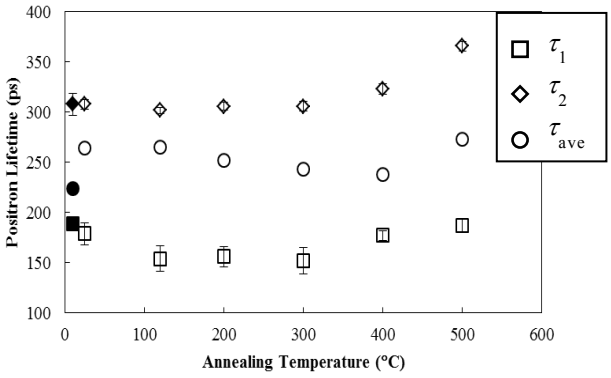

図 1　ZnO の焼鈍温度に対する陽電子の寿命変化
塗りつぶしのシンボルは照射前の寿命を表す。

[1] G. Brauer *et al*., Phys. Rev. B**79**, 115212 (2009).

Annealing-Temperature Dependent Interaction of Vacancy-Type Defects with Hydrogen Impurities in Single Crystal ZnO Probed by Means of Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
SHIMIZU, H., FUJISAWA, T., MIHARA, M., SATO, W.

1A14 多形をとり、また種々の結晶溶媒分子をもつ混合原子価鉄三核ペンタフルオロ安息香酸錯体の原子価トラップ／デトラップ挙動のメスバウアー分光による研究

(大同大[1]、東レリサーチセンター[2]、東邦大[3])

○酒井陽一[1]、小木曽 了[1]、中本忠宏[2,1]、川﨑武志[3]、北澤孝史[3]、高山 努[1]、高橋 正[3]

【緒言】 ２つの Fe^{3+} と１つの Fe^{2+} を１分子中にもつ鉄三核ペンタフルオロ安息香酸錯体の結晶は結晶溶媒分子 Sol を取り込む（$Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3$・Sol、以下 F5・Sol と略記)。我々はこの混合原子価錯体の鉄原子価揺動(トラッ プ／デトラップ)挙動を ^{57}Fe メスバウアー分光法により研究してきた[1,2]。最近 F5・CH_2Cl_2 に２つの多形（六方晶系と斜方晶系）を合成し、両者において原子価揺動挙動が大きく異なることを報告した[3]。今回は取り込まれる有機溶媒分子と多形との関連に焦点をあわせ、鉄三核の部分構造が原子価揺動現象をどのように制御するのかを論じる。

【実験】 ２つの多形、多数の有機蒸気さらし溶媒和結晶の合成法、メスバウアー、XRD 測定については我々の既報[1-3]のとおりである。今回の発表で議論するデータは既報のものも含まれる。p-キシレン、４－ピコリン蒸気さらし試料の調製、メスバウアー、粉末 XRD 測定が追加的に行なわれた。

【結果と考察】 F5 混合原子価錯体系で、メスバウアー分光で明らかになった鉄原子価の揺動と、XRD 測定でわかった結晶状態を一覧図（図１）とした。この系では原子価揺動挙動は、２つに大別される。タイプ１：高温（室温）メスバウアー測定で原子価デトラップ（$Fe^{2.7+}$の平均状態）が観測され、低温では、原子価トラップ（Fe^{3+}と Fe^{2+}が区別された状態）が観測されるタイプ、タイプ２：高温（室温）でも低温でも、原子価トラップとして観測されるタイプである。図１に示される試料についてはすべて室温・粉末 XRD が測定されたが、六方晶系、斜方晶系、あるいは同定できなかったものに 3 分類された。メスバウアー分光でタイプ１とされたものの結晶形は例外なく六方晶系であった(図１の太線の長方形)。タイプ２には六方晶系はなく斜方晶系（図１の二重線の長方形）と結晶形は同定できなかったものが２つ（*、**印）であった。六方晶系と斜方晶系の多形の分子内構造の違いは、3 つの鉄イオンが正確に正三角形配置（六方晶系）であるか、わずかにずれているか（斜方晶系）である。六方晶系であると、タイプ１の原子価揺動を示すことが、蒸気さらしで調製した溶媒和結晶においても明らかとなった。

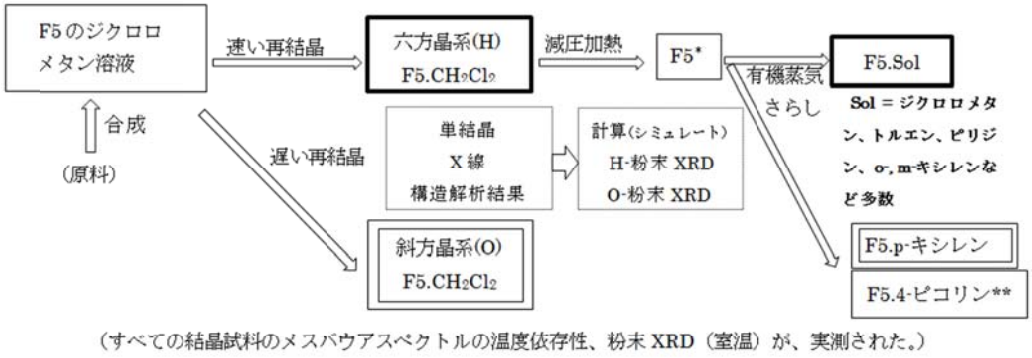

図1．混合原子価鉄三核ペンタフルオロ錯体の多形溶媒和結晶のメスバウアー分光と XRD 結果の一覧図。太線の長方形は、メスバウアー分光でタイプ１に分類され、室温-粉末 XRD で六方晶系（Hexagonal）であった試料である。二重線の長方形はタイプ２であり、室温-粉末 XRD で斜方晶系（Orthorhombic）であったものである。タイプ 1、タイプ 2、*、**印に関しては本文を参照せよ。

[1]. Y. Sakai et al., Hyp. Int., **205** (2012) 1 ； [2]. S. Onaka et al., Dalton Trans., **43** (2014) 6711 ；
[3]. 小木曽ら、2014 日本放射化学会年会で口頭発表（1B03、名古屋、2014.9）

Mössbauer spectroscopic study of valence-trapping/detrapping in mixed-valence trinuclear iron pentafluorobenzoate complexes, forming two polymorphs and having crystalline solvated molecules
SAKAI, Y., OGISO, R., NAKAMOTO, T., KAWASAKI, T., KITAZAWA, T., TAKAYAMA, T., TAKAHASHI, M.

1A15 新潟沿岸～沖合堆積物における福島原発事故由来 ^{134}Cs の空間分布

（金沢大 LLRL[1]、中央水研 [2]、環境科学技術研 [3]、金沢大環日セ [4]）
○上村宙輝 [1]、井上睦夫 [1]、藤本賢 [2]、米岡修一郎 [1]、長尾誠也 [1]、濱島靖典 [1]、落合伸也 [3]、糸野妙子 [4]、山本政儀 [1]

【研究背景・目的】

阿賀野川は福島県西部を源流として、新潟県沿岸に流れ出る一級河川である。我々の先行研究 (Inoue *et al*., 2013) で、福島原発事故由来の放射性セシウムに汚染された河川粒子が阿賀野川を経由し日本海に流れ込んだことが明らかになった。本研究では、阿賀野川河口域～新潟沿岸～沖合の堆積物における ^{134}Cs、^{137}Cs の空間分布およびその蓄積量を解明する。

【試料採取・処理】

2014 年 7 月に、阿賀野川河口域から沖合までの 6 地点 (地点 A-F)、80 m 等深線上で 7 地点 (地点 G-M) の計 13 地点 (図 1) において、スミスマッキンタイヤ採泥器を使用し、10 cm コアを採取し、船上で 1 cm 厚にカットした。金沢大学尾小屋地下測定室または当施設 (地上レベル) の Ge 半導体検出器を用いた低バックグラウンドγ線測定により ^{134}Cs および ^{137}Cs 濃度を測定した。

【結果・考察】

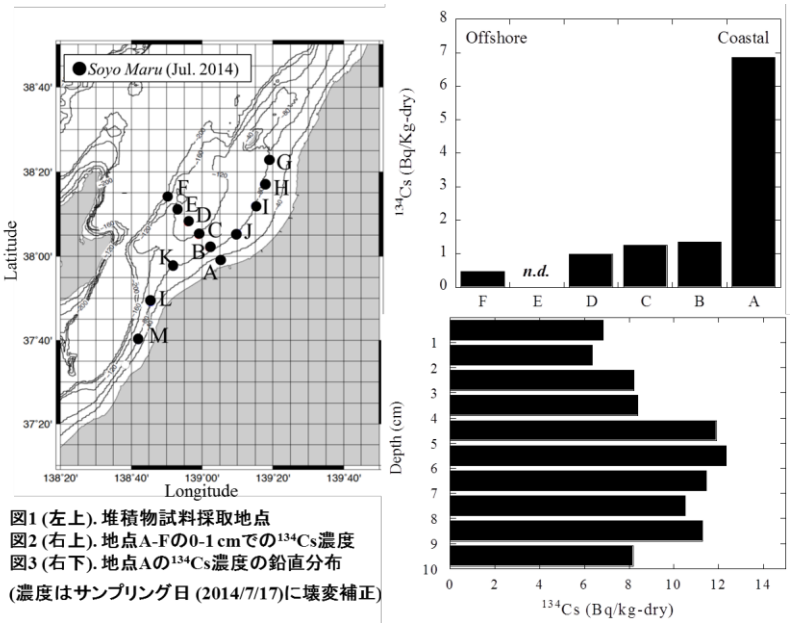

図1 (左上). 堆積物試料採取地点
図2 (右上). 地点A-Fの0-1 cmでの^{134}Cs濃度
図3 (右下). 地点Aの^{134}Cs濃度の鉛直分布
(濃度はサンプリング日 (2014/7/17)に壊変補正)

^{134}Cs の水平・鉛直分布を図 2、3 に示す。地点 A-F の表層 (0-1 cm) では、河口域から沖合へと ^{134}Cs 放射能濃度が減少する (図 2)。特に河口域の地点 A 表層 (0-1 cm) における ^{134}Cs 濃度は、太平洋側 (Kusakabe *et al*., 2013) よりも 2 桁以上低いながら、本研究海域における他地点よりもが高く、さらに鉛直分布から ^{134}Cs が少なくとも深さ 10 cm まで達していることが明らかとなった (図 3)。2015 年 7 月の調査航海では、阿賀野川河口域を中心に、アシュラ型採泥器を使用し、より広範囲に長さ 20 cm 程度の堆積物試料を採取した。本年会では、これらの結果も含めて議論する予定である。

文献 Inoue *et al*. (2013) *Appl*. *Radiat*. *Isot*. **81**, 340-343：Kusakabe *et al*. (2013) *Biogeosciences* **10**, 5019-5030

謝辞：堆積物試料採取にご協力いただいた、蒼鷹丸の同乗研究者、船長および乗組員の皆様に感謝いたします。

Spatial variation of the FDNPP-derived ^{134}Cs in coastal/offshore areas of Niigata
UEMURA, H., INOUE, M., FUJIMOTO, K., YONEOKA, S., NAGAO, S., HAMAJIMA, Y., OCHIAI, S., ITONO, T., YAMAMOTO, M.

