

一般講演

9月8日(金)

3A01 - 3A10 : A会場

3B01 - 3B10 : B会場

3A01

サル歯およびヒト乳歯の炭酸ラジカル測定による外部被ばく線量推定

(東北大高教機構¹, 東北大院理², 東北大病院³, 東北大院歯⁴,
量研機構放医研⁵, 東北大災害機構⁶, 東京医科大分子病理⁷)

○岡 壽崇^{1,2}, 高橋 温³, 小荒井 一真², 木野 康志², 関根 勉^{1,2},
清水 良央⁴, 千葉 美麗⁴, 鈴木 敏彦⁴, 小坂 健⁴, 佐々木 啓一⁴,
漆原 佑介⁵, 鈴木 正敏⁶, 篠田 壽⁴, 福本 学⁷

【緒言】 福島原発事故によって環境中に放出された放射性物質は、今後、長期間にわたって生体や環境に影響を与えることが予想される。本研究ではサル歯およびヒト乳歯中に誘起された炭酸ラジカル量を電子スピン共鳴 (ESR) 法で測定し、外部被ばく線量を推定するための検量線を作成している。これらの検量線を用いて、福島県内外で収集した歯の外部被ばく線量を見積もる予定である。

【実験】 福島県外のコントロール地域から収集したサル歯およびヒト乳歯を対象とした。歯の象牙質は ESR 測定の阻害物質であるため、象牙質を除去し、エナメル質のみの試料を作製した。これらの試料に量研機構・高崎研において ⁶⁰Co ガンマ線を 20 mGy 照射し、ESR 装置 (RE-2X, 日本電子製) で ESR スペクトルの測定を行った。20 mGy の照射と測定をくり返しながらか検量線を作成した。得られた ESR スペクトルは EPR Dosimetry [1] プログラムでピーク分離し、外部被ばく線量の推定に利用する炭酸ラジカルの強度を求めた。

【結果と考察】 ヒト乳歯の検量線からは、ESR 法の検出限界が 34 mGy (±16 mGy) であると見積もられた。この値は先行研究のそれとほぼ同等であったため、世界最高水準の検出限界が得られたといえる。我々はこの検出限界をさらに引き下げたいと考えているが、低線量試料の測定はラジカルが少ないために測定が難しく、さらにピーク分離がうまくいかないことが多い。そこで我々は可能な限り質の良いエナメル質のみを抽出できるような工夫を行った。これをサル歯に適用し、精密な検量線作成を開始した。現在までに、未照射と 20 mGy の炭酸ラジカル強度には有意の差があるといえる結果を得た。当日はさらに高い線量まで測定した検量線の結果およびより感度の高い ESR 装置で測定した結果を合わせて報告する。

【謝辞】 本研究の一部は、文部科学省 原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「ヒト乳歯を用いた個体の被ばく量推定方法の確立」および文部科学省 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「福島原発事故による生物影響の解明に向けた学際共同研究」の成果である。

[1] Koshta *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, 52,1287 (2000).

Electron spin resonance dosimetry by measuring CO₂ radicals in monkey teeth and deciduous teeth of Japanese children

OKA, T., TAKAHASHI, A., KOARAI, K., KINO, Y., SEKINE, T., SHIMIZU, Y., CHIBA, M., SUZUKI, T., OSAKA, K., SASAKI, K., URUSHIHARA, Y., SUZUKI, M., SHINODA, H., FUKUMOTO, M.

3A02

福島原発事故被災ウシの硬組織中 Sr-90 測定による環境中 Sr-90 の動態履歴の推定

(¹ 東北大院理, ² 東北大院歯, ³ 東北大病院, ⁴ 量研機構放医研, ⁵ 東北大災害研, ⁶ 岩手大理工, ⁷ 東北大院農, ⁸ 東北大高教機構, ⁹ 東京医)

○西山 純平¹, 小荒井 一真¹, 木野 康志¹, 金子 拓¹, 清水 良央², 高橋 温³, 鈴木 敏彦^{2,5}, 千葉 美麗², 小坂 健^{2,5}, 佐々木 啓一², 漆原 佑介⁴, 福田 智一⁶, 磯貝 恵美子⁷, 岡 壽崇^{1,8}, 関根 勉^{1,8}, 福本 学⁹, 篠田 壽²

【緒言】 東北大学では、ヒトや動物への低線量被ばく影響を明らかにするため、福島第一原発事故により被災した動物の調査を行っている。内部被ばく影響を評価する際、体内の放射性物質の量の時間変化を知る必要があるため、理学研究科では動物体内への放射性物質の蓄積状況を調査している。今回の事故で放出された Sr-90 は Ca とともに硬組織に取り込まれやすく、実効半減期が長いため、内部被ばくを引き起こす可能性がある。そこで、Sr-90 の取り込み機構を解明するため、これまで我々は歯と骨組織中の Sr-90 を定量してきた[1]。本研究では、環境中の Sr-90 濃度の時間変化を考慮した、硬組織中 Sr-90 濃度の時間変化モデルを構築し、実測値によりモデル内のパラメータを決定し、環境中の Sr-90 動態履歴を推定した。

【実験】 サンプルは、福島県大熊町、川内村、浪江町、相馬市で採取されたもので、福島第一原発事故後に生まれたウシ 9 頭の上顎第一大臼歯および脛骨の海綿骨を用いた。それぞれのサンプルは粉碎、乾燥、灰化し、発煙硝酸法により Sr-90 を化学分離した。Sr-90 の定量には、低 BG2 π ガスフロー GM 検出器を用い、約 2 週間繰り返し測定し Y-90 の成長を確認した。得られた放射能の値は 2011 年 3 月 11 日に壊変補正した。

【結果と考察】 Sr はウシにとって必須元素でないため、食物や生息環境など様々な要因により個体ごとに含有量が異なる。よって、比放射能を比較することにより個体差による放射能のばらつきを取り除いた。ウシの歯は形成完了時まで Sr を取り込み、その後ほとんど代謝せず Sr 濃度は変化しない[2]。よって、歯中 Sr-90 の比放射能(Bq/kg Sr)はその形成時期におけるウシ体内に循環する Sr-90 の比放射能を示す。一方、骨は代謝をするため、骨中の比放射能は事故から採取時までウシが摂取した食物の比放射能の履歴を反映する。一方、歯中の比放射能は、形成後変わらない。骨中の比放射能を歯中の比放射能で規格化し、その変化をみることによって、そのウシが生息していた環境中からウシ体内へ取り込まれた Sr-90 濃度の時間変化を知ることができる。そこで、ウシの体高の歴齢依存性から、骨の成長による骨中 Sr 濃度の変化も考慮し、さらに環境中の比放射能の変化と環境からウシ体内への移行過程の中で生じる時間差の因子も考慮した、歯の比放射能に対する骨の比放射能の比のモデルを構築し、実測値を用いて採取地点ごとの環境中の Sr-90 動態履歴を推定した。

[1] J. Nishiyama *et al.*, *Proceedings of the 17th Workshop on Environmental Radioactivity*, 128 (2016)

[2] Williams, R. A. D. & Elliott, J. C. *Basic and applied dental biochemistry* 2nd ed. 32–33 (Churchill Livingstone, 1989).

History estimation of Sr-90 movement in environments by measurements of Sr-90 in hard tissues of cattle suffered from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident

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

3A03

環境からウシの歯の形成時期における Sr-90、Cs-137 の移行機構

(¹東北大学,²量研機構放医研,³岩手大,⁴東京医大) ○小荒井 一真¹、
 木野 康志¹、西山 純平¹、金子 拓¹、高橋 温¹、鈴木 敏彦¹、清水 良央¹、
 千葉 美麗¹、小坂 健¹、佐々木 啓一¹、漆原 佑介²、福田 智一³、
 磯貝 恵美子¹、岡 壽崇¹、関根 勉¹、福本 学⁴、篠田 壽¹

【緒言】これまで我々は、東北大学プロジェクト「被災動物の包括的線量評価事業」の中で動物体内中の放射能測定を行ってきた。これまで、被災ウシの歯の形成に伴い Sr-90 と Cs-137 が取り込まれていることを報告した。歯中の Sr-90 は歯の形成時期に取り込んだ Sr-90 を記録すること、歯中の Cs-137 もウシの採取地点の汚染状況を反映することを明らかにした。環境中から歯への移行機構の特徴が明らかになれば、ウシの歯中 Sr-90 と Cs-137 から過去の植物や土壌中の存在量を推定が可能になると考えられる。本研究では、Sr-90 と Cs-137 の環境中から歯への移行機構の特徴を調べた。

【実験】試料の採取地点は、FNPP 事故に伴う警戒区域内大熊町内（2012 年、FNPP より西に 5 km）、川内村内（2011 年、FNPP より南西に 16 km）の 2 地点で、黒毛和種牛および植物、土壌試料を同時に採取した。試料採取時の空間線量率は大熊町が 30 μSv h⁻¹、川内村が 1 μSv h⁻¹であった。ウシの歯は歯種ごとに分割し、その一部を粉碎・乾燥した。土壌試料は風乾後、2 mm 以上の礫を取り除いた。また、土壌の可給態は、水溶態（超純水により抽出）、イオン交換態（1M 酢酸アンモニウム水溶液により抽出）とした。植物試料は乾燥後、粉碎した。歯、土壌可給態中の Sr-90 は発煙硝酸法による化学分離後に放射能を定量した。また、各試料中の Cs-137 は、Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーにより定量した。安定 Sr、Cs は試料の有機物分解後に ICP-AES または ICP-MS により定量した。

【結果と考察】結果の一例として、図 1 は大熊町内の土壌における可給態中 (F1: 水溶態、F2: イオン交換態) と歯中の Sr-90 および Cs-137 比放射能を示す。可給態とウシの歯を比較すると、事故後に形成されたウシ歯の Sr-90 比放射能が F1 や F2 と近い分布であり、歯中の Sr-90 は、形成時期の取り込みを反映することが確かめられた。また、事故前に形成された歯の比放射能も F1、F2 と近い分布であるため、事故後に歯の表面への Sr-90 が付着し比放射能が上昇したと考えられる。一方で、Cs-137 比放射能は F2 とウシ歯の間で近い分布であり、F1 はそれよりも低い値の分布であった。Cs-137 の可給態中の割合は F2 が 9 割以上であるため、F1 からの寄与は実質上無視してよいと考えられる。歯中の Cs-137 は歯の形成と関係なく取り込まれることがこのことから確かめられた。このように、歯中の Sr-90、Cs-137 比放射能は環境中の比放射能を反映する。発表では土壌、植物のデータも加え、2 核種の環境中での移行の特徴を議論する。

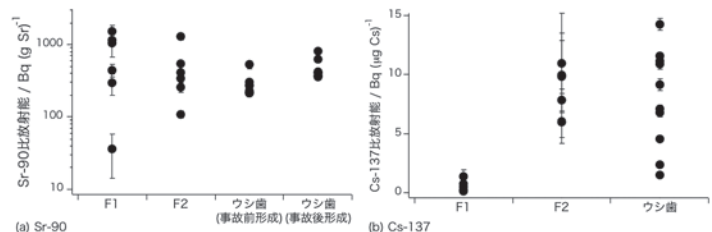


図 1 可給態と歯中の Sr-90 および Cs-137 比放射能

Transfer mechanism of Sr-90 and Cs-137 from environment to cattle teeth at the formation period of the teeth.

