**ISSN 2189-7107**
KURRI-EKR-16
PRINT ISSN .. 42-0852
PRINT KR- 212

# 京都大学原子炉実験所
# 「第 51 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 51st KURRI Scientific Meeting

開催日：平成 29 年 1 月 26、27 日
(January 26 & 27, 2017)

京都大学原子炉実験所

Research Reactor Institute, Kyoto University

51


29 1 26 ( ) 10:30 1 27 ( ) 15:10


1 26 ( ) 10:30 17:10

10:30 10:40

**プロジェクト研究成果講演**


PJ1) 10:40 11:20
1


**トピック講演**


T1) 11:20 12:00
7


12:00 13:00

**新人講演**


N1) 13:00 13:40
8


**トピック講演**


T2) 13:40 14:20
9

**トピック講演**

T3) 14:20 15:00 ····· 14

**一般講演（ポスター発表）** 15:10 17:10

P1) ····· 15

P2) ····· 16

P3) ····· 17

P4) Two-Phase Flow Structure in a Simulated Debris Ded ····· 18

P5) ····· 19

P6) ····· 20

P7) ····· 21

P8) ····· 22

P9) ····· 23

P10) KUR-IBS ╨ ™ √ ..... 24
ů 8 8 8 8 8 8 ت

P11) ╨ ⇔ √ ≤ ≤ — ◖ ℵ ☺ ♫ Ł — ئا [V]
— ..... 25
ů ت

P12) ظم ⌐ ↑ √ ..... 26
ů ت 8 ̣ ̣ ( )

P13) B-3 گ — ..... 27
ů 8 ج 8 ت 8 ب KEK 8 8 ̣
8 8 ت

P14) ° ⌐ ╟ ╢ W Ł ˩ ˩ ☼ Genus Pheretima ┼ — ♀ ◦ ▶ ↑ —
≤ ..... 28
ů گ ت 8 ت 8 8 ڭ 8
ت

P15) Zr ⅔ ╟ ┘ Pd — — ≤ — ⌐ و e ⌐ ɔ —
ظم — ⅛ ╟ ..... 29
ů ض ئ 8 گ 8 ت 8 ڭ 8 ت

P16) γ ⌐ ╨ ™ √ Ꞧ ḥ — ..... 30
ů 8 گ 8 8 ظ 8 8 ̣ فج
◦ ☻ 8 8 8 8
ت 8

P17) FeAl گ — ⌐ ╟ ╢ ..... 31
ů چ 8 8 ت 8 ب ج 8 جج
ب 8 8 8 ج 8

P18) — ..... 32
ů 8 ت

P19) ◀ ▪ fi ♣ ' ┼ — — ⌐ ⅔ ↑ ╢ — ..... 33
ů ر ذ ت ج 8 لح 8 ج 8 ت

P20) ʐ Ł گ — D- ▪ ˩ ḥ ω ⅴ ˩ Ꝑ — ┘ ..... 34
ů Ha Seongmin ت ؤ ت

P21) ̣ ◓ Ḥ ◦ ▶ ↑ ≤ Ł ' ˩ ▶ ↑ — ⌐ ╟ ╢ Ł ' ˩ ▶ ↑ — .... 35
ů چ 8 ت 8 ؤ 8

P22) fi ♫ Ꝑ ḳ ℵ Ꝑ ' ̣ ! ł ' ..... 36
ů گ ت نى چ

P23) — ⌐ ↑ √ D/H ◖ ℵ Ł = ☻ Ł — ..... 37
ů لح ت 8 ( )

P24) MK-7 — ⅔ ╟ ┘ — ● ℵ̇ — ····· 38
ủ غ 8 ص 8 8 لح 8 8 ئحچ ؤ 8
ت 8 ج 8 8 8
ثز

P25) Ɍ ɧ ⇔ √ ⌐ Δ ╢ ⌐ ↑ ≡ ····· 39
ủ 8 8 ت 8 ج

P26) J-PARC MLF BL06 ⌐ ⅔ ↑ ╢ TOF-MIEZE ☻ ⅴ ℵ ◀ ◖ ש ص ⌐ ≈ ™ ≡ — ····· 40
ủ 8 8 ت 8 ح 8 8 KEK