1A16 海水中の懸濁粒子中のセシウムの化学状態解析

（東大理[1]、東大院理[2]、東大アイソトープ[3]、東京海洋大[4]）
三浦輝[1]、栗原雄一[2]、桧垣正吾[3]、石丸隆[4]、神田穣太[4]、高橋嘉夫[2]

【はじめに】2011 年 3 月 11 日の東北地方太平洋沖地震に伴う福島第一原発事故の際に、放射性セシウム（Cs）が環境中に大量に放出された。放射性 Cs は土壌に沈着した後、粘土鉱物粒子に強く吸着したことが知られている。セシウムが吸着した粒子は土壌から河川、海洋へと移行して、沈降、堆積するが、沈降粒子の形成過程や粒子中での Cs の特性はまだ明らかになっていない。本研究ではこの海水中の沈降粒子や、河川中および海水中の懸濁粒子に含まれる放射性 Cs の化学状態を明らかにすることで放射性 Cs の溶出挙動を理解することを目指した。そのために、主に添加溶出実験、EXAFS 法、走査型透過 X 線顕微鏡（STXM）などを用いた分析を行った。特に、有機物の有無に着目した解析を行うために、過酸化水素で有機物を分解した試料に対する分析も進めた。沈降粒子と水との間での Cs の挙動を明らかにすることは、海底堆積物や海洋中への Cs の移行量を評価する上で重要である。

【実験】試料は、福島第一原発から南東約 30 km で水深 120 m の地点の、海底から 8 m および 20 m の高さで採取した沈降粒子（2011 年 5 月採取）、原発から南へ約 20 km の久ノ浜で採取した海洋表層の懸濁粒子（2014 年 2 月採取）、口太川の上流および下流で採取した河川の懸濁粒子（2015 年 5 月採取）を用いた。まず沈降粒子と表層懸濁粒子に対し、有機炭素濃度の測定を行った。またそれぞれの試料で、有機物の分解前後のものに対して、^{137}Cs トレーサーを添加し固液分配係数 K_d を求めた。さらに、この Cs が吸着した粒子に対して 1 M の NH_4Cl を加えた場合に溶出する Cs の割合も求めた。また、これらの Cs 吸着粒子中の Cs の L_3 吸収端 EXAFS を Photon Factory BL-9A あるいは BL-12C で測定した。STXM を用いて、沈降粒子中の粘土鉱物に吸着されている有機物の分布と官能基を同定した。沈降粒子にもともと吸着していた ^{137}Cs（約 1200～1300 Bq/kg 乾土）に対しても、有機物の分解前後で、1 M の NH_4Cl による溶出実験を行い、ゲルマニウム半導体検出器による放射能測定によって、^{137}Cs の溶出量を調べた。

【結果と考察】沈降粒子中の有機炭素濃度は、深い所ほど低下し、沈降していくにつれて有機物が分解されていくことを示している。また、どの粒子でも有機物の分解後で K_d は増加した。これは、有機物によって粒子への Cs の吸着が阻害されていることを示唆している。さらに、有機物を分解した試料では、吸着された Cs の溶出率が低下した。これは、有機物が分解された粒子に対して Cs がより強く吸着されることを示唆している。EXAFS 測定によって、有機物の分解後では内圏錯体として吸着される Cs の割合が増えた。これは、Cs の層間への吸着を有機物が阻害したためだと考えられる。STXM 測定の結果から、沈降粒子中の粘土鉱物を覆っている有機物が腐植物質（フルボ酸）であることを同定した。また、粒子に添加した Cs は 1 M の NH_4Cl で抽出できたが、沈降粒子にもともと吸着されていた ^{137}Cs は同条件では抽出できなかった。これは、沈降粒子中の ^{137}Cs が、添加した場合の Cs よりも粘土鉱物に強く吸着されていることを示唆する。これらの結果は、海水中の沈降粒子に初期的に含まれていた ^{137}Cs が、海洋に移行する以前から既に粒子中に含まれていたことを意味する。

Chemical species of cesium in suspended particles in seawater
MIURA, H., KURIHARA, Y., HIGAKI, S., ISHIMARU, T., KANDA, J., TAKAHASHI, Y.

1A17 福島原発事故後の阿武隈川下流における放射性セシウムの流出挙動解析

(金沢大環日セ[1]、金沢大院自然[2]、東北大多元研[3])○長尾誠也[1]、島村陽恵[2]、田堂修[2]、上村宙輝[2]、金森正樹[2]、宮田佳樹[1]、落合伸也[1]、桐島陽[3]

【緒言】 東京電力福島第一原子力発電所事故（以後、福島原発事故）後の陸域における二次的な放射能汚染の拡大状況を把握することは、対象とする地域の生態系への影響、農水産物への影響評価とともに、除染対策計画の策定や居住環境の現状と将来予測に必要な基礎データの蓄積に繋がる。本発表では、福島原発事故から約 3 ヶ月後の 2011 年 5 月～2015 年 2 月までの観測結果を基に、現在までの阿武隈川下流域における放射性セシウムの移行動態について検討した結果を報告する。

【実験】 調査は阿武隈川下流域の梁川大橋（伊達市）で 2011 年 5 月 20 日から 2015 年 2 月 10 日まで実施した。また、より下流の阿武隈橋（岩沼市）でも 2011 年 12 月 7 日から観測を開始した。採取した河川水試料は、定量濾紙（東洋濾紙 No.5A）及びメンブレンフィルター（0.45μm）を用いて濾過後、濾液からリンモリブデン酸アンモニウム沈殿法により Cs を分離し、金沢大学低レベル放射能実験施設、あるいは尾小屋地下実験施設の極低バックグランド Ge 半導体検出器を用いたγ線測定により河川水中の溶存態 ^{134}Cs、^{137}Cs の放射能濃度を測定した。フィルター及び連続遠心法により回収した懸濁粒子の ^{134}Cs、^{137}Cs の放射能濃度を測定し、粒子態放射性セシウムの割合を見積もった。各調査時に採取した試料の放射能濃度は、それぞれの採取日に壊変補正した。要旨では壊変の影響が小さい ^{137}Cs 放射能濃度を用いた。

【結果と議論】 時系列による河川水中の ^{134}Cs、^{137}Cs 放射能濃度の変動傾向を明らかにするため、福島原発事故後の 2011 年 5 月から 2014 年 12 月までの観測データを解析した。その結果、^{137}Cs 放射能濃度は、2011 年 5 月には 0.68 Bq/L、2014 年 12 月には 0.017 Bq/L と、平水時に時間の経過とともに指数関数的に減少する傾向を示した。この結果は、福島原発事故後、時間経過とともに河川流域から河川へ供給される放射性セシウムの供給量が減少していることを示唆している。

一方、降雨時にはパルス的に放射能濃度が急激に増加していた。2012 年 6 月 20 日未明に日本列島を縦断した台風 4 号は、福島県内で 70～90 mm の降雨量を記録した。台風通過後の河川調査時に採取した河川水は 6 月 20 日に 3.58 Bq/L、6 月 21 日でも平水時に比べて高い 0.59 Bq/L の放射能濃度であった。また、2012 年 3 月 5 日に福島県中通りで 28.0～49.0 mm の降雨が観測された後の 3 月 7 日の ^{137}Cs 全放射能濃度は 0.55 Bq/L、2012 年 5 月 3 日から 4 日に 40.5～119.5 mm の降雨が発生した翌日の 5 月 5 日には 0.36 Bq/L の放射能濃度を計測し、2012 年 8 月と 11 月の観測値に比べて約 2～3 倍高い値であった。降雨時には粒子態放射性セシウムの割合が 90%以上を占めることから、放射性セシウムは粒子態の移行性が卓越していることが考えられる。

Study on transport behavior of radiocesium in the lower Abukuma River after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident

NAGAO, S., SHIMAMURA, A., TADOU, S., UEMURA, H., KANAMORI, M., MIYATA, Y., OCHIAI, S., KIRISHIMA, A.

1A18 河川浮遊砂の放射性セシウム捕捉ポテンシャル（RIP）と陽イオン交換容量・比表面積・有機物濃度・鉱物組成などの因子との関係

（東大院理[1]、筑波大アイソトープ[2]、東大理[3]）○高橋嘉夫[1]、栗原雄一[1]、ファンチャオフイ[1]、谷口圭輔[2]、三浦輝[3]、恩田裕一[2]

1. 背景： 固液系でのあるイオンの固相への吸着のしやすさは、固液分配係数（K_d）や放射性セシウム捕捉ポテンシャル（RIP）で表現される。そしてこの K_d や RIP は、固相の理化学特性、例えば陽イオン交換容量、比表面積、鉱物組成、有機物含量に大きな影響を受ける。これらの因子の影響を解明することは、懸濁粒子への放射性セシウムの吸着特性の系統的な理解に寄与するだけでなく、K_d や RIP の地域差を解釈する上でも有効である。そこで本研究では、福島・宮城地域の阿武隈川及び浜通りの河川 30 地点で採取された浮遊砂や周辺土壌について、これら因子と RIP の経験的な関係を多重回帰分析により求め、各因子が RIP や Kd にどのような影響を与えるかを明確にすることを目的とした。

2. 方法： 福島・宮城地域の河川 31 地点の浮遊砂試料、川俣町山木屋地区の土地利用別の土壌試料（62 試料）などを分析試料として用い、以下の実験・解析を行った。固相に対するセシウムの吸着分配係数 K_d を ^{137}Cs トレーサー用いて測定した。RIP（Radiocesium interception potential）値は、カルシウムマスク法（Wauters et al., 1996）で求めた。陽イオン交換容量（CEC）、比表面積、有機物含量（OC）は、それぞれ Schofield、レーザー光散乱法、CHN 分析装置により求めた。鉱物組成は、粉末 X 線回折（XRD）パターンに現れる雲母と石英のピーク比（M/Q 比）を用いて考慮した。各説明変数の間に多重共線性（＝説明変数間の相関が高く、重回帰解析の結果に悪影響が出る状態）がないことを、VIF を算出することにより確認した後、強制投入法により多重回帰式を得た。統計解析には、R(ver.3.0.2)を用いた。

3. 結果と考察： RIP 値と K_d、CEC、OM、M/Q 比、比表面積との比較を行った。このうち K_d は RIP とよく相関していた。K_d 値はセシウム濃度に依存して変化するが、低濃度の場合には FES サイトに対する吸着が支配的となるので、低濃度領域での K_d は RIP とよく相関することが期待される。陸水中のセシウム濃度は低濃度なので、これ以降（K_d ではなく）RIP を用いてセシウムの吸着の大小を議論する。RIP は CEC に対して見かけ上負の相関があるように見えるが、CEC、OM、M/Q 比、比表面積の 4 つのパラメータを考慮した重回帰分析を行うことにより、RIP は CEC に対して正の相関を持つことが分かった。同様に OM に対して RIP は負の相関をみせることが過去の研究から期待されるが、見かけ上明確な相関はみえなかった。これも CEC と同様に、CEC、OM、M/Q 比、比表面積の 4 つのパラメータを考慮した重回帰分析を行うことにより、RIP は OM に対して負の相関を持つことが分かった。試料の比表面積に対しては、RIP は正の相関をみせることが期待されるが、一部相関からはずれる点が存在した。これらは雲母の割合が低い試料であり、鉱物組成を補正した解析を行う必要がある。XRD 分析から、M/Q 比の増加に対して RIP は増加する傾向を示した。これは雲母系鉱物に対してセシウムが特異的に吸着することを反映している。

以上のことから、土壌の母岩や土壌タイプによる鉱物生成の違い、有機物濃度、CEC、比表面積（粒径）に着目し、多重回帰分析を行うことで、RIP の違いを系統的に理解できることが分かった。このことは、各地域の地質や土壌の違いから RIP の差違を解釈できることを意味し、これまで報告されている福島の各地域の RIP の差を解釈する上でも有用である。

Relationship between radiocesium interception potential (RIP) and various factors such as cation exchange capacity, specific surface area, organic carbon content, and mineral composition for suspended sediment in river water.

TAKAHASHI, Y., KURIHARA, Y., FAN, Q., TANIGUCHI, K., MIURA, H., ONDA, Y.