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

【緒言】

福島第一原子力発電所事故により多くの放射性セシウムが放出され、福島県を中心に広範囲が汚染された。放射性セシウムを蓄積しやすいことが知られているキノコ^[1]は特に影響を受けている。本研究では、伐採時期の木材からつくられた異なる培地の洗浄試験を行い、酸処理やペーパークロマトグラフィによって可給態のセシウムの存在形態の検討を行った。また、実際にキノコへ移行するセシウムとの関連も調査した。

【実験】

培地は放射性核種に汚染された福島県産広葉樹オガコを使用した。培地用の原木チップは、伐採時期が異なる木材を使用し、洗浄されたのち、樹皮は十分に取り除かれている。2011年5月と2016年4月に伐採した原木を使用して培地を作り、前者を2011年培地、後者を2016年培地とする。キノコ試料はキノックス基本栽培法^[2]により厳密に管理された条件下で栽培された。培地の洗浄試験では、振とう式恒温水槽 BT220 (ヤマト科学) を用いた。洗浄液は1mmのふるいで濾過しチップを除去した後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引濾過し、ホットプレート (120°C) で乾固させた。ペーパークロマトグラフィには、Whatman No.1 の濾紙を用い、展開後 1 cm ごとに切り放射能測定試料とした。培地とキノコ試料は乾燥後、ミキサーで粉碎・均一化して 100 mL(U8 型)容器に詰め、高純度 Ge 半導体検出器で行った。測定時期による放射能の減衰を考慮するため、放射能の値は原子炉の停止した 2011年3月11日時点に壊変補正した。安定セシウムおよび関連するアルカリ金属元素は、誘導結合プラズマ質量分析器で定量した。

【結果と考察】

培地を超純水で洗浄し、濾過された水溶液に含まれているセシウムを水溶態セシウムとし、洗浄前培地の全セシウム量に対する水溶態のセシウム量の比を分配比とした。水溶態の安定セシウムの分配比は、2011年培地と2016年培地で変化は無かったが、放射性セシウムでは2016年培地の分配比の方が大きくなっていた。つまり、伐採時期の新しい培地では、放射性セシウムがより抽出されやすくなっていると考えられる。そこで、2011年培地と2016年培地を使用して、ナメコを栽培して移行係数を求めたところ、2016年培地で栽培したナメコの移行係数が高かった。培地を洗浄し、濾過した水溶態のセシウムは、キノコへ移行しやすいと考えられる。

次に、伐採時期によって洗浄されやすさおよびキノコへの移行のしやすさが、異なる原因について検討した。まず木材中の水溶態のセシウムの存在形態を調べるために、腐食物質の分離やペーパークロマトグラフィを行った。セシウムが付着している物質の酸への反応性や分子量の検討を行っている。

[1] Martine C. Duff, Mary L. Ramsey, *J. Environ. Radioactiv.* **99**, 912-932 (2008).

[2] 株式会社キノックス HP 「きのこの栽培法」 <http://www.kinokkusu.co.jp/saibai/saibai.html>

(金沢大学¹、群馬水試²、高知大学³) ○宮坂将平¹、長尾誠也¹、
落合伸也¹、鈴木究真²、森 勝伸³

【緒言】

2011年3月11日の東日本大震災とそれに伴う津波によって発生した東京電力福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性セシウムが大気中・海洋中に放出された。放出された放射性セシウムの一部は陸域へ沈着し、航空機サーベイのモニタリング結果などから、その汚染範囲は関東地方を含む広範囲に及んでいる。湖沼堆積物へ放射性セシウムが沈着する経路には、河川からの運搬や、大気からのフォールアウトが存在する。流入河川を持つ湖沼においては前者の経路が支配的であるのに対し、標高の高いカルデラ湖のように集水域が狭く、流入河川がない、もしくは規模が小さい湖沼では後者の経路が優位だと考えられる。しかし、このような湖沼の堆積物において、放射性セシウムの堆積状況を調査・分析した研究は少ない。そこで本研究では、大気から降下した放射性セシウムの寄与が大きいと考えられる群馬県榛名湖と赤城大沼の堆積物を分析し、放射性セシウムの堆積状況について検討した。

【試料・実験】

堆積物試料は、2011年12月に赤城大沼の3地点(図1)で、2015年9月には榛名湖の流出部と湖心の2地点で採取した。試料は、乾燥後に2mmメッシュのふるいを通し、均一化を行ってから容器にパッキングした。その後、Ge半導体検出器により¹³⁴Cs並びに¹³⁷Csの放射能濃度を測定した。また、両湖沼の堆積速度を求めるため、²¹⁰Pbの放射能濃度の測定も行った。

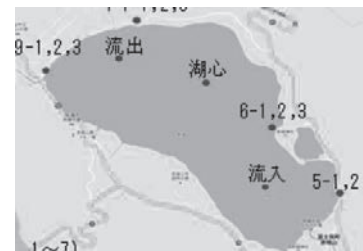


図1 赤城大沼 採取地点

(平成25年度環境研究総合推進費成果報告書¹より改変)

【結果・考察】

赤城大沼の堆積物における¹³⁴Csの鉛直分布を図2に示す。堆積物表層0-2cmにおける¹³⁴Cs濃度はそれぞれ、湖心部で 4.1×10^3 Bq/kg、流出部で 1.8×10^3 Bq/kg、流入部で 1.3×10^3 Bq/kgであった。また、単位面積当たりの¹³⁴Csインベントリーは、流出部で 2.8×10^4 Bq/m²、流入部で 2.2×10^4 Bq/m²、湖心部では 1.4×10^4 Bq/m²であった。²¹⁰Pb濃度から見積もられる堆積速度は大きい順に、流入部(0.092 g/cm²/y) ≧ 流出部(0.091 g/cm²/y) > 湖心部(0.060 g/cm²/y)となった。以上より、湖心部ではフォールアウトの寄与が反映されている一方、流出部・流入部では、湖外から放射性セシウムを吸着した物質が移動・堆積していることが示唆された。また、2011年3月11日に壊変補正を行った¹³⁴Csインベントリーを比較すると、榛名湖流出部で 2.3×10^4 Bq/m²、榛名湖心部で 2.1×10^4 Bq/m²となり、赤城大沼湖心部(1.8×10^4 Bq/m²)より若干高い値であった。

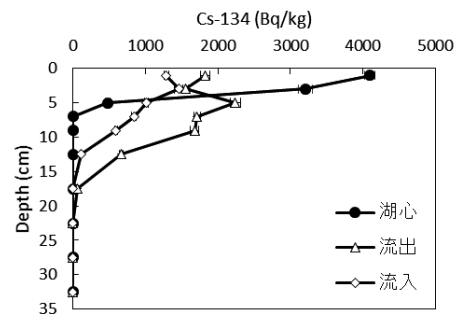


図2 赤城大沼堆積物の¹³⁴Cs濃度鉛直分布

【引用文献】

¹平成25年度 環境研究総合推進費「群馬県に降下した放射性セシウムの動態解析と将来予測」報告書

Sedimentation Processes of Radiocesium at Mountain Lakes in Gunma Prefecture, Japan
MIYASAKA, S., NAGAO, S., OCHIAI, S., SUZUKI, K., MORI, M.

【緒言】

日本では全国的に里山の荒廃が進行中で農林業者の過疎高齢化、採算性の低下等による人手不足から農林業の衰退が深刻化している。その結果、水田の放棄や荒地化が進み農地からの土壌流出が増加し土地の生産性低下とともに、人工林の荒廃による土壌表層の裸地化、流出の可能性が指摘されている。一方、流出した土壌は河口付近の生態系に影響を及ぼすため、流域内の土壌粒子の流出挙動を知ることは里山里海環境の保全につながる。本研究では大気から供給されている ^7Be ($T_{1/2}=53\text{d}$)、 ^{137}Cs ($T_{1/2}=30.1\text{y}$)、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ($T_{1/2}=22.3\text{y}$)と有機物の炭素・窒素同位体比から、過疎高齢化、耕作・森林管理放棄地が増加している石川県七尾市にある熊木川における懸濁粒子の流出挙動を調査した。

【実験】

河川調査は図 1 に示した石川県七尾市にある熊木川で、2016年4月から2017年1月まで毎月実施した。熊木川流域は上流の森林、中流から下流にかけての水田地帯、住宅地が分布し、土地利用に明確な違いが認められる。熊木川の上流、中流、下流に測点を設定した。観測毎に水質・流速を測定し、採水した河川水から連続遠心法により懸濁粒子を回収した。凍結乾燥後に γ 線測定を行い、 ^7Be 、 ^{137}Cs 、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ を測定した。測定終了後に 1M HCl で炭酸塩を除去した後に TOC、TN を元素分析により、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ は質量分析計、 $\Delta^{14}\text{C}$ は加速器質量分析計により測定した。

【結果と考察】

懸濁粒子の濃度と粒子流出量を計算し、放射能濃度と同位体分析から粒子の流出挙動を検討した。図 2 には月ごとの河川水中の懸濁粒子濃度と、懸濁粒子中の $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 放射能濃度比を示した。なお、降水量も同時に示した。時間降水量 25 mm 以上の激しい降雨の影響がある 9 月の熊木川では、河川水中の粒子濃度が他の調査時に比べて 2~4 倍高い濃度であった。また、全体を通して中流と下流の $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比は月ごとの増減傾向が異なる。この結果から下流では中流一下流間からの懸濁粒子の流入が支配的であることが示唆される。採取時の周辺環境と降雨の影響により中流から下流への流下方向で流出する懸濁粒子の特徴が異なることが明らかとなった。