P27) α $^{229m}$Th ╩ ⇔ √ ⅛ ╟ — ص ····· 41
ủ 8 8 سمح 8 ج 8 ت 8 چ
ـ 8

P28) ≢ ⇔ √ ♀ ◦ ▶ ↑ ╩ ╗ — ····· 42
ủ ت 8 ج 8 لح 8 ج 8 ت

P29) NC ⌐ ╟ ╢ گ ف جص ˗ = ש — ئا II ····· 43
ủ 8 8 ت 8 ر 8 8 8 ر
ت 8 8 8 ت

P30) ◘ ℵ ◗ , ◒ ┘ ℵ ف — ····· 44
ủ ت 8 طص نى 8 ج ؤ 8
ت 8 تص 8 گ 8
چ 8 ت

P31) Th — ⌐ ╓ Δ — ····· 45
ủ 8 8 ب 1 ڭ ت 8 چ ت

P32) ☻ Ł fi ℵ ┘ ▶ ↑ ┘ ◌ ' ◦ ▶ ↑ — ب ⌐ ⅔ ↑ ╢ ف ٭ III ····· 46
ủ 8 8 ھب 8 ج 8 لح ؤ 8
8 ت

P33) KUR B1 ╩ ⇔ √ ؛ Ɑ ש ↑ = ▬ ℵ — ····· 47
ủ ئد ت 8 8 8 تص ت 8 ب ج
قمم 8 ت

**1 27 ( ) 10:00 15:10**

**プロジェクト研究成果講演**

PJ2) 10:00 10:40
BNCT ⌐ ↑ √ ⇔ ····· 48
♀ ℵ ♥ ש
س

**新人講演**

N2) 10:40　11:20　　گ　فج

— ≤ ! ł ' ℵ ◓ ····· 51

**トピックス講演**

T4) 11:20　12:00

گ　ي ╩ ⇔ √ ' ⌟ ▶ ↑ ▬ ○ ℵ　—　····· 54

گ

ج

———————— ⌟　12:00　13:10 ————————

**プロジェクト研究成果講演**

PJ3) 13:10　13:50　　ج

طم ↓ ☻ ķ ▶ ▪ ש ص —　┼ —　····· 57

س

———————— ⌟　13:50　14:00 ————————

**特別講演**

S1) 14:00　15:00

گ — D- ▪ ⌐ ħ ╩ ≤ ⇔ √ —

L- ▪ ⌐ ħ ? ש ' Ƥ ⌐ ⅔ ↑ ╢ Ƶ = ◖ = ' Ł ▫ - —　—　····· 61

ؤ

ن —　16:10　15:10

# （PJ1）放射線照射や加齢による蛋白質損傷の化学的解明

（京大原子炉、鈴鹿医療大 [1]、中部大 [2]、姫路獨協大 [3]、帝京大 [4] 広島大学病院眼科 [5]）○藤井紀子、木野内忠稔、齊藤剛、高田匠、金 仁求、定金豊[1]、大神信孝[2]、安岐健三[3]、藤井智彦[4]、金本尚志[5]

１．はじめに：白内障、アルツハイマー病、パーキンソン病、動脈硬化、加齢性難聴、皮膚硬化等の加齢性疾患は蛋白質の構造異常の疾病として知られている。その原因はこれらの組織に含まれる蛋白質の異常凝集が一因であり、放射線、紫外線照射、酸化ストレスによって進行する。しかし、異常凝集のきっかけは化学的に解明されておらず、患者の急増は高齢化社会で深刻化している。本研究では様々なストレスを受けた蛋白質中のアミノ酸残基の翻訳後修飾（ラセミ化、脱アミド化、酸化など）が蛋白質の構造変化、機能変化を惹起するものと考え、その過程を化学的に解明し、防御法を探索することを目的として各テーマに分けて研究を進めた。

## 1） γ 線照射によるラット水晶体クリスタリンの部位特異的酸化と脱アミド化（○藤井紀子、金仁求、高田匠、金本尚志）

**【目的】**眼の水晶体は外界からの光を網膜上に結像させるという機能を有する。水晶体の透明性はその主成分であるα−、β−、γ−クリスタリン(Cry)間の相互作用によって保持されているが、酸化的ストレスや加齢に伴い、その構成アミノ酸残基に酸化、脱アミド化、異性化などが生じると、これら Cry 間の相互作用が低下し凝集と不溶化が生じ、白内障が発症すると考えられている。白内障発症の外因として酸化的ストレスが指摘されているため、本研究では 4 週齢のラット水晶体に低線量の γ 線を照射し、酸化や脱アミド化がラットの Cry に生起するか、また、その部位はヒトの老人性白内障と同一部位に生じるかどうかを検討した。γ 線照射による蛋白質中のアミノ酸残基の酸化に関する研究はあるが、脱アミド化が生じるかどうかの知見はない。脱アミド化は蛋白質に負の電荷をもたらす重要な修飾であり、ヒトの白内障では酸化よりも多く生じている修飾のため、本研究での分析対象とした。