1B01 フェルミウム(Fm, Z=100)およびメンデレビウム(Md, Z=101)の第一イオン化エネルギー測定

(原子力機構[1], 茨城大院理工[2], 徳島大院医[3], 理研[4], 新潟大院自然[5], 大阪大学院理[6], CERN[7], マインツ大[8]) ○佐藤哲也[1], 浅井雅人[1], 金谷佑亮[1,2], 塚田和明[1], 豊嶋厚史[1], 武田晋作[3], 水飼秋菜[1,2], 永目諭一郎[1],市川進一[4], 牧井宏之[1], 長明彦[1], 阪間稔[3], 大江一弘[5], 佐藤大輔[5],重河優大[6], Thierry Stora[7], Christoph E. Düllmann[8], Matthias Schädel[1], Jens V. Kratz[8]

原子番号が 100 を超える元素では、加速器を用いた重イオン核反応で合成されるごくわずかな短寿命同位体しか取り扱うことができないため、その化学的性質はほとんど知られていない。その一方で、このような重い元素の領域では、中心電荷の増大のために相対論効果の影響が顕著となり、最外殻電子軌道まで大きく影響を受ける場合がある。実験的に第一イオン化エネルギー(IP)を決定することにより、最外殻電子軌道の安定性に関する情報が得られる。われわれは、重い元素に適用可能な IP 決定法として、表面電離過程におけるイオン化効率の IP 依存性を応用した手法を開発し、ローレンシウム(Lr, Z = 103)の IP 測定に成功した[1]。今回、本手法を用いて、100 番元素 Fm および 101 番元素 Md の IP を決定したので報告する。

実験は原子力機構タンデム加速器実験施設で行った。本実験系におけるイオン化効率の IP 依存性を調べるため、タンデム加速器からの ^{11}B ビームによる重イオン核反応で生成した ^{80}Rb, ^{157}Er, ^{162}Tm, ^{168}Lu, ^{142,143}Eu, ^{143m}Sm, ^{148}Tb,^{153,154}Ho, ^{165}Yb および ^{49}Cr について、各同位体の表面電離過程におけるイオン化効率を測定した。核反応により生成した核反応生成物は、He/CdI_2 ガスジェット搬送法により、速やかにオンライン同位体分離器(JAEA-ISOL)に装着された表面電離型イオン源へと搬送される。イオン源内で表面電離された核反応生成物は、イオンビームとして引き出され、質量分離される。表面電離にかかわる表面にはタンタルを用いた。質量分離により選別した目的の同位体イオンビームを ISOL 末端で捕集し、放射線測定によりイオン収量を決定する。イオン化効率算出のため、ガスジェット搬送された核反応生成物の直接捕集・測定も合わせて行った。^{243}Am(^{11}B, 5n)反応で生成する ^{249}Fm($T_{1/2}$ = 2.6 分)ならびに ^{243}Am(^{12}C, 4n)反応による ^{251}Md($T_{1/2}$ = 4.27 分)についても同様にイオン化効率を測定した。

これらの測定の結果、イオン源温度 2800K において、約 5.5 ～7 eV の範囲で IP 決定に適用可能な IP-イオン化効率相関曲線を得ることができた。^{249}Fm および ^{251}Md のイオン化効率はイオン源温度 2800K でそれぞれ 1.2%だった。得られたイオン化効率に対して相関曲線を適用することで、Fm および Md の IP を求めることができた。

発表では、本研究で得られた値と、軽いアクチノイドからの類推によって得られた推定値とを比較する。

[1] T. K. Sato, *et al*., Nature, **520**, 209 (2015).

Measurement of the first ionization energies of fermium (Fm, Z = 100) and mendelevium (Md, Z = 101)

SATO, T. K., ASAI, M., KANEYA, Y., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., TAKEDA, S., MITSUKAI, A., NAGAME, Y., ICHIKAWA, S., MAKII, H., OSA, A., SAKAMA, M., Ooe, K., SATO, D., SHIGEMATSU, Y., STORA, T., DÜLLMANN, Ch. E., SCHÄDEL, M., KRATZ, J. V.

1B02 表面電離イオン化における元素の吸着挙動 —103 番元素ローレンシウム（Lr）の吸着エンタルピー測定を目指して—

(茨城大院理工[1]、原子力機構[2]、新潟大院自然[3]、広島大院理[4]、PSI[5])
○金谷佑亮[1,2]、佐藤哲也[2]、浅井雅人[2]、塚田和明[2]、豊嶋厚史[2]、永目諭一郎[1,2]、大江一弘[3]、宮下直[4]、長明彦[2]、Robert Eichler[5]

103 番元素ローレンシウム(Lr)はアクチノイド系列末端に位置する元素であり、短寿命・低生成量という特徴からその化学的性質はほとんど知られていない。我々のグループは、これまでに高温の金属表面で起こる表面電離過程を応用して、Lr の第一イオン化エネルギーを決定し、Lr 原子の電子配置が、周期表から予想される$[Rn]5f^{14}7s^{2}6d$ではなく$[Rn]5f^{14}7s^{2}7p_{1/2}$となることを示唆する結果を得た[1]。半経験的予測に基づいた計算によると、Lr の揮発性は p 軌道に電子をもつことにより、同族元素ルテチウム(Lu)$[Xe]4f^{14}6s^{2}5d$と比較して高くなることが予想されている[2]。そこで Lr の揮発性について、金属表面に対する吸着挙動（吸着エンタルピー）という観点から着目した。本研究では、様々な吸着エンタルピーを持つ短寿命希土類同位体ならびに Lr について、金属表面への吸着挙動を調べ、Lr の吸着エンタルピーの推定を目指した。

実験は原子力機構タンデム加速器に設置された ISOL(オンライン同位体分離器)を用いて行った。タンデム加速器からの $^{11}B^{4+}$ ビームを用いた重イオン核反応により ^{143}Sm、^{142m,143}Eu、^{148m}Tb、^{153,154}Ho、^{157}Er、^{162}Tm、^{165}Yb、^{168}Lu 及び ^{80}Rb を合成した。合成した各同位体を He/CdI_2 ガスジェット搬送法によって、ISOL に装着した表面電離イオン源へと迅速に搬送し、イオン化した。イオン化した各同位体を質量分離後、捕集、放射線測定によりイオン量を決定した。これを各同位体の生成量と比較し、それぞれのイオン化効率を得た。イオン源温度 2850 ~ 2350 K の範囲で測定を行い、得られたイオン化効率について、イオン源温度より予想される計算値[1]との比較を行った。その結果、特に吸着エンタルピーの大きな Lu や Tb では、イオン源温度の低下に伴って、イオン化効率が計算値に比べて小さくなる傾向が見られた。Lr についても同様の実験を行ったところ、実験値と計算値との間に明確な差は観測できなかったことから、Lr は少なくとも Lu に比べ揮発性が高いことが示唆された。

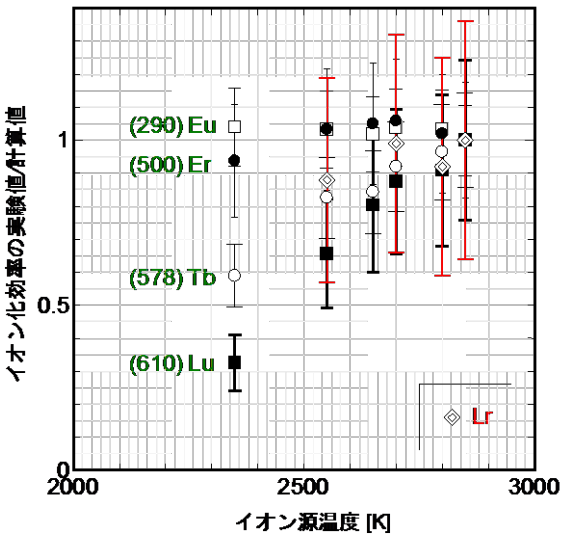

図　Eu,Er,Tb,Lu 及び Lr のイオン源温度に対するイオン化効率の比。() 内の数字は Ta 表面に対する各元素の吸着エンタルピー[kJ/mol]。

[1] T. K. Sato *et al.*, Nature, **520**, 209 (2015).
[2] B. Eichler *et al.*, Inorg. Chim. Acta, **146**, 261 (1988).

Adsorption Behavior of Elements in Surface Ionization
: Towards Measurement of Adsorption Enthalpy of Lawrencium (Lr)
KANEYA, Y., SATO, K, T., ASAI, M., TSUKADA, K., TOYOSHIMA, A., NAGAME, Y., OOE, K., MIYASHITA, S., OSA, A., EICHLER, R.,

1B03 ^{235m}U の壊変過程の解明を目指した低エネルギー内部転換電子分光測定

(阪大院理 [1])○重河優大 [1]、笠松良崇 [1]、安田勇輝 [1]、篠原厚 [1]

【緒言】 内部転換のような原子核と軌道殻電子の相互作用を伴う核壊変過程では、軌道殻電子の状態に依存して核壊変の確率（壊変定数）が変化することが期待される。^{235m}U は内部転換のみによって脱励起する核種であり、76.8 eV という非常に小さい励起エネルギーを持つため、化学状態の変化に伴って最大 5 %程度の壊変定数の変化が観測された[1]。過去にいくつかの化学状態に対して壊変定数の測定が行われたが、系統的な理解には至っていない。本研究は、^{235m}U の内部転換電子のエネルギースペクトルを測定し、様々な化学状態について電子スペクトルと壊変定数の相関を調べることで、^{235m}U の脱励起過程を詳細に調べることを目標とする。今回は、低エネルギー内部転換電子分光器を製作し、^{51}Cr, ^{48}V のオージェ電子を測定することで分光器のテストを行った。また、^{239}Pu 線源を作製し、実際に反跳核捕集装置[2]を用いて ^{239}Pu 線源から ^{235m}U を捕集して、^{235m}U の壊変定数と電子スペクトルの測定を試みた。

【実験】 Fig. 1 に示す低エネルギー内部転換電子分光器を製作した。^{235m}U 試料と検出器（MCP）の間に設置されたメッシュに負電圧を印加することで、負電圧以上の運動エネルギーを持った電子のみが検出器に到達し、負電圧を掃引することでエネルギースペクトルを測定することができる。続いて、大阪大学核物理研究センターにおいて ^{51}V (p, n) ^{51}Cr, ^{48}Ti (p, n) ^{48}V 反応で EC 壊変核種 ^{51}Cr, ^{48}V を製造し、それぞれの核種を精製して電着線源を作製した。電子分光器によってそれぞれの核種のオージェ電子（^{51}Cr: 472 eV, ^{48}V: 418 eV）のエネルギースペクトルを測定した。また、^{239}Pu を精製し、電着線源（10.5±0.2 μgcm^{-2}）と沈殿線源（28.8±0.4 μgcm^{-2}）を作製した。反跳核捕集装置を用いて窒素 1 気圧中または真空中で ^{239}Pu から ^{235m}U を銅板に捕集し、電子分光器を用いて ^{235m}U の壊変定数と電子スペクトルの測定を試みた。

【結果】 ^{51}Cr の電子スペクトルを測定すると、電子の計数率は負電圧の増加と共になだらかに減少し、460 V から 480 V にかけて急激に減少した。472 eV のオージェ電子を 20 eV 程度の分解能で測定できることが分かった。また、電子を約 10%の高効率で測定できることが確認された。銅板に窒素 1 気圧中で捕集した場合の ^{235m}U の壊変定数は 25.2±0.2 min であり、文献値[3]に近い値を示した。また、^{235m}U の電子スペクトルを測定すると、負電圧の増加に従って計数率が減少したものの、内部転換電子由来のピークを同定するには計数率が不十分であった。今後は真空排気時間の短縮や ^{239}Pu 線源の拡大によって計数率を増やす予定である。

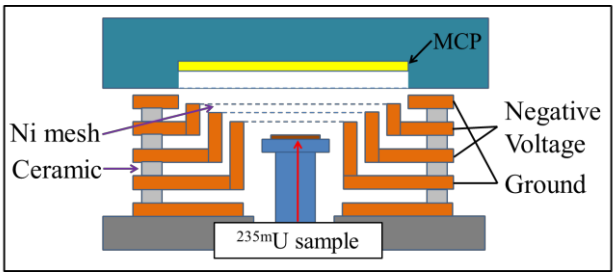

Fig. 1 Spectrometer of low-energy conversion electrons of ^{235m}U.

[1] M. N. Mevergnies and P. D. Marmol, Phys. Lett. 49B(5), 428 (1974).
[2] 重河優大 他, 第 58 回放射化学討論会 P10 (2014).
[3] M. N. Mevergnies, Phys. Lett. 26B(10), 615 (1968).

Spectroscopy of low-energy conversion electrons to investigate the deexcitation process of ^{235m}U
SHIGEKAWA, Y., KASAMATSU, Y., YASUDA, Y., SHINOHARA, A.