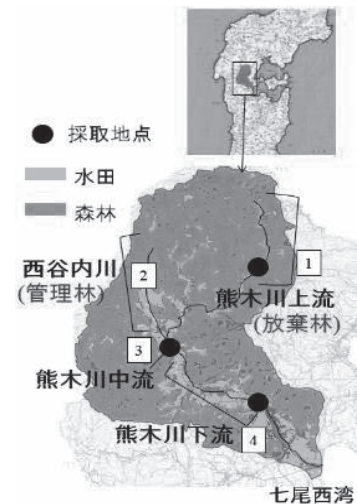
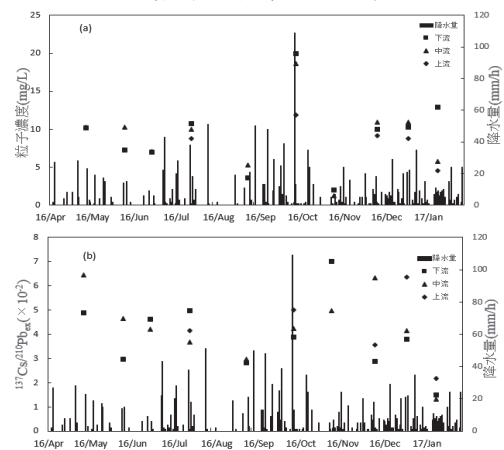


図1 熊木川流域の土地利用形態

図2 懸濁粒子濃度(a)と懸濁粒子の $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 放射能濃度比(b)

3A07

鉄マンガングラストにおける Zr, Hf の分別挙動に関する考察

(¹筑波大学、²広島大学、³理化学研究所、⁴海洋研究開発機構、⁵日本原子力研究開発機構、⁶東京大学、⁷高知大学)

○稲垣純平¹、坂口綾¹、井上美南²、羽場宏光³、柏原輝彦⁴、山崎信哉¹、菊池早希子⁴、金子政志⁵、小谷弘明¹、高橋嘉夫⁶、白井朗⁷、末木啓介¹

【緒言】 鉄マンガングラスト(以下クラスト)は鉄の酸水酸化物とマンガン酸化物を主成分とする深海底化学堆積物であり、海水中の元素を濃集しながら百万年に数 mm 成長しているため、金属資源、古環境復元のツールとして注目を集めている。濃集する元素の中でも、ジルコニウム(Zr)-ハフニウム(Hf) は、物理化学的性質が類似していることから“Geochemical Twin”と呼ばれ、地球環境における元素比は基本的に太陽系誕生時の組成(Zr/Hf= \sim 33)を保つと考えられてきた(Barrat et al., 2012)。しかし、試料採取や分析技術の発展により、クラスト中の Zr/Hf 比は周辺海水のそれとは異なり、海水-クラスト間で大きく分別していることが分かってきた(Schmidt et al., 2014)。本研究では、海水-クラスト間における Zr-Hf 分別挙動解明を最終目標とし、天然クラスト中の両元素の存在状態解析、短寿命人工放射性 Zr, Hf トレーサーとクラスト構成鉱物である鉄鉱物 Ferrihydrite、マンガン鉱物 δ -MnO₂ を用いて吸着・共沈実験を行った。

【実験】 天然試料の分析: 西部北太平洋に位置する拓洋第五海山、流星海山の山頂から中腹(水深 1000-3000 m)において、遠隔操作無人探査機(ROV)により、産状を確認しながらクラスト試料を採取した。それら試料の現在海水に接している最表層(<1 mm)を削り取り、X 線吸収微細構造(XAFS)分析により Zr と Hf の存在状態解析を試みた。 **吸着・共沈実験:** クラストへの Zr, Hf 濃集プロセスを明らかにするため、理研 AVF サイクロトロンで製造した ⁸⁸Zr(T_{1/2}= 83.4 d), ⁸⁹Zr(T_{1/2}= 78.4 h), ¹⁷⁵Hf(T_{1/2}= 70.0 d)を用い吸着・共沈実験を行った。海水中の Zr, Hf は海洋微生物が分泌するデスフェリオキサミン(DFO)と錯生成している可能性が報告されている(Kraemer et al., 2011)ため、吸着・共沈実験では DFO 錯体を用いることとした。模擬海水条件(0.7 M NaCl, pH=8)における Zr-DFO, Hf-DFO 錯体の錯生成種の割合(錯生成率)および化学種は TLC, ESI-MS により定量・特定した。クラストの構成鉱物である Ferrihydrite および δ -MnO₂ を 1 nM-10 μ M の Zr, Hf 錯体溶液にそれぞれ添加し、 γ 線分析より鉱物への吸着量と共沈量を求めた。また、共沈試料の XAFS 分析により Ferrihydrite と δ -MnO₂ 中の Zr, Hf の化学形態を把握するとともに、BET 測定およびゼータ電位測定を行い、これら鉱物の比表面積や表面電荷と Zr, Hf の濃集の関係を調べた。

【結果・考察】 天然クラスト中の Hf は、低濃度かつ妨害元素により XAFS 分析は不可能であった。Zr に関しては、ジルコンなどの碎屑物として含まれている可能性は低く、主として Fe や Mn 鉱物との共沈種、玄武岩様の 3 成分として存在していることが分かった。

吸着・共沈実験の結果、いずれの鉱物においても Zr に比べて Hf が選択的に濃集し、また両元素ともに δ -MnO₂ への濃集率がより高いことが明らかになった。鉱物のゼータ電位と溶液中の化学種解析の結果から、 δ -MnO₂ に対する高い親和性は静電的な作用で説明できる。一方、これら試料の XAFS 分析の結果から、Zr, Hf は内圏錯体として存在していることが示され、実際の濃集機構は内圏錯体の安定性にも左右されるといえる。また、この時、第一配位圏の酸素と Zr, Hf それぞれの結合長に違いが観測されており、分別作用に影響する可能性が示唆された。

Fractionation of Zirconium-Hafnium in Ferromanganese Crusts

INAGAKI, J., SAKAGUCHI, A., INOUE, M., HABA, H., KASHIWABARA, T., YAMASAKI, S., KIKUCHI, S., KANEKO, M., KOTANI, H., TAKAHASHI, Y., USUI, A., SUEKI, K.

チェルノブイリ原発冷却池の湖底堆積物中の主要な放射性核種の分布
(筑波大 CRiED¹、Ukrainian Hydrometeorological Institute²、福島大学 IER³、
Chernobyl ECOCENTRE⁴) ○植松慎一郎¹、Volodymyr V. Kanivets²、山崎信哉¹、
Ismail M. M. Rahman³、Serhii Kiriev⁴、坂口綾¹

チェルノブイリ原発の冷却池は、1986年の原発事故により放出された放射性物質により汚染され、¹³⁷Cs 260 TBq、⁹⁰Sr 55 TBq、²³⁸⁺²³⁹⁺²⁴⁰Pu 2.4 TBq、²⁴¹Am 3 TBq 等の放射性核種が池内に蓄積している (IAEA, 2014)。冷却池の給水ポンプが 2014 年に停止したことにより、現在の水位は初期と比較して約 4 m 低下している。水位低下により、冷却池の湖水の水質が変化し、堆積物と湖水間の放射性核種の分配が変化すると考えられている。チェルノブイリ原発事故では、比較的長寿命の核種である ⁹⁰Sr、Pu 核種、²⁴¹Am が fuel particle (核燃料由来粒子) として放出されたと予測されている。例えば、水質の変化に伴い、堆積物の pH が上昇すると、堆積物中の fuel particle の ⁹⁰Sr の溶解速度が上昇すると示唆されている (Bulgakov et al., 2009)。今後の池内の放射性核種の動態と周辺環境への影響を予測し、影響を低減する策を講じることが課題である。このような予測のためには、湖底堆積物の放射性物質の分布 (インベントリ) が重要な情報である。そこで本研究は、冷却池に蓄積している主要放射性核種の分布を明らかにすることを目的とした。

水位低下により閉鎖的な水域になった冷却池の一部を、冷却池全体の放射性物質の動態を代表する水域 (モデル冷却池) として調査地に選定した。モデル冷却池内において、2001 年に作成された ¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、²³⁹⁺²⁴⁰Pu、²⁴¹Am のインベントリマップ (IAEA, 2014) を参考にして、堆積物採取地点を 18 点選定した。堆積物試料は、直径 5.6-11.3 cm のコアラーを用いて、コア試料 (0-55 cm 深さ) を採取した。採取地点において、GPS により経緯度を計測した。採取した堆積物は、表層から数センチごとに切断し、別々にプラスチック容器に封入した。これらの堆積物試料の ¹³⁷Cs と ²⁴¹Am 濃度を、Ge 半導体検出器で測定した。

堆積物採取地点のインベントリは、¹³⁷Cs が 0.070-21.6 MBq m⁻²、²⁴¹Am が 0.055-38.3 kBq m⁻² であり、冷却池の湖底堆積物中の放射性核種のインベントリが不均一であることが示された。同様の不均一な分布は、2001 年のインベントリマップにおいても観察された。放射性核種の深度分布もまた、堆積物採取地点間でばらついていた。一方、堆積物採取地点のほとんどでは、堆積物の深さ 55 cm より浅い地点で、事故前の濃度が観察された。他方、モデル冷却池で最も深い区域 (水深 > 9 m) の 2 地点で採取した堆積物では、堆積物の深さ 55 cm においても事故前の濃度を示さず、事故由来の放射性物質が 55 cm より深い層に存在していた。そのため、インベントリの算出のためには、さらに深部の試料の採取が必要となる可能性がある。

謝辞: 本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) および独立行政法人国際協力機構 (JICA) の地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム (SATREPS) の支援を受けた。

引用文献: Bulgakov, A. et al. *J. Environ. Radioact.* 100, 329-332 (2009); IAEA, Chernobyl Cooling Pond characterization data review and as a basis for its decommissioning and remediation planning (2014)

Heterogeneous distribution of radionuclides in bottom sediments of the cooling pond affected by the 1986 Chernobyl Nuclear Power Plant accident
UEMATSU, S., KANIVETS, V.V., YAMASAKI, S., RAHMAN, I.M.M., KIRIEV, S., SAKAGUCHI, A.