**[方法]** 5-50 Gy のγ線を 4 週齢のラット水晶体に照射し、照射後の水晶体をホモジェナイズし、遠心分離により可溶性 (WS)画分と不溶性(WI)画分に分離した。WS および WI 画分に含まれる全 Cry をそれぞれトリプシン処理し、ペプチドに断片化した。WI 画分はトリプシン処理に先立ち、8 M 尿素で溶解し、尿素濃度を 1 M に減じた後、トリプシン処理した。得られたペプチドを one-shot で LC/MS/MS により一斉分析した。ペプチドの同定および Cry 中のアミノ酸残基の翻訳後修飾に関しては Proteome Discoverer により解析を行った。各アミノ酸残基の酸化は+16 または+32、脱アミドは+1 の mass shift で分析した。

**[結果と考察]** 未照射では、すべての Cry において酸化も脱アミド化も生じていなかった。γ-Cry の酸化は 5Gy 以上の照射で生じ、γE, γF -Cry の Trp, Met, Cys 残基が酸化された。α-, β-Cry では 5 Gy の照射では酸化せず、50 Gy 以上の照射によって初めて Met,Trp,His 残基に酸化が生じた。この結果から γ-Cry は α-、β-Cry と比較して酸化されやすいことが分かった。各 Cry の酸化部位を Table 1 に示した。これらはヒトの加齢性白内障の Cry で生じている酸化部位と共通する部位が多かった [1]。

表 1. 5-50 Gy の γ 線照射後の WS、WI 画分に含まれる α-, β-, γ-crystallin の酸化部位

| Crystallin | Oxidation site induced by 50 Gy gamma irradiation | |
|---|---|---|
| | WS | WI |
| αA | nd | **W9 ,M68** |
| αB | **W9, M68** | **W9, W60, M68** |
| βA3 | **M111**, W153 | M18, **W96, W99, M111**, H121 |
| βA4 | H11, W12 | H11, W12, W179, H182 |
| βB1 | nd | **M224** |
| βB2 | **M122**, H133, H135 | **M122**, H133, H135, **W151** |
| βB3 | **M129** | **M129** |
| γE and/or γF (5 Gy) | **W69,M70,M102** M160,M171 | **C19**,C42,W43,**M44,W69, M70,M102,W157,M160,** M171 |

太字は白内障患者の酸化部位と共通している部位

次に、α-, β-, γ-Cry 中の脱アミド化について解析したところ、5 Gy 以上のγ線照射によってすべての Cry において多数の Asn および Gln 残基で脱アミド化が生じていた。これらの脱アミド化部位もヒト加齢性白内障 Cry において検出されている部位と共通していた[2]。脱アミド化によって、Asn 残基は Asp 残基へ、Gln 残基は Glu 残基へと変化し、蛋白質側鎖に負の電荷がもたらされるため、γ 線照射によって誘導された脱アミド化は α-, β-, γ-Cry の構造および蛋白質間の相互作用に変化をもたらすと考えられる。これを反映するように酸化や脱アミド化は WI 画分に多く見られた。脱アミド化が酸化的ストレスによって惹起することが化学的に明らかになり、防御策を講じるうえで有用な指針となると考えられた。

## 2) D−アスパラギン酸含有蛋白質に特異的な分解酵素の進化生物学的研究 （○木野内忠稔、藤井紀子）

**【目的】**我々が哺乳類より発見した D-アスパラギン酸エンドペプチダーゼ（D-Aspartyl Endopeptidase: DAEP）は、加齢に伴って生じる D-Asp 含有蛋白質を特異的に分解する酵素 : プロテアーゼの一種であり、その生理的意義は、線維化し易く毒性の高い D-Asp