1B04 低エネルギー励起核 ^{229m}Th の脱励起過程における真空紫外光測定

(阪大院理[1]、京大炉[2]、東北大金研・大洗[3])○安田勇輝[1]、笠松良崇[1]、重河優大[1]、髙宮幸一[2]、大槻勤[2]、三頭聰明[3]、篠原厚[1]

【緒言】 ^{229m}Th という核異性体は 7.8 ± 0.5 eV という非常に低い励起エネルギーを持ち[1]、この値は波長 160 nm の真空紫外光に相当する。^{229m}Th の脱励起過程としては内部転換や光子(γ 線)放出が考えられるが、脱励起時に外殻軌道電子と相互作用し、化学状態によって壊変機構（半減期）が変化する可能性が指摘されている。しかし、この ^{229m}Th の励起エネルギーの値は、高い励起状態から ^{229m}Th 及び基底状態の ^{229g}Th への遷移のエネルギー値の差によって間接的に求められた値であり、この核異性体からの脱励起過程を直接観測する事自体も非常に難しい。過去に半減期が約 6 h の ^{229m}Th からの光子放出が報告されているが[2]、この光子が娘核種からの放射線による Cherenkov 光である可能性も指摘されている。本研究では光子測定によって ^{229m}Th の脱励起過程を直接観測し、その化学状態依存性を観測することを目的とする。今回は放射化学的技法を用いて、異なる化学状態の ^{229m}Th 試料を調製し、これまでに培ってきた低バックグラウンド光子測定の技術を用いて光子測定を行った。

【実験・結果】 陰イオン交換により親核種である ^{233}U から ^{229m}Th を化学分離した。^{233}U を樹脂に着点し、9 M 塩酸を通して ^{233}U の娘核種を何度か洗い流した後、一定時間（約 2 h または 13 h）静置した。成長した ^{229m}Th を分離後サマリウム共沈法[3]によりフッ化物沈殿と水酸化物沈殿の 2 種類の沈殿試料を調製し、光電子増倍管を用いて 4–10 eV（λ = 115-320 nm）の範囲で光子測定を行った。

成長時間を 2 h とした試料では、バックグラウンドに対して有意な光子放出は観測されなかった。一方、成長時間を 13 h とした試料では、1~3 h 程度の半減期に相当する光子放出の減衰が観測された。しかし、この減衰成分が Bi や Pb といった娘核種によって引き起こされた可能性を考慮し、^{229m}Th を ^{233}U から分離後、再精製をしてから光子測定を行った。これらの試料からは有意な光子放出が観測されなかったため、観測された光子放出の減衰は娘核種由来のものであると考えられる。結論として、過去の光子観測実験[2]の 100 倍以上の量の ^{233}U を用いたが、今回用いた 2 種類の化学状態の試料からは ^{229m}Th 由来の光子放出は観測されなかった。

また、過去に報告された ^{229m}Th からの光子放出を確認するため、その実験と同様の ^{229m}Th 試料を調製するために反跳核捕集装置（CARP）[4]を作成した。この装置を用いて、^{233}U 電着試料から MgF_2 ガラス皿中に反跳捕集した ^{229m}Th 試料に対しても光子測定を試みたので、発表ではその結果も合わせて報告する。

[1] B. R. Beck *et al*, LLNL-PROC-415170 (2009).
[2] X. Zhao *et al*., Phys. Rev. Lett. **109**, 160801 (2012).
[3] H. Kikunaga *et al*, Appl. Radiat. Isot. **67**, 539 (2009).
[4] 重河優大他、第 58 回放射化学討論会、P10 (2014).

Search for the vacuum ultraviolet photons emitted from ^{229m}Th samples

YASUDA, Y., KASAMATSU, Y., SHIGEKAWA, Y., TAKAMIYA, K., OHTSUKI, T., MITSUGASHIRA, T., SHINOHARA, A.

1B05 ドブニウム(Db)フッ化物錯体の同定に向けた HF/HNO_3 水溶液中における Nb，Ta の陰イオン交換実験

(原子力機構[1]、茨城大院理工[2]、新潟大院自然[3]、理研仁科セ[4])
○豊嶋厚史[1]、水飼秋菜[1,2]、村上昌史[3]、佐藤大輔[3]、本山李沙[3]、
大江一弘[3]、小森有希子[4]、羽場宏光[4]、浅井雅人[1]、塚田和明[1]、
佐藤哲也[1]、金谷佑亮[1,2]、永目諭一郎[1]

【緒言】これまで我々はドブニウム(Db)フッ化物の陰イオン交換挙動を調べ、14 M HF 水溶液中では同族元素である Nb、Ta よりも吸着率が低いこと、0.03 M HF/0.1 M HNO_3 水溶液中では Nb に類似した挙動を示すことを明らかにした[1, 2]。しかしながら、5 族元素、特に Nb は HF 濃度や酸性度によってフッ化物錯体やオキシフッ化物錯体など異なる錯体を形成するため[3,4]、単純に吸着率の値から Db フッ化物錯体の性質を推論するのは難しい。そこで我々は、まず Nb のオキシフッ化物錯体($[NbOF_5]^{2-}$)からフッ化物錯体($[NbF_6]^-$、$[NbF_7]^{2-}$)への形成反応[3,4]に着目した。Db に対して同様の反応が観測されれば、Db オキシフッ化物錯体の形成が推定できる。本研究では、モデル実験として Nb と Ta の陰イオン交換実験を行い、特に Nb の錯形成について検証したので報告する。

【実験】原子力機構タンデム加速器と理研 AVF サイクロトロンにおいて、それぞれ $^{nat}Zr(p, xn)$反応と $^{nat}Hf(p, xn)$反応によって ^{95g}Nb と ^{179}Ta を生成した。イオン交換法により無担体トレーサーを調製した。トレーサーを含む 1.0－24 M HF/2.0 M HNO_3 水溶液 3 mL と陰イオン交換樹脂（三菱化学 MCI GEL CA08Y）約 50 mg を一定時間振とうした後、30 秒間遠心分離し、水溶液を 1 mL 分取した。これらの試料に含まれる ^{95g}Nb のγ線ならびに ^{179}Ta 起源の X 線を測定し、分配係数（K_d 値）を導出した。

【結果と考察】調べた HF 濃度範囲において、Nb の K_d 値は 3 M HF までほぼ一定で、6 M 以上で急激な増加を示した。一方、Ta の K_d 値は HF 濃度の増加に対して単調減少を示した。これらの K_d 値の変化は文献[3,4]や我々が以前行った HF 水溶液系における EXAFS 測定の結果と定性的に一致しており、Nb は 6 M 以上の HF でオキシフッ化物錯体からフッ化物錯体を形成し、Ta はフッ化物錯体として存在していると考えられる。また、HF 濃度の変化に対して、オキシフッ化物錯体$[NbOF_5]^{2-}$の K_d 値は変化しない一方、フッ化物錯体$[TaF_6]^-$や$[TaF_7]^{2-}$の K_d 値は単調減少を示しており、化学種に対する K_d 値変化の付加的な情報が得られた。結論として、本実験条件ではオキシフッ化物からフッ化物錯体への形成が観測でき、また異なる化学種に対して K_d 値の HF 濃度依存性が異なることから、Db の K_d 値の変化を調べる事によりその化学種の情報が得られると期待される。討論会では、自動迅速イオン交換分離装置を用いた Nb と Ta の陰イオン交換クロマトグラフ挙動についても報告する。

【参考文献】

[1] K. Tsukada *et al*., Radiochim. Acta **97**, 83 (2009).

[2] Y. Kasamatsu *et al*., Chem. Lett. **38**, 1084 (2009).

[3] O. L. Keller, Jr., Inorg. Chem. **2**, 783 (1963).

[4] D. V. Tsikaeva *et al*. Rus. J. General Chem. **57**, 866 (1987).

Ion-exchange experiments of Nb and Ta in HF/HNO_3 solution for identification of fluoride species of Db

TOYOSHIMA, A., MITSUKAI, A., MURAKAMI, M., SATO, D., MOTOYAMA, R., KOMORI, Y., HABA, H., ASAI, M., TSUKADA, K., SATO, T. K., KANEYA, Y., NAGAME, Y.

1B06 ラザホージウムの陰イオン塩化物錯体の抽出における分配係数の決定

(阪大院理[1]、理研仁科セ[2]、新潟大理[3]、阪大 RI セ[4])○横北卓也[1,*]、笠松良崇[1]、重河優大[1]、安田勇輝[1]、中村宏平[1]、木野愛子[1]、豊村恵悟[1]、高橋成人[1]、羽場宏光[2]、小森有希子[2]、村上昌史[3]、吉村崇[4]、篠原厚[1]
(現 日立 GE*)

【緒言】 本研究グループは 104 番元素ラザホージウム (Rf) の抽出挙動の時間依存性を調べることにより化学平衡到達を観測し、その分配係数 (K_d) を取得することを目的に研究を進めている。これまで、加速器オンラインで固液抽出における振とう時間を変化できるバッチ型固液抽出装置 (AMBER) の開発[1]と Rf の基礎研究として同族元素の Zr と Hf、擬似同族元素 Th を用いた Aliquat 336/HCl 系の固液抽出を行い、Rf 実験の実験条件を検討してきた[2,3]。今回、理研 AVF サイクロトロンを用いて ^{261}Rf を製造し He/KCl ガスジェット搬送システム、AMBER、自動α線計測装置[4]を用いて Rf の Aliquat 336/HCl 系の固液抽出を行った。

【実験・結果】 Figure 1 に実験の概念図を示す。^{261}Rf と ^{169}Hf を ^{248}Cm(^{18}O,5*n*) と ^{nat}Gd(^{18}O,*xn*)反応によって製造しながら、継続的にガスジェットにより化学実験室に搬送し、AMBER の溶液化部 (ASO) に捕集した。一定時間捕集後、0.25 mL の 7.9 M または 9.0 M HCl でこれらを溶液化し、1.11–1.62 mg の 28 wt% Aliquat 336 樹脂を含む AMBER の化学反応容器に送液した。送液後、一定時間 (10、30、60 s) 振とうし、その後、空圧により溶液のみを溶出させ固液分離を行い、Ta 皿に溶液を捕集した。捕集した溶液は自動α線計測装置の高温 He ガスとハロゲンランプにより蒸発乾固させ、乾固後、Si 検出器でα線測定を行った。溶液の標準放射能を調べるために樹脂を使用せずに同様の操作を行う比較実験も行った。

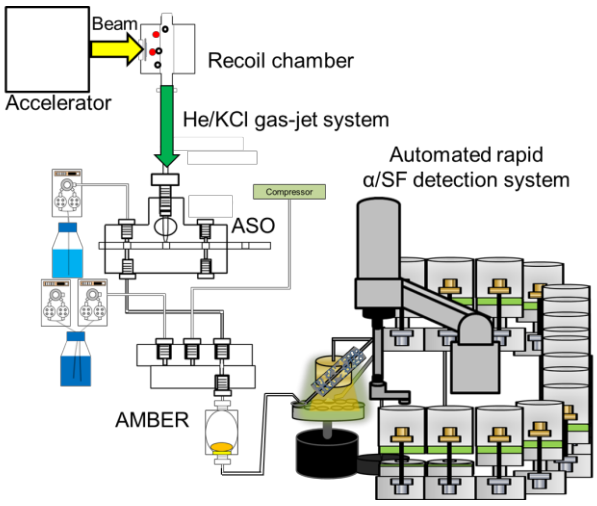

Figure 1. Schematic of Rf experiment.

Rf の抽出挙動の時間依存性を調べ、Rf の抽出反応の化学平衡到達を観測することに成功した。本抽出系では同族元素と同様に Rf も迅速に平衡到達することがわかった。また、得られた Rf の K_d 値は同族元素の Zr と Hf、擬似同族元素の Th に比べて大きいことがわかった。

(1) Y. Kasamatsu et al., Radiochim. Acta **103**, 513 (2015).
(2) T. Yokokita et al., ICIE 2014, O17 (2014).
(3) 横北卓也 他, 第 58 回放射化学討論会 P02 (2014).
(4) H. Haba et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. **45**, 204 (2012).

Determination of the distribution coefficients in the extraction of anionic chloride complexes of rutherfordium
YOKOKITA, T., KASAMATSU, Y., SHIGEKAWA, Y., YASUDA, Y., NAKAMURA, K., KINO, A., TOYOMURA, K., TAKAHASHI, N., HABA, H., KOMORI, Y., MURAKAMI, M., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.