3A09

放射性 Cs の土壌-土壌溶液間分配係数への温度の影響

(¹量研機構-放医研,²東京ニュークリア・サービス) ○田上恵子¹, 内田滋夫¹, 菊池洋好², 小暮則和²

【緒言】高レベル放射性廃棄物中に含まれる ¹³⁵Cs (物理学的半減期: 230 万年、²³⁵U の熱中性子による核分裂収率: 6.54%) や ¹³⁷Cs (物理学的半減期: 30 年、²³⁵U の熱中性子による核分裂収率: 6.19%) は線量評価上重要核種とされている。評価期間である高レベル放射性廃棄物の管理終了期間後の 100 万年までの間には気候変動が予測されており、現在よりも気温が下がる一方、直近では地球温暖化のために気温の上昇が見られる。このような生活圏における気温の変動に伴い、放射性 Cs の土壌-土壌溶液間分配係数 (K_d) が影響を受けるかどうかについて検討しておくことは、長期的な安全評価を現実的に行うために重要である。

【分析方法】我が国の農耕地土壌 (水田土壌: 20 試料、畑土壌: 20 試料) を用いて K_d 測定を行った。土壌は採取後すぐに実験室に送り、小石や植物根等を取り除いてバットに広げ、風乾して恒量になったのち、篩い分けして (<2mm) 試料とした。この風乾土壌 1 g を 30 mL のポリエチレン容器に分取し、Milli-Q 水を 10 mL 添加して密封し、恒温振とう機を用いて 120 rpm で 24 時間予備振とうを行った。その後、¹³⁷Cs トレーサーを 4 kBq/sample 程度添加し、引き続き 7 日間同じ条件で振とうした。設定温度は 10、23、30°C である。その後各試料を遠心分離機 (3000 rpm、10 分間) で固液分離し、液相はさらに 0.45µm の PTFE メンブレンフィルターで濾過した。得られた濾液を 3 mL 分取し、NaI オートウェルシンチレーションカウンター (ALOKA ARC-380) を用いて測定した。各試料は各温度とも 3 試料ずつ作成した。 K_d 値は次式により求めた。

$$K_d \text{ (L/kg)} = (C_i - C_f) / C_f \times W_l / W_s$$

C_i は初期濃度 (Bq/L)、 C_f は振とう後の溶液中濃度 (Bq/L)、 W_l は溶液量 (L)、 W_s は供試風乾土壌量 (kg) である。

【結果と考察】放射性 Cs の農耕地土壌における K_d は水田土よりも畑土で高いことをすでに報告している (Ishikawa *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 277, 433-439, 2008) が、これまで温度の影響については報告がない。23°C における供試土壌の K_d は畑土で 4080 L/kg、水田土で 2340 L/kg であり、これまでと同等の値であった。

畑土壌の K_d の結果を図 1 に示した。幾何平均値は 10°C で 2600、30°C で 1850 L/kg であり、23°C と比較すると 23°C が最も高く、30°C では 23°C に比べて K_d が有意に低かった ($p < 0.05$)。しかしながら、水田土では同じ傾向が得られなかったことから、影響する因子について検討する必要があることがわかった。詳細は講演時に述べる。

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調査等事業費の予算で行われた。

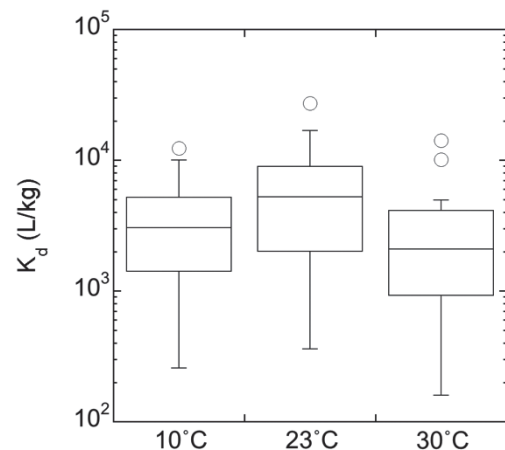


図 1 温度の異なる条件下での畑土壌 K_d

Temperature effect on soil-soil solution distribution coefficient of radiocesium.
TAGAMI, K., UCHIDA, S., KIKUCHI, H., KOGURE, N.

3A10

大気降下物中の放射性核種を用いた貯水池-流域系における地表物質の流出挙動の解明

(金沢大学¹、珠洲市²) ○落合伸也¹、宮田佳樹¹、長尾誠也¹、松木篤¹、宇都宮大輔^{1,2}

【緒言】河川流域を構成する土砂・有機物など地表物質の流水による侵食・運搬作用は、流域の地形発達に関与するプロセスであるとともに、陸域から海洋への主要な物質流出プロセスでもある。流域における様々な環境変動が海洋への物質流出に影響を及ぼすことが考えられ、その影響評価や将来予測のためには、地表物質の流出挙動の把握が必要不可欠である。しかしながら大規模な河川流域では、種々のプロセスが複合しており、個々のプロセスを識別可能なアプローチとの連携が必要である。一方で、河川流域中に存在する貯水池には周囲の小流域から流出する地表物質や大気降下物等が集積するため、流域での物質流出プロセスの解明に適している。そこで本研究では貯水池とその流域（貯水池-流域系）に注目し、セディメントトラップによる沈降粒子採取と水盤による大気降下物採取を同時に行い、大気降下物中の放射性核種（²¹⁰Pb、⁷Be 等）を用いて流域における地表物質の流出挙動の解明を試みた。

【手法】石川県珠洲市に位置する農業用貯水池（新池）を調査対象地とし、沈降粒子の観測を行った。湖底にセディメントトラップ（開口部面積：0.13 m²）を2か所設置し、2016年6月から毎月1回沈降粒子を回収した。得られた沈降粒子は凍結乾燥の後重量を測定し、堆積速度を見積もった。大気降下物の採取は、珠洲市に位置する、金沢大学環日本海域環境研究センターの能登大気観測スーパーサイト（能登学舎）屋上に水盤を設置し（開口部面積：0.18 m²）、毎月セディメントトラップと同じタイミングで行った。降水試料は陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合して充填したカラムを通し、放射性核種を吸着させた。

乾燥後の沈降粒子試料およびイオン交換樹脂は均一化の後、プラスチック容器に封入し、Ge 半導体検出器によって ²¹⁰Pb および ⁷Be の測定を行った。

【結果と考察】²¹⁰Pb および ⁷Be の降下量は、2016年6月から2017年4月にかけて、それぞれ 0.5~5.5 Bq m⁻² day⁻¹、3.4~25 Bq m⁻² day⁻¹ の値を示し、夏季に小さく、冬季に大きい経時変動を示した。貯水池での ²¹⁰Pb 堆積フラックスは同期間の降下量に比べて数十倍高い値を示していた。このことは堆積する ²¹⁰Pb の大部分が流域起源であり、湖面への直接沈着の寄与は小さいことを示唆している。一方、⁷Be の堆積フラックスは降下量とほぼ同程度の値を示し、流域からの寄与は少なく、湖面への直接沈着によるものが主と考えられた。これらの流域からの寄与における核種間の相違は、地表物質の流出の時間スケールとそれぞれの半減期の違いに起因している可能性が考えられる。

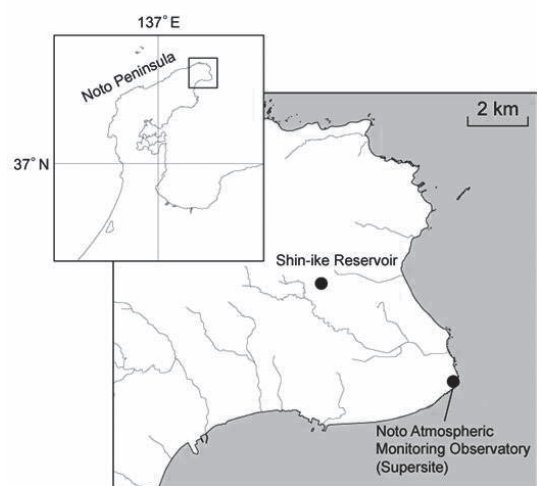


Fig. 1 Locations of the Shin-ike reservoir and Noto Atmospheric Monitoring Observatory.

Transport processes of earth surface materials based on fallout radionuclides in reservoir-catchment system

OCHIAI, S., MIYATA, Y., NAGAO, S., MATSUKI, A., UTSUNOMIYA, D.

【緒言】 放射性廃棄物処分環境の地下水中には、プルトニウム(Pu)は4価イオンとして振る舞い、その移行挙動はアモルファス水酸化物固相 ($\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$) の溶解度により支配される。一方、地下水中に存在する炭酸イオンは、4価Puと安定な錯体を形成することにより、見かけの溶解度を変化させる可能性がある。4価Puの炭酸錯体に関する既往研究では、2元錯体である $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ や $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 、3元錯体である $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の錯生成定数がこれまで報告されているが[1, 2]、既往の実験データはいずれも低イオン強度下で得られたものであり、処分場環境として想定される幅広いイオン強度下での錯生成挙動に関する知見は少ない。本研究では、0.1~5.0 M 硝酸ナトリウム水溶液中におけるPu溶解度のpHおよび炭酸イオン濃度依存性を調べた。Pu炭酸錯体の錯生成定数のイオン強度依存性に活量補正モデルを適用し、幅広いイオン強度下で、Pu溶解度に及ぼす炭酸影響の熱力学定数に基づく解釈を試みた。

【実験】 プルトニウムの母溶液 ($[\text{Pu}]=3.8 \text{ mM}$) に塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$) および亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) を添加し、4価Pu母溶液を調製した。次に、Pu母溶液に水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH) を加え、プルトニウム水酸化物 ($\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$) を沈殿させ、懸濁母溶液とした。Pu($\text{OH})_4(\text{am})$ の懸濁母溶液をPP製試験管チューブに分取し、pH、炭酸イオン濃度 ($[\text{C}]_{\text{tot}}$) およびイオン強度 (I) を調整した試料溶液を添加した。このとき、分取したPu($\text{OH})_4(\text{am})$ の量は、固相が全溶解した場合の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ となるようにした。また、還元雰囲気を維持するため、亜ジチオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を添加した。Ar雰囲気グローブボックス内にて所定の期間、25°Cで静置した後、試料溶液のpHおよびEhを測定、上澄み液を限外ろ過(10kDaフィルタ、孔径約3nm)した。

ろ液 $20 \mu\text{l}$ を試料皿で蒸発乾固させた後、アルファ線スペクトロメトリによりPu濃度を定量した。Pu濃度の検出限界はおよそ $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ であった。

【結果と考察】 図1にpHc 8.9におけるPu溶解度の炭酸イオン濃度依存性を示す。各イオン強度におけるPu溶解度は炭酸イオン濃度の増加とともに増加する傾向を示した。また、イオン強度が高いほどPu溶解度は高い値を示した。支配的溶存種として $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ および $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、溶解度制限固相として $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ を仮定し、各イオン強度における錯生成定数を求めるとともに、SIT法による活量補正を行った。さらに得られた錯生成定数や活量補正パラメータの系統性について考察した。

[1] Yamaguchi, T. et al., Radiochim. Acta 66/67, 9 (1994). [2] Rai, D. et al., Radiochim. Acta, 86, 89 (1999). 本報告は経済産業省の委託事業「平成26年度放射性廃棄物重要基礎技術研究調査」の成果の一部である。

Thermodynamic study on the Pu(IV) solubility in the presence of carbonate
KOBAYASHI, T., and SASAKI, T.

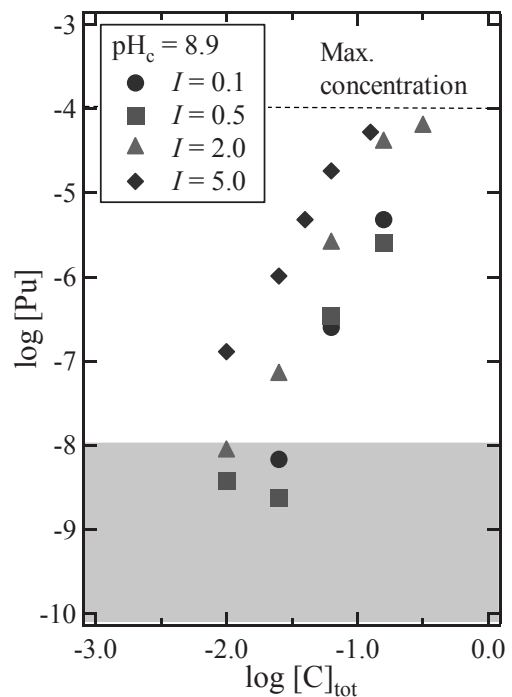


図1 Pu溶解度の炭酸濃度依存性

【緒言】高レベル放射性廃棄物の地層処分や福島第一原子力発電所事故により自然環境中に放出されたアクチノイドの挙動を解明・把握することは安全評価を行う上で極めて重要である。しかし、ウラン(U)などのアクチノイドは溶液中で 3 価～6 価の原子価を比較的安定にとり、4 価イオンは電荷密度が大きいことから弱酸性～中性領域でコロイドや微粒子を形成し複雑な反応挙動をとる。これまで発表者らは、原子価変化に伴う析出反応に着目し、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を用いて、弱酸性溶液中で U(VI) から U(V) への還元に伴い U(IV) 析出物が形成することを確認している。また、この析出過程は三段階で進行し、2 段階目で U(IV) 水酸化物を形成し U(V) から U(IV) への還元に対する触媒作用を有すること、3 段階目で U(IV) 酸化物を形成することを見出している。本研究では、U 析出物の反応性に関する知見を得るために、①電極表面に電解析出した U(IV) 析出物の重量の時間変化及び②U 析出物の状態変化が触媒作用に及ぼす影響について調査した。

【実験】試料は、ウラニルイオン (UO_2^{2+}) 溶液 (最終濃度 1 mM) に NaClO_4 (最終濃度 1 M) を添加し、 NaOH で pH を 3.5 に調整した。作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及び銀/塩化銀電極 (SSE) を用いた。U 析出物の重量の時間変化はフローセルを用い、U 析出物を、流速 0.05 ml/min, 印加電位が U(VI) から U(V) へ還元される -0.35 V (対 SSE) で電解し水晶振動子の周波数変化が 2.73 μg となるように形成させた後、 UO_2^{2+} を含む溶液中 (曲線 1) 及び UO_2^{2+} を含まない溶液 (曲線 2~4) に置換し析出物の重量変化と酸化電位を測定した。

【結果と考察】①電極表面に電解析出した U 析出物は、電解を停止すると重量が減少した (曲線 1)。また、 UO_2^{2+} を含まない溶液中での重量変化を測定したところ、曲線 1 と同様に減少した (曲線 2)。一方、 UO_2^{2+} を含まない溶液中で酸化電位 (+0.2 V) を印加すると、より速く減少し (曲線 3)、還元電位 (-0.35 V) を印加すると、減少しなかった (曲線 4)。以上より、電解析出した U 析出物の減少は、酸化溶出 ($\text{U}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) によるものと考えられる。また、曲線 3 の減少速度は、電解開始直後は極めて速いが、その後遅くなった。これは、酸化されにくい安定な状態の析出物の形成によるものと考えられる。よって、時間経過とともに U(IV) 析出物が電気化学的により安定な状態へ変化していることを示唆している。

②異なる時間 (析出直後、熟成 40 分) で U 析出物を形成させ、U の還元・析出速度を測定した。還元・析出速度は、析出直後の凝集体では変化はなかったが、熟成 40 分の析出物では増大し、時間が経過した析出物の方が触媒作用が大きいことが分かった。

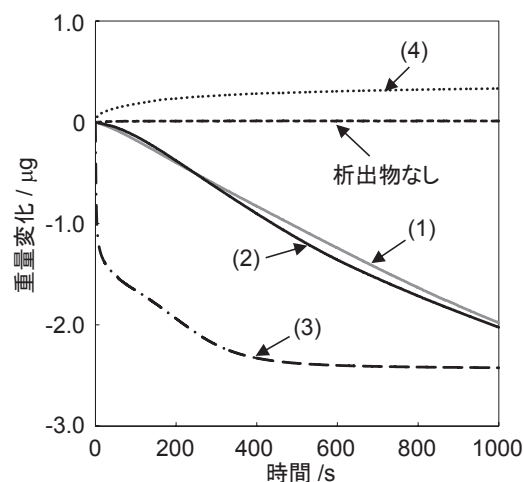


図 1 2.73 μg の U 析出物の重量変化. (1) $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$, pH 3.47. (2) $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$, pH 3.47. (3) $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$, pH 3.47, 印加電圧 +0.2 V. (4) $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$, pH 3.47, 印加電圧 -0.35 V.

3B03

鉄原子へのミュオン捕獲現象の化学状態による影響

(阪大院理¹、阪大理²、阪大 RCNP³)○南部 明弘¹、二宮 和彦¹、稲垣 誠¹、
工藤 拓人²、寺田 健太郎¹、佐藤 朗¹、友野 大³、川島 祥孝³、篠原 厚¹

【序論】負ミュオンが物質中で停止すると、原子核の正電荷に束縛されてミュオン原子軌道をつくる。ミュオン捕獲現象は立体構造や隣接原子の種類などの化学形によって影響を受けることがわかっている[1][2]。ミュオンの脱励起に伴うミュオン特性 X 線を調べることで、これまで様々な化合物でのミュオン捕獲現象が調べられてきた。このような原子へのミュオン捕獲現象については、様々なモデルが提案されているが、十分な理解が得られていない。そこで本研究では、多様な化学形をとりうる鉄の化合物に注目してミュオン照射実験を行い、鉄単体と化合物の X 線構造を比較することで、鉄原子のミュオン捕獲現象に対する化学効果の影響を調べた。

【実験】試料として Fe の金属板および Fe₂O₃, FeS, FeO, FeCl₂ 粉末を準備し、粉末試料はアルミ箔で密封し整形した。試料へのミュオン照射は大阪大学核物理研究センター(RCNP)ミュオンビームライン MuSIC にて行った。ミュオンの入射タイミングは試料上流に設置した 2 枚のプラスチックシンチレータで測定し、これをトリガーシグナルとして、ミュオン原子形成後に放出される特性 X 線を 2 台の Ge 検出器で測定した(図 1)。ミュオンは入射運動量 50 MeV/c を選択し、それぞれの試料について 4-5 h 程度ずつ照射した。

【結果と考察】それぞれの試料に対して、鉄のミュオン特性 X 線のうち主量子数の変化が(n-1), (n-2), (n-3), (n-4)である系列を観察できた。例として Fe 試料のミュオン特性 X 線 Lyman 系列のスペクトルを図 2 に示す。Lyman 系列のピーク強度を積算すると、原子あたりの捕獲比を得ることができる。例えば Fe₂O₃ について原子あたりの捕獲比は A(Fe/O)=3.1±0.1 の値が得られた。これは先行研究で報告されている値とよい一致を示した[1]。さらに化合物間で比較すると、ミュオン捕獲の初期過程の違いにより、ミュオン特性 X 線の構造に差を生じていることがわかった。それぞれの化合物においてスペクトルを解析することにより、原子あたりのミュオンの捕獲比とミュオン捕獲時のミュオンの初期状態を決定したので、詳細は講演にて報告する。

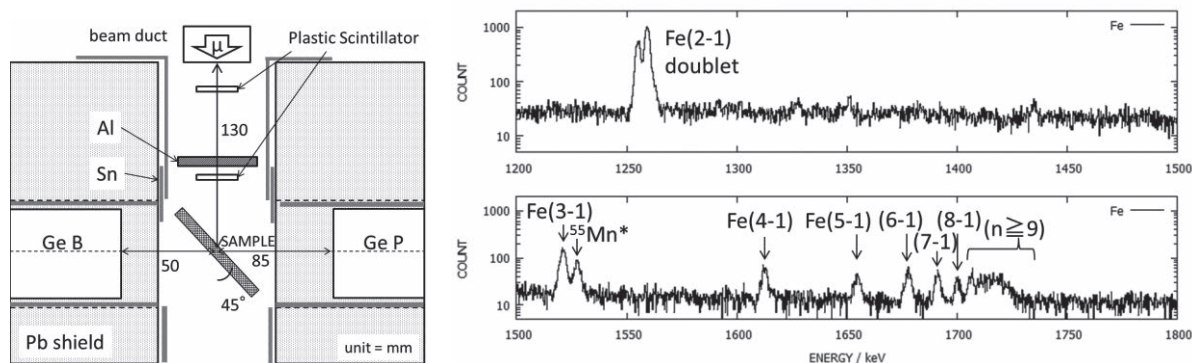


図 1 ミュオン照射実験セットアップ 図 2 鉄原子のミュオン X 線スペクトル(Lyman 系列)

[1] T. von Egidy *et. al.*, Phys. Rev. A **26** (1982) 2355.