1B07 超重元素の溶液化学研究に向けた GARIS ガスジェット直結型フロー溶媒抽出装置の開発

（理研仁科セ[1], 新潟大院自然[2], 原子力機構[3], 筑波大数理[4], 東北大電子光セ[5], オスロ大[6]）○小森有希子[1], 羽場宏光[1], 大江一弘[2], 豊嶋厚史[3], 水飼秋菜[3], 村上昌史[2], 佐藤大輔[2], 本山李沙[2], 矢納慎也[1], 渡邉慶子[1], 坂口綾[4], 菊永英寿[5], Jon Petter Omtvedt[6]

【緒言】 本研究グループでは 106 番元素 Sg ならびに 107 番元素 Bh の溶液化学研究を目指し，理研 GARIS ガスジェットシステム[1]に結合した迅速溶媒抽出装置の開発に取り組んでいる．本装置は，連続溶液化装置（MDG），フロー溶媒抽出器（FSE），液体シンチレーション検出器から成る（Fig. 1）．今回，ガスジェット搬送した核反応生成物を 1 mL/min 程度の低流速で連続的かつ高効率に溶液化するため，大江ら[2]が開発した MDG を改良し，その性能評価を行った．さらに，文献[3]を参考にしてテフロンキャピラリーと相分離器から成る FSE を製作し，Bh の同族元素である Tc と Re の放射性トレーサーを用いて，硝酸-トリオクチルアミン（TOA）/トルエン系における溶媒抽出挙動を調べた．

【実験】 理研 AVF サイクロトロンを用いて ^{nat}Zr(d, xn)および ^{nat}Hf(d,xn)反応によりそれぞれ製造した ^{90m,g}Nb（m: $T_{1/2}$ = 18.8 s; g: $T_{1/2}$ = 14.6 h），^{178a}Ta（$T_{1/2}$ = 2.36 h）を He/KCl ガスジェット法で MDG に搬送し，1 M HF を用いて溶液化した．溶出液について Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーを行い，溶液化効率を求めた．FSE の性能試験では，水相に ^{95m}Tc（$T_{1/2}$ = 61 d）と ^{183}Re（$T_{1/2}$ = 70 d）を含む 0.1, 1 M HNO_3，有機相に 0.005–0.1 M TOA/トルエンを用いて，各相を 1 mL/min の流速でテフロンキャピラリー（内径 0.50 mm；長さ 5–100 cm）に混合送液した後，テフロン膜（ADVANTEC T100A013A；T300A013A）を装着した相分離器を用いて両相を分離した．両相の γ 線スペクトロメトリーから ^{95m}Tc と ^{183}Re の抽出分配比を求めた．

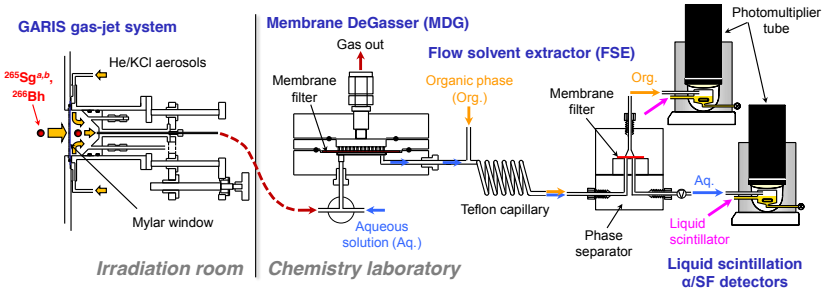

Fig. 1. Layout of the flow solvent extraction apparatus coupled to the GARIS gas-jet system at RIKEN.

【結果と考察】 He 流量：1.5 L/min，1 M HF 流速：1 mL/min の条件で，^{90g}Nb と ^{178a}Ta の MDG による溶液化効率は 80%を超える高い値を示した．しかしながら，短寿命の ^{90m}Nb の溶液化効率は 50%程度であり，溶解に十数秒を要していることが示唆された．一方，^{95m}Tc と ^{183}Re の FSE 抽出では，40 cm のテフロンキャピラリーで抽出平衡に到達し，得られた分配比はバッチ的手法で得られた値に良く一致した．

[1] H. Haba et al., Chem. Lett. **38**, 426 (2009).
[2] K. Ooe et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **103**, 1317 (2015).
[3] 川久保進，山根兵，J. Flow Injection Anal. **21**, 11 (2004).

Development of a flow solvent extraction apparatus coupled to the GARIS gas-jet system for aqueous chemistry of superheavy elements

KOMORI, Y., HABA, H., OOE, K., TOYOSHIMA, A., MITSUKAI, A., MURAKAMI, M., SATO, D., MOTOYAMA, R., YANOU, S., WATANABE, K., SAKAGUCHI, A., KIKUNAGA, H., OMTVEDT, J. P.

1B08 TTA 逆相クロマトグラフィー測定による超重元素 Rf の陽イオンフッ化物錯形成の F^- 濃度依存性

（金沢大院自然[1]、理研仁科セ[2]、原子力機構[3]、新潟大院自然[4]、東北大電子光セ[5]、茨城大院理工[6]、金沢大理工[7]）○福田芳樹[1]、北山雄太[1]、羽場宏光[2]、豊嶋厚史[3]、塚田和明[3]、小森有希子[2]、村上昌史[2,4]、菊永英寿[5]、M. H. Huang[2]、大江一弘[4]、水飼秋菜[3,6]、上野慎吾[1]、谷口拓海[1]、林和憲[1]、谷津由香里[1]、千代西尾伊織[7]、村上拳冬[7]、大江崇太[7]、森谷紘基[7]、横山明彦[7]

【緒言】これまで、超重元素ラザホージウム（Rf）の陽イオンフッ化物錯体に関する研究は陽イオン交換法を用いて行われてきたが、溶存化学種の同定には至っていない。そこで我々は、酸性キレート抽出剤 TTA が特定の化学種に高い選択性を持つ事に着目し、TTA-octanol (50wt%) 溶液を保持樹脂 CHP20/P20 に 1:1 の重量比で保持させた TTA 樹脂を新たに開発した。本研究では、この TTA 樹脂を用いた逆相クロマトグラフィーにより、HF/HNO_3 溶液中での Rf の溶存化学種の同定ならびにその陽イオンフッ化物錯体の性質を明らかにすることを目指している。今回、HF/0.01 M HNO_3 溶液における Rf と同族元素 Zr, Hf の TTA 樹脂への吸着率（%ads）を調べたので報告する。

【実験】理化学研究所の K70AVF サイクロトロンを用いて、^{248}Cm(^{18}O, 5n)^{261}Rf, ^{nat}Y(d, xn)^{89m}Zr, ^{nat}Gd(^{18}O, xn)^{85}Zr, ^{nat}Lu(d, xn)^{175}Hf, ^{nat}Gd(^{18}O, xn)^{169}Hf 反応によって、実験に必要な短寿命核種を生成した。反応生成物を KCl/He ガスジェット法により迅速に実験室に輸送し、迅速化学分離装置に捕集した。捕集した反応生成物を各濃度の HF/0.01 M HNO_3 溶液（第一溶離液）により溶液化し、TTA 樹脂が充填されたマイクロカラム（1.6 mmϕ × 7 mm）に流速 0.1 mL/min で導入した。第一溶離液を 125 μL 捕集後、0.1 M HF/0.1 M HNO_3 溶液（第二溶離液）を 200 μL 導入し、すべての吸着イオンをカラムから溶出させた。Zr, Hf の実験では、それぞれの溶出液に対して Ge 半導体検出器を用いてγ線測定を行った。Rf の実験では、収集した溶離液を蒸発乾固後、Si 半導体検出器を用いてα線測定を行った。第二溶離液の放射能に対する第一, 第二溶離液の合計放射能の比から吸着率（%ads）を求めた。

【結果】Rf を用いた 1001 回の溶離実験の結果、8.00-8.40 MeV の範囲に ^{261}Rf とその娘核 ^{257}No のαイベントが 160 カウント観測された。その内、^{261}Rf 及び ^{257}No のα線の同時計数事象は 21 イベント観測された。溶離実験から得られた Rf 及び Zr, Hf の吸着率のフッ化物イオン濃度（$[F^-]_{eq}$）依存性を図 1 に示す。Zr, Hf の吸着率がいずれも $[F^-]_{eq} > 4.0 \times 10^{-5}$ M で減少を示しているのに対し、Rf の吸着率は $[F^-]_{eq} < 5.0 \times 10^{-4}$ M では約 60%と一定で、$[F^-]_{eq} = 9.0 \times 10^{-4}$ M で減少を示している。このことから、$[F^-]_{eq} > 4.0 \times 10^{-5}$ M において、TTA 樹脂に吸着する Rf 陽イオンフッ化物錯体は Zr, Hf 錯体よりも安定に存在していることが示唆される。

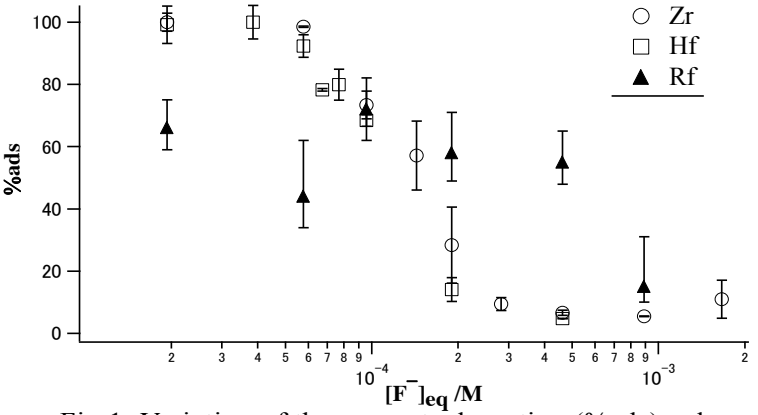

Fig.1. Variation of the percent adsorption (%ads) values for Zr, Hf and Rf on the TTA resin as a function of the equilibrium concentration of F^- ($[F^-]_{eq}$).

Dependence on F^- concentration of cationic fluoride complexation of super-heavy element rutherfordium by using TTA-reversed-phase chromatography

FUKUDA, Y., KITAYAMA, Y., HABA, H., TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., KOMORI, Y., MURAKAMI, M., KIKUNAGA, H., M. H. HUANG., OOE, K., MITSUKAI, A., UENO, S., TANIGUCHI, T., HAYASHI, K., YATSU, Y., CHIYONISHIO, I., MURAKAMI, K., OOE, S., MORIYA, K., YOKOYAMA, A.

1B09 硫酸-Aliquat336 系における Mo ならびに W の溶媒抽出挙動: 超重元素 Sg の硫酸錯体形成に向けたモデル実験

(茨城大院理工[1]、原子力機構[2]、新潟大院自然[3]、理研仁科セ[4])
○水飼秋菜[1,2]、豊嶋厚史[2]、金谷佑亮[1,2]、大江一弘[3]、佐藤大輔[3]、村上昌史[3]、小森有希子[4]、羽場宏光[4]、浅井雅人[2]、塚田和明[2]、佐藤哲也[2]、永目諭一郎[2]

【緒言】硫酸錯体のような無機金属錯体においては、中心金属のイオン半径がその錯形成に対して支配的となる。超重元素シーボーギウム(Sg)は同族元素 Mo, W よりもイオン半径が大きいと理論的に予測されており、同族元素に比べて硫酸錯体を形成しにくいと考えられる。そのため、これを実験的に明らかにすることで、そのイオン半径や相対論効果の影響を検証できると期待される。しかしながら、^{265}Sg の半減期は 10 秒程度と非常に短く、また生成断面積も小さい。そのため実験に際しては、迅速な溶媒抽出が可能な装置の開発が求められる。本研究では、Sg の硫酸錯体形成のモデル実験として硫酸-Aliquat336 系における Mo と W の溶媒抽出挙動を調べたので報告する。

【実験】理研 AVF サイクロトロンにおいて ^{nat}Zr(α, xn)^{93m}Mo 反応により ^{93m}Mo ($T_{1/2}$ = 6.85 h)を合成した。反応生成物を KCl/He ガスジェット法により化学室まで搬送し、Naflon® シートに捕集した。捕集した生成物を 0.1-8.6 M 硫酸 100 μL に溶解し、同じ水溶液を、600 μL 加えたのち 0.2 M Aliquat336-トルエン溶液を 700 μL 加えて 3 分間振とうした。遠心分離後、各相から 500 μL ずつ分取し、Ge 検出器を用いて γ 線を測定した。分配比 D は二相間の放射能比として定義した。また、^{181}Ta(d, $2n$)^{181}W 反応によって ^{181}W ($T_{1/2}$ = 121.8 d)を合成した。原子力機構において Ta 標的からイオン交換法を用いて化学分離した後、^{93m}Mo と同様のバッチ抽出実験を行った。

【結果と考察】D 値の硫酸濃度依存性を Fig.1 に示す。Mo、 W ともに硫酸濃度 0.1 – 3.0 M の範囲で D 値が緩やかに減少し、3.0 M 以上で急激に増加している。この増加は 3.0 M 以上での陰イオン硫酸錯体の形成を示唆している。抽出化学種の情報を得るため、D 値の Aliquat336 濃度依存性について更に調べた。その結果、Mo, W ともに 5.0 M 以上で $R_2{\cdot}MO_2(SO_4)_2$ (R = Aliquat336, M = Mo, W)として抽出されていることが分かった。この条件を Sg に適応することで、その硫酸錯体形成を明らかにできると期待される。討論会では、現在開発中の迅速溶媒抽出装置を用いた実験の結果についても発表する。

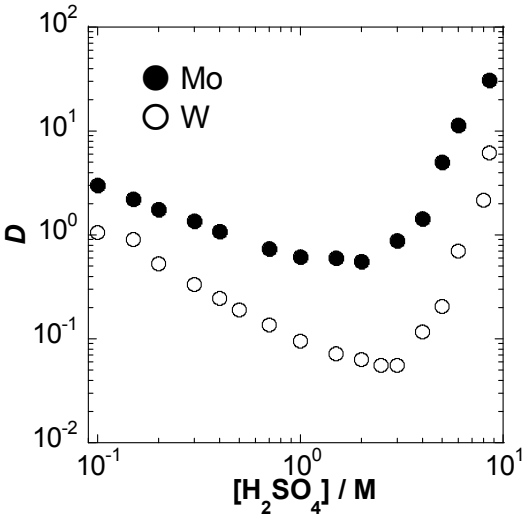

Fig.1. Variation of D values of Mo and W as a function of H_2SO_4 concentration ([H_2SO_4]).