[2] H. Schneuwly *et. al.*, Nucl. Phys. A **312** (1978) 419.

Chemical effect on muon capture process for iron compounds

NANBU, A., NINOMIYA, K., INAGAKI, M., KUDO, T., TERADA, K., SATO, A., TOMONO, D., KAWASHIMA, Y., SHINOHARA, A.

3B04

光核反応を用いた ^{143}Pm 製造と ^{143}Pm 内包フラーレンの合成及びその性質

(首都大院理工¹, 東北大 ELPH², 理研仁科セ³) ○秋山 和彦^{1,3}, 宮内 翔哉¹, 雨倉 啓¹, 伊藤健太¹, 菊永 英寿², 羽場 宏光³, 久富木 志郎¹

【はじめに】我々はランタノイド元素を内包した金属フラーレンの中で未だ報告のない Pm を内包した金属フラーレンの性質を明らかにすることを目的として、光核反応によって製造した ^{143}Pm を用いて Pm 金属フラーレンの合成を試みてきた。これまでに、Pm 金属フラーレンの主生成物は Nd 金属フラーレンとの HPLC 溶離挙動の類似性から +3 価の Pm を内包した $\text{Pm}@C_{82}$ であることを確認している。[1] しかしながら、フラーレン合成時に用いる多孔質炭素棒の空孔率の制約から吸着できるランタノイド元素量が限られているため、より詳細な性質を調べるためには ^{143}Pm の比放射能を向上させる必要があった。今回我々は光核反応により製造した ^{143}Pm を化学分離によって比放射能を高めることで、合成した Pm 内包フラーレンの詳細な HPLC 溶離挙動の取得に成功した。

【実験】酸化サマリウム(Sm_2O_3)約 1 g を最大エネルギー 50 MeV にて 6 時間照射を行い、金属内包フラーレン合成に用いる ^{143}Pm の製造を行った。照射後、試料を塩酸に溶解し、 α -HIBA を用いた陽イオン交換法にて ^{143}Pm の分離を行った。[2] 分離した ^{143}Pm に比較対象試料として理研仁科センターで製造した ^{139}Ce を添加した後、溶液を硝酸系に置換して硝酸塩/エタノール溶液とし、多孔質炭素棒に含浸させ、700 °C で焼結した。この炭素棒を陽電極としてアーク放電法にて金属内包フラーレンの合成を行った。合成した金属内包フラーレンをトルエンに溶解し、Buckyprep カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC, 流速: $3.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 溶媒: トルエン)で展開した。この溶出成分について保持時間 50~70 分までを 20 秒毎に、それ以外の溶出成分を 5 分毎に分画し、放出される γ 線を高純度 Ge 半導体検出器で測定した。

【結果と考察】Sm, Eu を除く La から Gd までの軽ランタノイド元素を内包した金属フラーレンは主生成物として $\text{M}@C_{82}$ 型の金属フラーレンを生じることが知られている。得られた Pm 金属フラーレンの HPLC クロマトグラムからは前回同様、保持時間約 60 分に $\text{M}@C_{82}$ 由来の優勢な溶出ピークが確認できた。図は $\text{M}@C_{82}$ 由来の溶出ピーク周辺(保持時間 50 分から 70 分)について示したものである。比較のために同時展開した ^{139}Ce フラーレンの溶離挙動(\blacktriangle)もプロットした。Pm フラーレンのピークトップ保持時間は 58.41 分である一方で Ce フラーレンのピークトップ保持時間は 58.10 分と内包金属元素の違いにより保持時間の違いが確認された。軽ランタノイドの $\text{M}@C_{82}$ は buckyprep カラムにおける保持時間が原子番号の増加と共に増大する[3]が、Pm もこの傾向に従うことが確認できた。また、61.80 分にも溶出ピークが確認された。このピークについては Ce を含む軽ランタノイドを内包した金属フラーレンには確認されておらず、安定な $\text{Pm}@C_{82}$ の異性体や新しい金属フラーレン化学種の存在を示唆するものである。

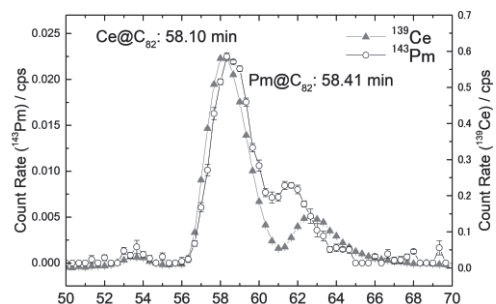


図 Pm 金属フラーレンの HPLC クロマトグラム

【参考文献】[1] 宮内 *et al.*, 第 59 回放射化学討論会 3B02, [2] 宮内 *et al.*, 第 60 回放射化学討論会 P41, [3] 秋山 *et al.*, 第 53 回放射化学討論会 1P28.

Production and characterization of Pm metallofullerenes using ^{143}Pm produced by photon nuclear reaction.

AKIYAMA, K., MIYAUCHI, S., AMEKURA, K., ITO, K., KIKUNAGA, H., HABA, H., KUBUKI, S.

3B05

ホスフィンを補助配位子とする多核鉄ヒドリドクラスターの鉄の酸化状態のメスbauer分光による追跡

(大同大学¹, 名古屋大学²) ○酒井 陽一¹, 荒明 遼一², 大木 靖弘²,唯 美津木²

【緒言】 化学的に安定な窒素分子を還元してアンモニアを生成する反応は、生体内では酵素ニトロゲナーゼを触媒として起こる。この反応のニトロゲナーゼの活性部分は FeMoS クラスタである。工業的には、窒素分子と水素分子を、鉄触媒存在下で高温高压で反応させてアンモニアが合成される (ハーバー・ボッシュ法)。両プロセスにおける共通性は、多核鉄クラスターの Fe-H 結合が何らかの重要な関与をすることである。講演者らは、いくつかの新規な多核鉄ヒドリドクラスターを合成し、窒素の還元反応に対する触媒としての有効性を調べている。同時に種々の分光法、測定法 (X 線構造解析など) で、多核鉄クラスター、および反応過程生成物の化学的キャラクタリゼーションをおこない、反応機構を明らかにしてきた [1]。分光法の一つが、⁵⁷Fe メスbauer分光であり、主として鉄の酸化状態の情報を得ている。今回、ホスフィンを補助配位子とする多核鉄ヒドリドクラスター (2b, 3 など (右図)) を合成し、⁵⁷Fe メスbauerスペクトルを測定した。多核クラスター中の鉄の酸化状態について検討したので報告する。

【実験】 クラスタの合成は、既報のとおり行った [1]。すべてのクラスターは空气中で不安定であるためグローブボックス中で密封パックしてメスbauer測定を行った。測定温度は 78K から 300K の範囲であった。

【結果と考察】 クラスタ 2b と 3 の ⁵⁷Fe メスbauerスペクトル (78K) を図 1 に示す。ドップラー速度の基準物質は室温の α -Fe である。2b, 3 とともに 2 組のダブレットとして解析され、強度比は、それぞれ、約 1:1 および 1:2 であった。各成分の異性体シフト (IS)、四極分裂 (QS)、線幅 (LW) は図 1 中に示した (上から、IS、QS、LW)。Fe₄ クラスタ 2b において、低い IS 値 (-0.259mm/s) をもち、全鉄の 1/3 の吸収強度を示すダブレットを Fe(II) 低スピンと帰属し、それぞれ、6 個のヒドリドイオンに配位されている 2 つの鉄とした。しかし、IS 値は Fe(II) 低スピン化学種として、これまでに知られている範囲からは低いほうに、やや外れる。これについては、Fe-Fe 金属間結合の存在が影響しているかもしれない、と現時点では考えている。

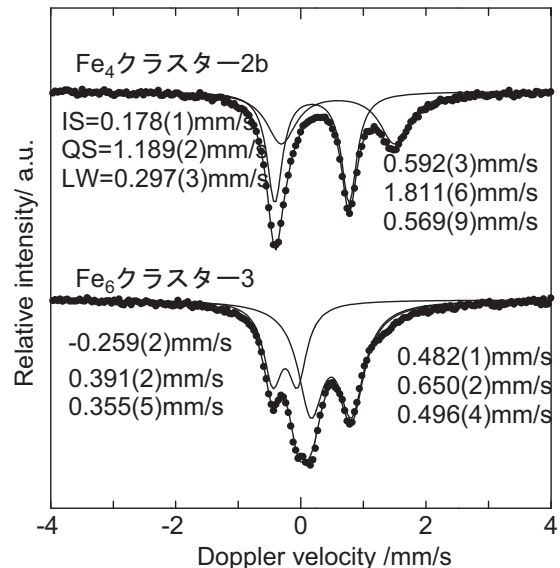


図 1. Fe₄ クラスタ 2b と Fe₆ クラスタ 3 のメスbauerスペクトル (78K)

[1]. R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, Y. Ohki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5596-5606

⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopic Study of Oxidation States of Polynuclear Iron Hydride Clusters Supported by Phosphines
SAKAI, Y., ARAAKE, R., TADA, M., OHKI, Y.

3B06

In vivo メスバウアー分光法による微生物の細胞内鉄動態の追跡； *Escherichia coli*と呼吸鎖を欠如する *Amphibacillus xylanus* の比較

(東農大・応生・バイオ^{*1}, 東農大・教職^{*2}, 東レリサーチセンター^{*3}, 大同大^{*4})

○有馬治人^{*1}, 大野由衣^{*1}, 川崎信治^{*1}, 木俣真弥^{*1}, 武田晃治^{*2}, 新村洋一^{*1},
中本忠宏^{*3}, 高山努^{*4}, 酒井陽一^{*4}

【緒言】 自然鉄は主に Fe^{3+} として存在するが、生物の鉄利用時に Fe^{2+} に還元される。 Fe^{2+} は強毒性ヒドロキシルラジカルの生成源となるため、鉄は生物にとって両刃の剣である。本発表では、酸素と細胞内鉄動態との関係解明を目的として、*Escherichia coli* (呼吸鎖あり) と *Amphibacillus xylanus* (呼吸鎖なし) 微生物を用いて両供試菌が資化可能な $^{57}\text{Fe}^{3+}$ 塩を作製し、メスバウアー分光法により好気・嫌気培養時の細胞内 Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在比の測定を試みた。

【実験】 ^{57}Fe の調製、培地、供試菌、培養法： $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (^{57}Fe 同位体濃縮度95%) を塩酸で溶解後、クエン酸三ナトリウム添加し、クエン酸 ^{57}Fe (III) を調製した。供試菌 *E. coli* JM109 は、改良 Davis 最少培地 (pH7.0、1% グルコースに増量、カザミノ酸添加、各種ビタミン・ミネラル・核酸塩基添加) を用いた。供試菌 *A. xylanus* Ep01 は、半合成培地 (pH9.5、3% グルコース、カザミノ酸添加、N源： NH_4NO_3 、各種ビタミン・ミネラル・核酸塩基添加) を用いた。鉄源は両菌種とも、クエン酸 ^{57}Fe (III) のみを使用した。7L ミニジャーファーメンター培養器 (培地3L、温度 *E. coli* 37°C, *A. xylanus* 39.5°C、攪拌100 rpm、ガス通気量0.5 v/v/min) で、好気条件下 (21% O_2) で培養を開始した。対数増殖初期で、好気培養菌体試料を調製し嫌気条件 (100% N_2 、脱酸素処理) に切り替えた。4時間の嫌気培養を継続後に嫌気培養菌体試料を調製した。

分析用菌体調製、メスバウアー分光法測定法：培養菌液を氷冷後に遠心集菌、pH7.0, 50 mM HEPES buffer 洗浄、ドライアイス上で凍結菌体を作製した。メスバウアー測定 (78K) は通常の方法であり、ドップラー速度の基準は純鉄である。解析には MossWinn-4.0Pre を用いた。

3. 結果 メスバウアー分光法による、*E. coli* の好気培養菌体の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ は31% / 69% で好気条件から嫌気条件に切替培養した嫌気培養菌体の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ は28% / 72% であった。*A. xylanus* では、好気培養菌体も嫌気培養菌体も Fe^{3+} が100% であった。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の比は両菌体とも好気/嫌気培養菌体でほぼ変化なく、鉄の配位状態は、*E. coli* の好気培養菌体の Fe^{3+} でのみ、4配位状態が観察され、他は全て6配位状態であった。

4. 考察と展望 現在、当研究グループでは、両供試菌の菌体内からグルタチオンを見いだしており、特に *A. xylanus* の Fe^{2+} キレーターとしてグルタチオンに着目している。今回の結果は、*A. xylanus* の好気・嫌気両培養菌体とも、 Fe^{2+} が観察されなかった。1983年 MAZEN Y. らは、アルカリ性嫌気条件下 (pH9.0) で、グルタチオンの Fe^{2+} キレート錯体を観察し、酸素存在下で Fe^{3+} -グルタチオン (6配位) になることを報告した。今回のメスバウアー測定では、サンプル調製時に酸素の影響が考えられる。そこで、*A. xylanus* 菌体内を想定したアルカリ性条件下 (8.0 - 9.0) において、嫌気条件下で調製したグルタチオン- Fe^{2+} 溶液と、酸素暴露した同溶液のメスバウアースペクトルを取得し、菌体のスペクトルと比較する。また、同様のサンプル調製を行っている *E. coli* においても、菌体内を想定した中性条件下 (pH7.0) にて調製したグルタチオン- Fe^{2+} 溶液を±酸素条件下で測定、比較を行いたい。

Investigation of intracellular iron in *Escherichia coli* and *Amphibacillus xylanus* lacking respiratory chain by *in vivo* Mössbauer spectroscopy.

ARIMA, H., OHNO, Y., KAWASAKI, S., KIMATA, S., TAKEDA, K., NIIMURA, Y., NAKAMOTO, T., TAKAYAMA, T., SAKAI, Y.

【緒言】

四酸化三鉄 (Fe_3O_4) はフェリ磁性 (キュリー温度 $T_C = 858 \text{ K}$) を示すことにより、古くから機能性材料への応用に向けた研究が進められている。さらに、 Fe_3O_4 は高い電気伝導性を示すため、スピントロニクスへの応用が期待されている。本研究室の先行研究では、 Fe_3O_4 中に In をドーピングした際に T_C 以上において In の熱活性によるサイト移動が観測され、巨大磁気抵抗効果で見られるような磁気転移に伴って電荷輸送が生じる可能性を示唆する興味深い結果が得られた[1,2]。そこで我々は、In と同族元素でよりイオン半径が小さい Ga イオンを Fe_3O_4 にドーピングすれば、In よりも高い可動性が期待され、熱活性による顕著な電荷輸送現象が観測されると考えた。本研究では Ga の動的挙動の有無、ならびにその運動と磁気転移との関連性を明らかにすることを目的とし、 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) をプローブ核として用いた摂動角相関(PAC)測定を行い、核スピンの揺動を観察した。

【実験】

Ga_2O_3 (Wako, 99.99%) を、原子数比で Fe:Ga = 99.5 : 0.5 となるように粉末の Fe_3O_4 (高純度化学, 99.5%) と混合し、錠剤成型後、真空中 1073 K で 3 時間焼成した。その後、焼成した試料に ^{111}In 塩酸溶液を滴下した後、再び真空中 1073 K で 3 時間焼成し、得られた試料に対して室温から 1073 K までの範囲で PAC 測定を行った。

【結果・考察】

Fig. 1 は各測定温度の 0.5 at. % Ga-doped Fe_3O_4 の PAC スペクトルである。 T_C 以下 (RT, 823 K) ではプローブ核に内部磁場が作用した静的摂動を仮定し、 T_C 以上 (873 K ~ 1073 K) では指数関数的に減衰する動的摂動成分に加えて電場勾配による静的摂動を受ける第 2 成分を仮定してフィッティングを行った。

^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブのみをドーピングした先行研究 [1] においては指数関数的な緩和が観測されていないため、本研究で観測された T_C 以上における緩和はプローブ核と核外場との相対的な動的挙動を反映したものであり、Ga の熱活性による運動を反映していると考えられる。

[1] W. Sato *et al.*, *J. Appl. Phys.* **120**, 145104 (2016)

[2] 藤沢照功, 金沢大学自然科学研究科修士論文 (2016)

Dynamic Behavior of Impurity Ga in Magnetite

SUGIMOTO, T., TAKENAKA, S., FUJISAWA, T., SATO, W.

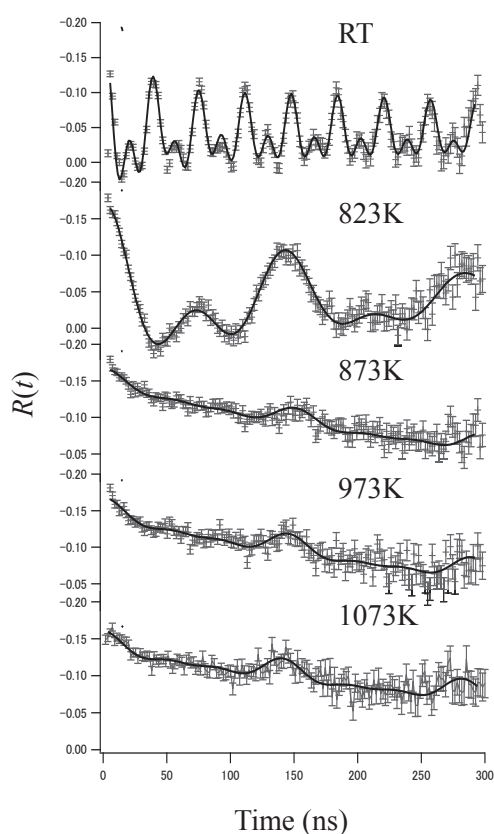


Fig1. 各測定温度における ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブによる 0.5 at. % Ga-doped Fe_3O_4 の PAC スペクトル

3B08

Aliquat 336/HCl 系における Rf の溶媒抽出実験

(阪大院理¹、阪大理²、理研仁科セ³)

○近藤 成美¹、笠松 良崇¹、永瀬 将浩²、安田 勇輝¹、重河 優大¹、
大内 昂輝¹、神田 晃充¹、二宮 秀美¹、渡邊 瑛介²、羽場 宏光³、
久保木 祐生³、小森 有希子³、横北 卓也³、矢納 慎也³、佐藤 望³、篠原 厚¹

【緒言】

超重元素 Rf のこれまでの化学研究は、固液抽出法で行われた実験が多く、溶媒抽出法を用いた実験は少ない。我々は、これまでに Rf の溶媒抽出実験に向けて、同族元素 ⁸⁸Zr および ¹⁷⁵Hf の溶媒抽出実験を行ってきた。溶媒抽出系として、抽出反応の平衡到達が比較的速い陰イオン錯体の抽出剤である Aliquat 336 を CHCl₃ または CCl₄ に溶解させた有機相と、7.8-11.2 M HCl を用いた。分配比の抽出剤濃度依存性を調べ、その結果から溶媒の違いによる抽出挙動の変化を観測した。また、短寿命の超重元素での溶媒抽出に適したフロー式抽出分離装置(ISE)の開発を進め、ISE を用いて Rf 実験を模擬したオンライン実験を行った。抽出反応が平衡到達していることを調べることで ISE による Rf 実験の条件を 9.3-11.2 M HCl の濃度範囲と決定した[1]。今回、ISE を用いて、理化学研究所にて Rf の加速器オンライン溶媒抽出実験を行い、分配比の抽出剤濃度依存性を調べた。

【実験と結果】

理化学研究所にて ²⁶¹Rf ($T_{1/2} = 68$ s) および ¹⁶⁹Hf ($T_{1/2} = 3.24$ min) を核反応 ²⁴⁸Cm (¹⁸O, 5n) ²⁶¹Rf、^{nat}Gd (¹⁸O, xn) ¹⁶⁹Hf にてそれぞれ合成して、加速器オンライン溶媒抽出実験を行った。今回の実験では水相に 9.3 M HCl、有機相に 0.0005, 0.002, 0.01 M の Aliquat 336-CHCl₃ 溶液を用いて実験を行った。実験では、核反応によって生成した核種を He/KCl ガスジェット搬送システムで実験室まで運搬した。運搬した核種を溶液化装置にて水相に溶解し、有機相と共に ISE に送液することで迅速に溶媒抽出と相分離を行った。その後、水相と有機相をそれぞれ Ta 皿に捕集し、 α 線測定を行った。このような実験を 358 回繰り返して、²⁶¹Rf および ²⁵⁷No の α 線を合計 63 カウント観測した。得られた α 線スペクトルの一例を Fig.1 に示す。また、 α 線測定終了後に Ge 検出器により γ 線測定することで ¹⁶⁹Hf を定量した。結果として、各条件における Rf と Hf の分配比を求めることができた。Rf は Zr や Hf とは異なった分配比の抽出剤濃度依存性を示した。

[1] 近藤成美 他, 第 60 回放射化学討論会 1B09 (2016).