Extraction behavior of Mo and W into toluene with Aliquat336 from H_2SO_4 solution as model experiments for Sg
MITSUKAI, A., TOYOSHIMA, A., KANEYA, Y., OOE, K., SATO, D., MURAKAMI, M., KOMORI, Y., HABA, H., ASAI, M., TSUKADA, K., SATO, T.K., NAGAME, Y.

1B10 炭素安定同位体比を利用した土壌から植物への炭素の移行割合推定

（放医研）○田上恵子、内田滋夫、石井伸昌

【緒言】炭素-14（^{14}C）は TRU 廃棄物に含まれる物理学的半減期 5700 年の長半減期核種であり、安全評価上重要な核種である。地下に埋設処分された後、生活圏に移行する ^{14}C の人への影響評価では、土壌−農作物を介した経口摂取が考えられている。しかし、土壌から農作物への移行はほとんど研究されておらず、過大評価されることが多い。本研究では、土壌中の炭素の植物への移行について適切なパラメータ値を求めるために、炭素安定同位体比に着目した。土壌中の炭素同位体比（$\delta^{13}C$）は大気よりも軽いため、土壌起源炭素が植物に利用される（経根もしくは大気放出された CO_2 が光合成で同化される）のであれば、それに比例して軽い炭素同位体比の植物が生産されると推察されるためである。

【実験】農耕地土壌（水田 63 地点、芋畑 21 地点、葉菜畑 42 地点）と収穫期に採取した農作物（米、芋類、葉菜類）は 2002-2014 年に採取した。土壌と農作物はそれぞれ粉砕し、土壌は 10-15 mg、農作物は 1-2 mg を分取し、IRMS（Delta V, Thermofisher Scientific）により２回測定を行った。得られた $^{13}C/^{12}C$ は標準物質 VPDB の比に対する千分偏差、すなわち$\delta^{13}C$（‰）で求めた。

【結果と考察】まず玄米と白米の$\delta^{13}C$ を比較したところ、明らかに玄米の値が低くなった。玄米に含まれる糠層には光合成産物が代謝されて作られた脂質が含まれるためと考えられた。土壌との相関を検討する際、作物の$\delta^{13}C$ 変動要因となる代謝産物の影響を減らす必要であることから、代謝産物の少ない白米を測定対象とした。芋類、葉菜類では光合成産物を反映した部位はないが、脂質が少ないので、全体を試料とした。

測定の結果を図１に示す。土壌の$\delta^{13}C$ は、以前にその場所に生育していた植物の種類（C3 または C4 植物）や有機肥料の影響を受けて大きく変動したと考えられる。一方、３種類の農作物とも値の範囲は狭かった。土壌の$\delta^{13}C$ と植物間の相関については、白米では低い相関が得られた（R=0.26，p<0.05）が、ジャガイモと葉菜類では相関は得られず、全体として土壌の$\delta^{13}C$ を反映していないことがわかった。したがって、土壌有機物がほとんど植物に利用されていないことが示唆されたが、移行係数を求める必要がある。そこで C3 植物の炭素同位体分別を-19‰と仮定して炭素係数を推定したところ、米で 0.1、芋類で 0.5、葉菜類で 0.8（乾物重ベース）であった。

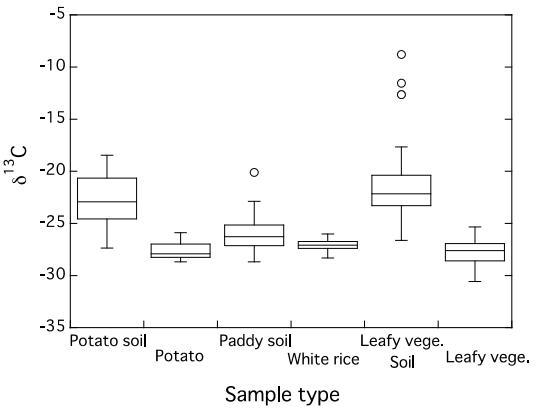

図１　土壌および農作物中の$\delta^{13}C$ 値

本研究の一部は，資源エネルギー庁放射性廃棄物共通技術開発調査等委託費の予算で行われた。

Estimation of Carbon Transfer from Soil to Plant using Stable Isotope Ratio
TAGAMI, K., UCHIDA, S., ISHII, N.

1B11

Effect of ashing temperature on accurate determination of plutonium in soil samples

(National Institute of Radiological Sciences[1], Nanjing University[2], Beijing University of Technology[3], National Metrology Institute of Japan[4])
○Wang, Z.T.[1], Yang, G.S.[1], Zheng, J[1], Cao, L.G.[1,2], Yu, H.J.[3], Zhu, Y.B.[4], Tagami, K.[1], Uchida, S.[1]

[Introduction] The global fallout plutonium in soil, introduced by nuclear detonations in the last century, has been extensively studied not only for the purpose of radiological assessments, but also in various studies where Pu is used as a geochemical tracer. Usually, in these applications, large number of soil samples are needed for Pu analysis. Generally, the HNO_3 leaching method uses concentrate HNO_3 (or 8 M HNO_3) to dissolve the Pu component in the soil samples after high temperature ashing, and that is followed by chemical separation. However, various ashing temperatures (400 – 900˚C) have been used by different researchers. Different ashing temperatures may cause additional uncertainties for Pu analysis. In this study, an appropriate ashing temperature is proposed.

[Experiment] In present study, the IAEA reference soil samples, IAEA-soil-6 and IAEA-375, were used to evaluate the effect that different ashing temperatures (375 - 600˚C) have on Pu analysis. After that a 1-3 g ashed sample, 20 mL of conc. HNO_3 and ^{242}Pu (as a yield monitor) were transferred into a capped Teflon vessel and digested at 160˚C for 4 h. After leaching, Pu in soil sample was separated from sample matrix using an AG 1X8 anion-exchange column. The obtained Pu fraction was further purified using an AG MP-1 M anion-exchange column with HBr for Pu elution. After removing any trace of HBr, the sample was finally dissolved in 4% HNO_3, in preparation for the sector field-ICP-MS (ELEMENT XR, Thermofisher scientific) analysis.

[Results and discussion] The ashing results showed that $^{239+240}Pu$ activity was lower than the certified value when the ashing temperature exceeded 450˚C, and the $^{239+240}Pu$ activity continue to decrease as the ashing temperature raised. Approximately 40% Pu could not be leached out by concentrate HNO_3 after ashing for 4 h at 600˚C. The Pu loss was attributed to the formation of refractory materials, which are insoluble in HNO_3 solution. This hypothesis was confirmed by the XRD analysis of ashed soil samples which revealed that plagioclase-like silicate materials were formed after high temperature ashing. To ensure the Pu release efficiency in HNO_3 leaching, we recommend 450˚C as the ideal ashing temperature. This recommendation is also useful for analysis of other important artificial radionuclides (e.g. ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{241}Am) for which an ashing process is needed to decompose the organic content in soil samples.

This work has been partially supported by the Agency for Natural Resources and Energy, the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan.

Effect of ashing temperature on accurate determination of plutonium in soil samples
WANG, Z.T., YANG, G.S., ZHENG, J., CAO, L.G., YU, H.J., ZHU, Y.B., TAGAMI, K., UCHIDA, S.

1B12 Radiocesium accumulation and Pu isotopes source identification in sediments from Lake Inba, Japan after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident

(Natl. Inst. Radiol. Sci[1]., Nanjing Univ[2]., Toho Univ[3].) ○Cao, L.[1,2], Ishii, N.[1], Zheng, J.[1], Tagami, K.[1], Uchida, S[1]., Kagami, M.[3]

【Introduction】 Large amounts of radiocesium (^{134}Cs and ^{137}Cs) were released into the environment due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident. Lake Inba in Chiba Prefecture locates about 200 km away from the FDNPP and the lake could be contaminated by the accident. The lake is known as an extensively source of water for irrigation and waterworks in the surrounding area; however, temporal variation and fate of radiocesium in Lake Inba were still unknown. Therefore, whether the radiocesium is accumulated or being removed from the lake is required to be investigated. Additionally, more information on Pu isotopes in sediment samples from Lake Inba after the accident is highly required. In this study, we examined vertical distribution and fate of radiocesium and Pu in the lake, and ^{240}Pu/^{239}Pu atom ratios were measured to identify the possible Pu contamination from the FDNPP accident as well as the Pacific Proving Ground in the Marshall Islands.

【Experiment】 Two sediment cores were collected on 11 August 2011 (Core-1) and 30 July 2012 (Core-2) from the Lake. After drying the sediments at 105 °C for 24 h, the activities of ^{137}Cs and ^{134}Cs were determined with a Ge detecting system (Seiko EG&G). An efficiency calibration of the detectors was made with a mixed gamma standard solution (Amersham, QCY46). For Pu isotopes analysis, about 2-g of dried sediment samples were first ashed at 450 °C for 4 h to decompose the organic matter, and spiked with ^{242}Pu as a chemical yield tracer. Adding 20 mL 10 M HNO_3-1 M HF for leaching, and the sample was co-precipitated with ferrous hydroxide to remove the major matrix components. Then a two-stage anion-exchange chromatographic method with AG 1X8 and AG MP-1M resins was employed for chemical separation and purification. Finally, the final sample was prepared 4% HNO_3 media for sector-field ICP-MS (Thermofisher scientific, Element XR) analysis combined with an APEX-Q high efficiency sample introduction system (Elemental Scientific).

【Results and discussion】 The ^{134}Cs/^{137}Cs activity ratios of upper layers in the two sediment cores were approximately 1 (decay corrected to 15 March 2011), suggesting that the FDNPP accident-derived radiocesium have contaminated the samples. For Core-1, ^{137}Cs inventory was calculated to be 32300 ± 660 Bq/m^2. About 34% of the total ^{137}Cs distributed in the surface sediments (0-2 cm) of Core-1. For Core-2, the ^{137}Cs inventory was around 37500 ± 330 Bq/m^2 in Core-2. Meanwhile, the ^{137}Cs percentage in the surface sediment (0-2 cm) in core-2 accounted for 17% of the total inventory. The activities of $^{239+240}$Pu ranged from 0.007 to 0.298 Bq/kg, which was comparable with that of freshwater lake and marine sediments around Japan. The atom ratios of ^{240}Pu/^{239}Pu around 0.18 indicated that global fallout was the main source for Pu contamination in lake sediments. More details will be discussed at the presentation.

Radiocesium accumulation and Pu isotopes source identification in sediments from Lake Inba, Japan after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident
CAO, L., ISHII, N., ZHENG, J., TAGAMI, K., UCHIDA, S., KAGAMI, M.