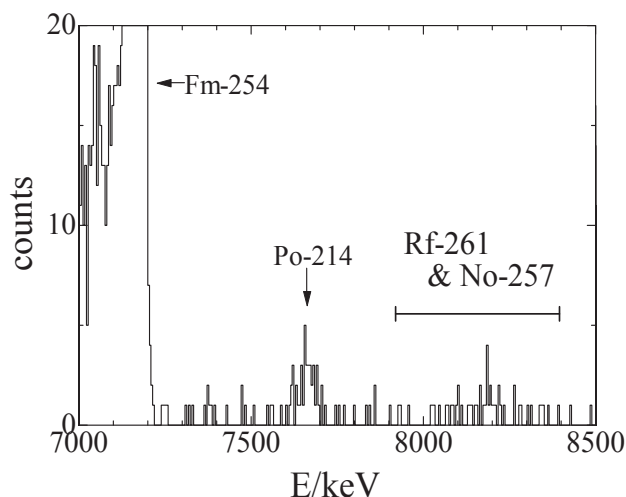


Fig.1 ²⁶¹Rf および ²⁵⁷No の α 線スペクトル (水相)

Liquid-liquid extraction of element 104, Rf, in Aliquat 336/HCl system

KONDO, N., KASAMATSU, Y., NAGASE, M., YASUDA, Y., SHIGEKAWA, Y., OUCHI, K.,
KANDA, A., NINOMIYA, H., WATANABE, E., HABA, H., KUBOKI, Y., KOMORI, Y.,
YOKOKITA, T., YANO, S., SATO, N., SHINOHARA, A..

3B09

105 番元素 Db に対する Aliquat 336 樹脂を用いたフッ化水素酸系逆相クロマトグラフィー

(新潟大院自然¹、理研仁科セ²、原子力機構³、東北大電子光セ⁴、新潟大理⁵)
○佐藤大輔¹、村上昌史¹、後藤真一¹、大江一弘¹、本山李沙¹、白井香里¹、
山田亮平¹、土屋翔太¹、守山卓也¹、羽場宏光²、小森有希子²、矢納慎也²、
豊嶋厚史³、水飼秋菜³、菊永英寿⁴、工藤久昭⁵

【緒言】 我々は Db のフッ化物錯体を明らかにするため、これまでに Db の同族元素である Nb, Ta について ⁹⁵Nb, ¹⁷⁹Ta トレーサーを用いてフッ化水素酸溶液からのイオン対抽出剤 Aliquat 336 による溶媒抽出実験[1]を行ってきた。この抽出系を Db の化学実験への適用するために、同族元素に対する Aliquat 336 樹脂を用いた固液抽出実験や、迅速化学分離装置 ARCA を用いた同族元素でのオンライン逆相クロマトグラフィー実験を行ってきた[2]。これらの実験結果を踏まえ、本研究では、ARCA を用いた 2.7 M HF および 27 M HF における 105 番元素 Db の逆相クロマトグラフィー実験を行った。

【実験】 実験に用いた ²⁶²Db ($T_{1/2} = 33.8$ s) は理化学研究所の AVF サイクロトロンを用いて ²⁴⁸Cm(¹⁹F,5n)²⁶²Db 反応により製造し、He/KCl ガスジェットシステムにより実験室まで搬送した。52 wt% Aliquat 336 樹脂をカラム (1.6 mm i.d. × 7.0 mm height) に充填し、第一溶離液には 2.7 M, 27 M HF を、第二溶離液には 6 M HNO₃/0.015 M HF を使用し、それぞれ流速 1.0 mL/min で溶出させた。ARCA での核反応生成物の捕集時間は、2.7 M, 27 M HF において、それぞれ 75 s と 60 s とした。溶出液は、それぞれ別の Ta 皿に捕集し、温めた He ガスとハロゲンランプにて蒸発乾固させた後に、自動迅速 α /SF 測定装置によって α 線測定を行った。実験回数は 2.7 M, 27 M HF でそれぞれ、596 回と 950 回だった。

【結果と考察】 得られた結果の一例として、2.7 M HF 系における α 線スペクトルを図 1 に示す。Db の α 線が観測される 8.42-8.74 MeV のエネルギー範囲[3]には、第一溶離液側では 11 イベント、第二溶離液側では 4 イベントが観測された。また、第二溶離液側のイベントには相関事象が 1 つ確認された。発表では、27 M HF での結果に加え、これらの結果について更に詳しい解析結果について報告する。

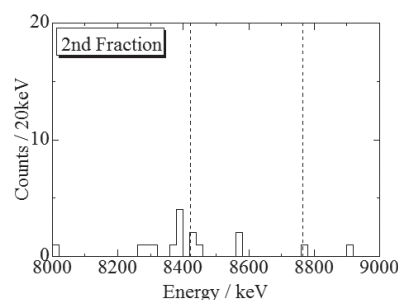
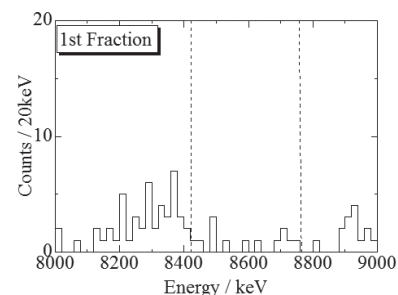


図 1: 2.7 M HF での α 線スペクトル

- [1] 佐藤大輔ほか, 第 58 回放射化学討論会 1A10, 2014.
[2] 佐藤大輔ほか, 第 59 回放射化学討論会 P07, 2015.
[3] 村上昌史, 博士論文, 新潟大学, 2015.

The reversed-phase chromatography for element 105, Db in hydrofluoric acid system with Aliquat 336 resin

SATO, D., MURAKAMI, M., GOTO, S., OOE, K., MOTOYAMA, R., SHIRAI, K., YAMADA, R., TSUCHIYA, S., MORIYAMA, T., HABA, H., KOMORI, Y., YANO, S., TOYOSHIMA, A., MITSUKAI, A., KIKUNAGA, H., KUDO, H..

3B10 **An overview of the most recent gas-phase experiments with the Superheavy element Copernicium.**

(¹Univ.Bern, ²PSI, ³JAEA, ⁴Flerov Lab.Nucl.React.) ◦ N. M. Chiera^{1,2,3}, R. Eichler^{1,2}, B. Kraus^{1,2}, S. Martz^{1,2}, A. Türler^{1,2}, Y. Wittwer^{1,2}, R. Dressler², D. Piguet², A. Vögele², N. V. Aksenov⁴, G. A. Bozhikov⁴, V. I. Chepigin⁴, S. N. Dmitriev⁴, S. Madumarov⁴, O. N. Malyshev⁴, Y. A. Popov⁴, A. V. Sabel'nikov⁴, P. Steinegger⁴, A. I. Svirikhin⁴, G. K. Vostokin⁴, A. V. Yeremin⁴

Since the 1960's several successful experiments demonstrated that Superheavy elements (i.e., elements with $Z > 103$, also referred to as transactinides) behave chemically similar to their lighter homologues in the corresponding group of the Periodic Table. However, with increasing nuclear charges, the influence of relativistic effects on the electron structure causes deviations from the periodicity of chemical properties. As a consequence of the low production rates and short half-lives of transactinide isotopes, the study of their chemical behavior needs to be performed at a single atom level, requiring thus the development of rapid and sensitive experimental devices. Recently, it was proven in gas-phase experiments that elemental copernicium (Cn) adsorbs on gold metal surfaces, revealing hence a chemical behavior typical of a Group-12 metal. Being well-known the affinity of Group-12 elements towards the chalcogens sulfur and selenium, a second-generation gas-chromatographic studies were conceived in order to prove (or disprove) the formation of CnS and CnSe.

In preparation of the chemical investigations with Cn, the reactivity of single atomic elemental Hg - copernicium's lighter homologue - towards 1) a sulfur and 2) a selenium chromatographic surface in gas-phase model experiments was studied. While the usage of sulfur as stationary surface for the demanding transactinide experiments was ruled out, the adsorption behavior of long-lived (¹⁹⁷Hg) and short-lived (¹⁸³⁻¹⁸⁵Hg) mercury isotopes on surfaces covered with different Se allotropes (i.e., red amorphous Se and trigonal Se) was investigated by offline and on-line gas chromatographic studies, using the Cryo-On-Line Detection device. The on-line experimental studies were pursued at the U-400 cyclotron at Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (Dubna). During the same experimental campaign, first on-line studies with the superheavy element Cn were conducted as well in this chemical system. Two events attributed to ²⁸³Cn were observed on the Se-covered detectors, revealing a first Cn-Se bond formation indication. Since these observations need further confirmation, additional on-line studies with Hg and Cn on selenium surfaces are envisaged in 2018, in a close collaboration between the Paul Scherrer Institute and the Flerov Laboratory for Nuclear Reactions.

An overview of the most recent gas-phase experiments with the Superheavy element Copernicium
CHIERA N.M., EICHLER R., KRAUS B., MARTZ S., TÜRLE A., WITTWER Y., DRESSLER R.,
PIGUET D., VÖGELE A., AKSENOV N.V., BOZHNIKOV G.A., CHEPIGIN V.I., DMITRIEV S.N.,
MADUMAROV S., MALYSHEV O.N., POPOV Y.A., SABEL'NIKOV A.V., STEINEGGER P.,
SVIRIKHIN A.I., VOSTOKIN G.K., YEREMIN A.V.