1B13 溶液エアロゾルに対する核分裂生成物の付着挙動

(京大院工[1]、京大炉[2])○田中徹[1]、高宮幸一[2]、新田真之介[1]、関本俊[2]、沖雄一[2]、大槻勤[2]

【緒言】福島第一原子力発電所の事故により、周辺環境中に放出された放射性エアロゾルの観測結果から放射性セシウムの輸送担体として硫酸塩エアロゾルが示唆されている。しかし、硫酸塩エアロゾルに対して放射性セシウムがどのような選択性をもって付着したのかは解明されていない。そこで、我々はエアロゾルに対する核分裂生成物（Fission Product, FP）の付着挙動を明らかにし、放射性エアロゾルの生成モデルを検討するための模擬実験を試みている。本発表では、溶液からエアロゾルを発生させる装置を開発して、既知の化学種や粒径分布をもつ溶液エアロゾルに対する各 FP の付着挙動に対して系統的に実験を行った結果について報告する。

【実験】開発した装置を用いて 0.1～1wt%の各濃度に調整した水溶液から溶液エアロゾルを発生させた。溶質は塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウムの 5 種類で、発生させた溶液エアロゾルに含まれる化学種およびエアロゾルの粒径が FP の付着挙動に与える影響を調べた。これらエアロゾルの粒径分布は SMPS により測定し、チェンバー内に導入したエアロゾルの全表面積を粒径分布から幾何学的に見積もった。チェンバー内には、自発核分裂核種である ^{248}Cm 線源(40kBq)を設置し、そこから放出される FP を付着させることで放射性エアロゾルを生成した。チェンバーから出てくる放射性エアロゾルは、グリスを塗布したセルロースろ紙上に 30 分間捕集した後に、Ge 半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーを行い、溶液エアロゾルに付着した FP を同定し、各 FP に対応する光電ピークの計数率を測定した。今回の実験では、^{104}Tc($T_{1/2}$ 18.3min), ^{107}Rh($T_{1/2}$ 21.7 min), ^{131}Te($T_{1/2}$ 25.0 min), ^{134}I($T_{1/2}$ 41.8 min)などの FP が検出された。また、^{248}Cm 線源から放出される FP を捕集し、同様の測定を行った。それぞれのγ線スペクトロメトリーにより得られた計数率の比をもとに ^{248}Cm 線源から放出されたこれらの FP が溶液エアロゾルに付着した割合（付着率）を算出した。

【結果・考察】塩化ナトリウムエアロゾルの全表面積と ^{104}Tc の付着率の相関を Fig. 1 に示した。この結果より、全表面積の増加に応じて付着率が増加する傾向があることがわかった。また、他の 3 核種においても同様の傾向があり、いずれの溶質でも表面積に応じて付着率が線形的に増大することから、原点を通る直線でフィッティングし、その傾きを Fig.2 にプロットした。塩化ナトリウムの陽イオンおよび陰イオンのどちらを変えた場合も傾きに違いが見られた。これより、溶液エアロゾルに対する FP の付着率は、溶液エアロゾルに含まれる化学種にも依存する可能性が示唆された。

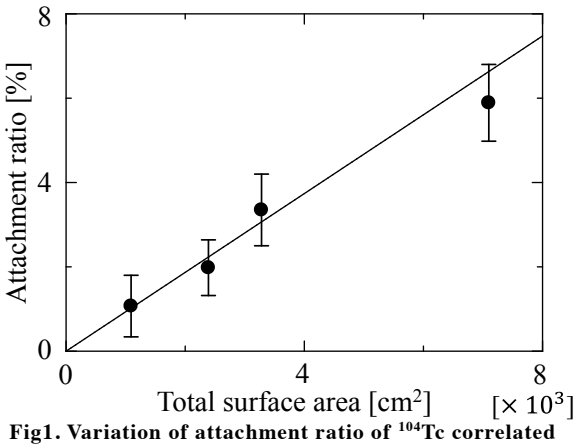

Fig1. Variation of attachment ratio of ^{104}Tc correlated with total surface area of NaCl solution aerosol

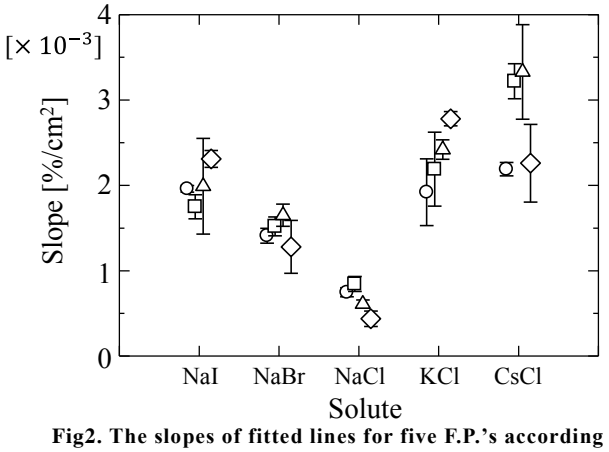

Fig2. The slopes of fitted lines for five F.P.'s according to five solutes. (○:^{104}Tc, □:^{107}Rh, △:^{131}Te, ◇:^{134}I)

Attachment Behavior of Fission Products on Solution Aerosol

TANAKA, T., TAKAMIYA. K., NITTA, S., SEKIMOTO, S., OKI, Y., OHTSUKI, T.

1B14 福島原発事故により放出された放射性核種汚染の調査（データベースの作成）

（原子力機構東濃[1]、九大アイソトープセンター[2]、上智大[3]、放医研[4]、京大原子炉[5]）○國分（齋藤）陽子[1]、百島則幸[2]、廣瀬勝己[3]、田上恵子[4]、高宮幸一[5]

【緒言】

東京電力福島第一原子力発電所の事故直後、放射性核種の測定は、東日本大震災による災害復旧や電力供給不足の中、日本放射化学会会員を含む多くの研究者によって行われた。その測定データは貴重なものであるが、一部は未公表のままである。本発表では、これらの測定データを論文としてまとめ、公表するためのサポートプロジェクトの活動について紹介する。

【本プロジェクトの目的】

2011 年秋に発足した本プロジェクトは、「本学会会員により測定され、提供された測定データを精査した後に、信頼性の高いデータベースとして整理し、個々の測定データ間の相関を見いだすことで、それぞれの測定データを有効なものとし、系統的なデータとしてまとめて論文として公表すること」である。

【提供データのデータベース化】

測定データは、専用の Excel シートに核種名、採取日時における濃度と測定誤差、採取場所、採取方法、測定器、計数効率決定方法、測定日時等を入力し、プロジェクトチームに送付してもらう。プロジェクトチームでは、測定方法の妥当性やデータの信頼性等の確認を行い、公表可能なデータをデータベースとして登録し、順次いくつかのデータがまとまった時点で論文としてとりまとめる。

現在提供された測定データの試料は、大気浮遊じん、降下物、雨水、水道水である。そのうち、データが比較的集まった大気浮遊じんの結果を第一段として論文にとりまとめるべく準備中である。ここでその結果について紹介する。測定データは千葉、埼玉、愛知、石川、福岡で測定された事故直後から約 1 ヶ月のものである（図）。経時的に比較することで、福島第一原子力発電所から放出された放射性プルームの動きをたどることができる。今後は、さらに会員、また必要があれば会員外へのデータ提供を呼びかけ、ひとつでも多くのデータ収集と記録ができるように取り組んでいきたい。

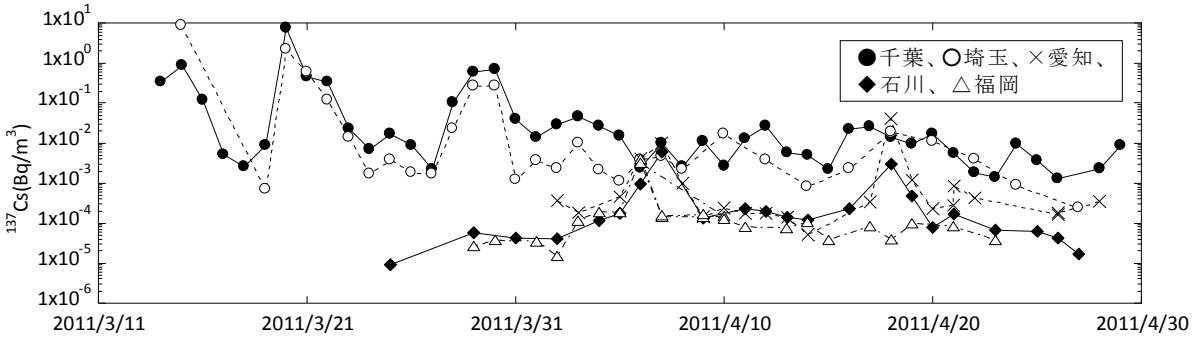

図　各所で測定された大気浮遊じん中の ^{137}Cs 濃度の経時変化

Survey of contamination of radionuclide released from the Fukushima DNPP accident
- Construction of database -
Saito-Kokubu, Y., Momoshima, N., Hirose, K., Tagami, K., Takamiya, K.

1B15 ^{70}Zn(d,αn)^{67}Cu 反応による ^{67}Cu の製造

（理研仁科センター[1], RI 協会 [2]）○矢納慎也 [1], 羽場宏光 [1], 柴田誠一 [1], 小森有希子 [1], 高橋和也 [1], 脇谷雄一郎 [2], 山田崇裕 [2], 松本幹雄 [2]

【緒言】 理研仁科加速器研究センターでは，これまで理研 AVF サイクロトロンを用いて ^{65}Zn, ^{85}Sr, ^{88}Y, ^{109}Cd などの精製 RI の製造開発を行い，国内の研究機関に有償頒布を行ってきた．今回，診断・治療用 RI として有望な ^{67}Cu（$T_{1/2}$ = 61.83 h, $I_{\beta-}$ = 100%）[1] の有償頒布を目指し，^{70}Zn(d,αn)^{67}Cu 反応による製造法を検討した．この核反応では，γ 線スペクトロメトリーにおいて ^{67}Cu と識別困難な ^{67}Ga（$T_{1/2}$ = 3.26 d）が副生成物として生じるため，Cu の精製時に高い除染係数で Ga を除去することが重要である．また，標的として用いる濃縮同位体の ^{70}Zn 試料は高価であり，^{67}Cu の製造後に回収して繰り返し利用したい．そこで本研究では，まず，^{nat}Zn(d,X)^{61}Cu,^{69m}Zn,^{66}Ga 反応によって Cu，Zn，Ga の放射性トレーサーを製造し，^{67}Cu の化学分離法の開発を行った．次に，高濃縮度の ^{70}Zn 標的を用いた ^{67}Cu の製造試験を行い，将来理研 AVF サイクロトロンを用いて頒布できる精製 ^{67}Cu の仕様を評価した．

【実験】 理研 AVF サイクロトロンで 24 MeV に加速した重陽子ビームを ^{nat}Zn 金属板（71.4 mg/cm^2）に照射し（ビーム電流：150 nA，照射時間：26 min），^{61}Cu，^{69m}Zn 及び ^{66}Ga を製造した．文献[2]を参考とし，Eichrom Cu Resin を用いた塩酸系抽出クロマトグラフィーにより Cu を Zn 標的及び Ga 不純物から精製する化学分離法を開発した（Fig. 1）．Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより，本分離法における Cu の化学収率, Zn 及び Ga に対する除染係数を評価した. 次に, ^{70}ZnO ペレット標的（327 mg/cm^2, ^{70}Zn 濃縮度 96.87%）を作成し，24 MeV 重陽子ビームを照射した（ビーム電流：18 nA，照射時間：56 min）．照射後，Fig. 1 に従って ^{67}Cu を精製し，^{67}Cu の生成収率などを評価した．

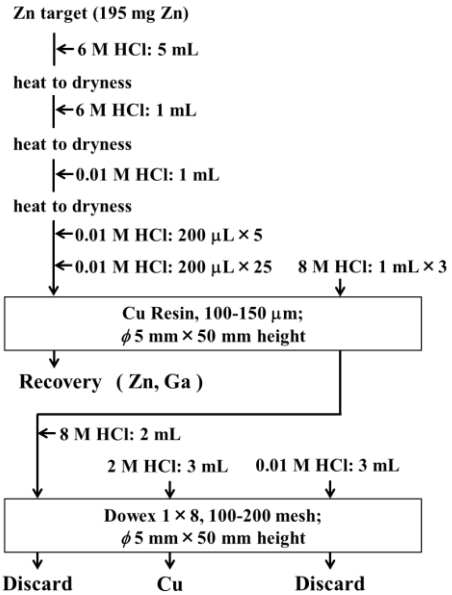

Fig. 1. Chemical separation procedure of ^{67}Cu produced in the ^{70}Zn(d,αn)^{67}Cu reaction.

【結果・考察】 今回の化学分離法において, Cu の化学収率は 93%であった. ^{69m}Zn と ^{66}Ga は Cu フラクションに検出されず，除染係数の下限値としてそれぞれ 2.6×10^4，1.6×10^4 を得た．Zn 標的は 99%以上の収率で完全に回収することができた．また，濃縮 ^{70}Zn 同位体を用いた照射実験から，^{67}Cu の生成収率として 4.0 MBq μA^{-1} h^{-1} を得た．将来，ビーム強度 10 μA, 3 日間照射で ^{67}Cu を製造し，照射後 1 半減期で出荷配送を行う場合，約 1.3 GBq の ^{67}Cu を頒布可能である．現在，10 μA の重陽子ビームによる ^{67}Cu の製造を行うため，冷却効率の高い ^{70}Zn 金属標的の開発を進めている．

[1] I. Novak-Hofer and A. P. Schubiger, Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging **29** (2002) 821.
[2] Eichrom Technologies' Product Catalog for 2013.

Production of ^{67}Cu using the ^{70}Zn(d,αn)^{67}Cu reaction
YANO, S., HABA, H., SHIBATA, S., KOMORI, Y., TAKAHASHI, K., WAKITANI, Y., YAMADA, T., MATSUMOTO, M.

1B16 重陽子照射で発生する加速器中性子による医療用 ^{90}Y の合成・分離研究

(原子力機構[1]、徳島大医[2])
○塚田和明[1]，佐藤哲也[1]，橋本和幸[1]，佐伯秀也[1]，初川雄一[1]
永井泰樹[1]，渡辺 智[1]，石岡典子[1]，武田晋作[2]

【緒言】 ^{90}Y（半減期 2.67 日）は、国内でもすでに悪性リンパ腫への RI 標識抗体療法に利用されるなど、がん治療に用いられる重要な放射性同位元素のひとつである。しかし、現在のところ全量を輸入に頼っているため、輸送による減衰や高額な医療費などの問題があり、国内での製造が期待されている。我々はこの ^{90}Y を安定稼働に定評がある加速器で得られる高速中性子(数 MeV 以上)を用いて合成し、この合成法に最適化した分離精製を開発することで、実際に利用可能な品質の製品が国内で得られるよう研究を行っている。今回は、高崎研サイクロトロンにおいて、実際に ^{90}Y を合成し、陰・陽イオン交換分離法を利用した分離・精製法の検討、並びに市販の ^{90}Y-90 標識治療薬の基本配位構造を持つ DTPA などを利用した標識テストを行ったので報告する。

【実験】 原子力機構高崎量子応用研究所 AVF サイクロトロンにおいて、加速した 40 MeV 重陽子（2 μA）を厚さ 10 mm の炭素ターゲットに約 4 時間照射して発生した高速中性子を、^{90}Y の合成に利用した。中性子照射量のモニターとして利用した Nb 箔で挟んだペレット状の硝酸ジルコニウム試料（10mmφ、約 300 mg）を、ターゲット前方の空気中に配置し照射した。数時間の冷却後、照射試料を取り出し、試料のγ線を測定することによって生成核種を同定・定量するとともに、化学分離のため原子力科学研究所に輸送した。分離は以下のように塩酸系の陰・陽イオン交換分離法を用いて行った。照射試料を濃塩酸に溶解し、大容量（約 100 mL）の陰イオン交換カラムに導入後、溶出してくる Y フラクションを回収し、小型の陰イオン交換カラムで更に精製した。次に溶離液を 6M の塩酸溶液に調整し同量のメタノールと混合後、陽イオン交換カラムに導入し、6M 塩酸溶液 3 mL にて吸着した ^{90}Y 試料を回収した。また、高価な濃縮ターゲットの利用を想定しているため、大容量カラムに吸着した Zr を、4M 硝酸を用いて全量回収し、ターゲットとして再利用可能な硝酸塩として再調整した。分離後、更に、化学的純度等の標識への影響を確認するため、得られた ^{90}Y 溶液を用いて DTPA による標識を実施した。

【結果及び考察】 上記のように 3 段のイオン交換分離を行い、(n, *p*)反応で合成する ^{90}Y を、ターゲット物質であるマクロ量の Zr と(n, 2*n*)反応で生成する ^{89}Zr(半減期 3.27 日)から分離・精製した。およそ 6 時間の分離操作で、85%の ^{90}Y の分離に成功し、^{89}Zr の混入率は 2×10^{5} 以下であることを確認した。また、その後行った Zr の回収では、90%以上の割合で再利用出来ることが確認できた。更に、得られた ^{90}Y 溶液を用いた、DTPA への標識テストにおいては、DTPA 濃度 2.5μM 以上で、標識率約 90%を得ることが出来たが、その濃度以下では標識率の低下が見られた。この結果から、本分離スキムによる精製では、DTPA 濃度 2.5 μM 以上であれば競合阻害が抑えられることが明らかになった。

【参考文献】 1) Y. Nagai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 064201.

Production and Purification of Medical Radioisotope Y-90 with accelerator neutrons by deuterons
TSUKADA, K., SATO, T. K., HASHIMOTO, K., SAEKI, H., HATSUKAWA. Y., NAGAI, Y., WATANABE, S., ISHIOKA, N. S., TAKEDA, S.

1B17 Cu-64 イオンを用いたがんの PET イメージング

(原子力機構[1]、群馬大院医[2])○須郷由美[1]、大島康宏[1]、山口藍子[2]、花岡宏史[2]、石岡典子[1]

ヒトの必須微量元素のひとつでもある銅の放射性同位体のうち Cu-64 は、半減期が 12.7 時間と比較的長く、医療用小型サイクロトロンでも製造可能なポジトロン放出核種であることから、PET イメージング薬剤への利用が大いに期待されている。本研究では、これまでほとんど検討されることのなかった錯体を形成せずにフリーの Cu-64 イオンをそのまま薬剤として利用する新たながん診断用 PET イメージングの手法を開発することを目的として、以下の実験を行った。

１．Cu-64 の製造、分離：

日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設において、(*p*,*n*)反応を利用して Ni-64 をターゲットとし、AVF サイクロトロンから生じる約 10 MeV の入射エネルギーをもつプロトンビームを電流値 5 μA で一定時間照射した。照射後のターゲットを 6 M 塩酸水溶液に溶解した後、キレート交換樹脂を用いた分離精製法によって無担体かつ高純度の Cu-64 を単離することができた。

２．Cu-64 イオンの細胞内取り込みの評価：

12 種類のがん細胞を培養した後に、それぞれ一定量の細胞に対して Cu-64 イオンを加え、37℃で培養液中一定時間インキュベートした。遠心分離後の上清を除去し、緩衝液等で十分に細胞を洗浄する操作を繰り返し行った後、細胞内に取り込まれた Cu-64 の放射能を測定した。その結果、細胞間で取り込み量に有意な差が認められ、フリーの Cu-64 イオンがある種のがん細胞に対して特異的に取り込まれることがわかった。

３．担がんマウスを用いた PET イメージングおよび Cu-64 の体内動態解析：

群馬大学医学部の動物実験施設および RI 研究棟を利用して、Cu-64 の高い細胞内取り込みが認められたがん細胞を移植して担がんマウスを作製し、尾静脈から Cu-64 イオンを投与した後の経時変化を動物用 PET 装置によって撮像した。また、投与後一定時間経過した後のマウスを解剖し、がん組織、心臓、肺、肝臓、脳、腎臓等の各臓器への Cu-64 の集積を放射能測定により分析した。その結果、肝臓への高い集積が認められたものの、細胞実験での結果を反映して動物実験でも Cu-64 ががん組織に高く集積することが明らかとなり、PET イメージングにおいてがんを明瞭に描出することに成功した。

今後さらに PET イメージング薬剤としての Cu-64 イオンの有用性を明らかにするため、生体内における Cu-64 の化学形の変化、銅トランスポーターの関与等、Cu-64 のがんへの集積メカニズムについて検討する予定である。

謝辞：本研究成果の一部は科研費（26461812）の助成によるものです。

Studies on PET imaging of cancer using Cu-64 ions
SUGO, Y., OHSHIMA, Y., YAMAGUCHI, A., HANAOKA, H., ISHIOKA, N. S.

1B18 ヌクレオチド間の電荷・振動エネルギー移動が引き起こす DNA 鎖切断：反応動力学からのアプローチ

（東北大院理[1]、東北大多元研[2]）○菱沼直樹[1]、菅野学[1]、木野康志[1]、秋山公男[2]、河野裕彦[1]

【序論】　DNA は生物の遺伝情報を担う重要な物質である。放射線を DNA に照射すると鎖が切断され、塩基配列が正しく転写されず、発ガンなどの人体への悪影響を与えることが知られている。放射線による DNA 鎖切断への関心は以前にも増して高まっているが、その分子論的機構の解明が追いついていない。これは放射線の影響を科学的に議論する上で障害になっている。

DNA の性質を探る足がかりとして、少数の塩基対をリンカーで架橋することで、小規模ながら二重螺旋構造をもつ様々なモデル DNA が合成されてきた[1]。本研究では、DNA の一部分が放射線から高い熱エネルギーを得たという状況設定の下、扱いやすい短鎖モデル DNA の化学反応動力学計算を行い、DNA 鎖切断過程の探索を行った。

【モデル・手法】　本研究で用いたモデル DNA の構造を図１に示す。手始めに４つのアデニン―チミン塩基対のみからなるモデル DNA を対象とした。電子状態計算には、密度汎関数法に近い精度で高速計算が可能、かつ電荷の揺らぎを考慮できる Self-consistent charge 密度汎関数強束縛(SCC-DFTB)法[2]を用いた。構造最適化したモデル DNA に対し、リンカー以外の部分へ１原子当たり 0.3 ~ 0.4 eV の熱エネルギーが最初に与えられたと仮定して動力学計算を行った。得られた鎖切断の素過程を Mulliken 電荷と振動エネルギー移動の観点から解析した。なお、エネルギー移動の解析には、開発した分子の全ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを各構成原子に分配する手法（原子分割エネルギー法）を用いた。

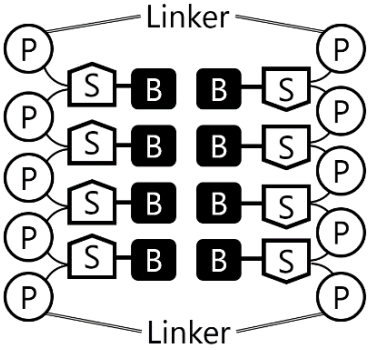

図１　４塩基対で構成されるモデル DNA の構造。
B = 核酸塩基、S = 糖、
P = リン酸基、
Linker = hexaethylene glycol

【結果と考察】　動力学計算の結果からアデニン側の鎖はほとんど切れず、鎖切断はチミン側で起こりやすいことが判明した。多くの場合、糖からリン酸基への水素移動を引き金としてチミン塩基の脱離が起こり、後に糖とリン酸基との間で鎖が切断する（図２）。この一連の過程は初期時刻から 10 ピコ秒程度のオーダーで進行した。詳細な解析により、他のヌクレオチドからの電子・エネルギー供与が切断を引き起こしていることが明らかになった。

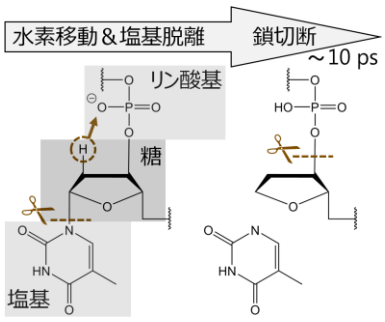

図２　チミン側の鎖切断における主要な過程。

[1] M. McCullagh, L. Zhang, A. H. Karaba, H. Zhu, G. C. Schatzand F. D. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11415 (2008). [2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

DNA strand break caused by charge and vibrational energy transfer between nucleotides: Reaction dynamics approach

HISHINUMA, N., KANNO, M., KINO, Y., AKIYAMA, K., KONO, H.