╩ Δ╢ ↓ ≤ ⌐ ╟ ∫ ≡ ─ ╩ Δ╢ √ ╘─ ≠ №╢ ≤ ╛╟╢ √ [3] ⁹ ─ fi Ł ▪ ♂ │ Δ ═ ≡ ⁸ ħ ∞ ↑ ⅛ ╟ ⌂ ╢ ╩ Δ╢ ⁸ ™ ╛╢ ≤ ⁸ ħ ╩ ╗ ╩ ≠ ⅝ ⌂ ™ ↓ ≤ ⅛ ╟ ⁸ DAEP ─ │ ⌐ ∫ ≡ ™╢ ⁹ ⇔ √ ⅜ ∫ ≡ ⁸ DAEP ─ ⌂ ╩ ╟ ⅛ ⌐ Δ╢ √ ╘⌐ ⁸ ╱ ─ ' ♬ ╩ ⇔ ≡ ⅛ ╟ ⌐ ™ √ ╢ ⌂ ⅛ ╟ DAEP ╩ ⇔ √ ≤ ↓ ╤ ⁸ ⁸ ≠ │ DAEP ╩ Δ╢ ↓ ≤ │ ≠ ⅝ ⌂ ⅛ ∫ √ ⅜ ⁸ ⁸ ⁸ ⁸ ≤ ▶ ⌐ ╱ ─ ⅜ ↕ ╢ √ ⁹ ▪ W ◌ ♬ ● ◀

*Xenopus laevis* ╛ ķ W ℵ ▶ *Hemicentrotus pulcherrimus* ≠ │ ⁸ DAEP ─ ⅜ ╛ ≤ ⅝ ⌂ ╡ ⁸ ╛ ≠ ─ ⅜ ™ ↓ ≤ ⅜ ≠ № ∫ √ ⁹ ╱ ↓ ≠ ⁸ ─ ─ ≠ №╢ ≤ ⁸ ╛ ⌂ ≥ ─ ⌐ ≈ ™ ≡ ╙ DAEP ╩ ═╢ ↓ ≤ ⌐ ⇔ √ ⁹

DAEP DAEP ─ ≤ ─ √ ╘⌐ ⇔ √ Suc-[D--Asp]-MCA (Succinyl-D-Aspartic acid α-(4-methyl-coumaryl-7-amide))╩ ⁸ ⌐ ⇔ √ ≤ ⇔ √ ⁹ Suc-[D-Asp]-MCA ⅜ DAEP ⌐ ╟ ∫ ≡ ↕ ╢ ╢ ≤ ▪ ħ ℵ ⅜ ↕ ╢ ╢ ─ ≠ ⁸ ↓ ╢ ╩ 390 nm ⁸ 460 nm ≠ ⌐ ⇔ ⁸ ╱ ─ ╩ DAEP ≤ ⇔ ≡ ╙ ∫ √ [3] ⁹

≤ ⇔ ≡ ◌ ♥ ▶ *Ciona intestinalis* ╩ ⁸ ⁸ ⁸ ⁸ ⁸ ⁸ ⌐ ↑ ≡ ╩ ⇔ ⁸ ╱ ╢ · ╢ ⌐ ⅔ ↑ ╢ DAEP ╩ ⇔ √ ≤ ↓ ╤ ⁸ ≤ ⌐ ─ ╖ DAEP ⅜ ↕ ╢ √ ⁹ ↓ ─ ╟ e ⌂ DAEP ─ │ ⁸ ⁸ ⁸ ▶ ≤ ≠ № ∫ √ ⁹ ╱ ↓ ≠ ⁸ ─ ≠ № ╢ ≤ ⌐ ≈ ™ ≡ ╙ ⁸ ╱ ╢ · ╢ ─ ⌐ ⅔ ↑ ╢ DAEP ╩ ⇔ √ ⁹ ⅛ ╟ │ w fi ♬ Broccoli ⁸*Brassica oleracea var. italica* ─ ⌂ ⁹ ─ ⌐ ╩ ⁸ ⅛ ╟ │ ◌ *Bombyx mori* ─ ╩ ⇔ ⁸ ⌐ ∫ ≡ DAEP ╩ ⇔ √ ⁹ ╱ ─ ⁸ ≥ ∟ ╟ ⅛ ╟ ╙ DAEP │ ≠ ⅝ ⌂ ⅛ ∫ √ ⁹

─ ─ ≠ №╢ ◌ ♥ ▶ ─ ⌐ ⅔ ™ ≡ DAEP ⅜ ↕ ╢ √ ⁹ ╛ ⁸ ▶ ≠ ╙ DAEP │ ⌐ ─ ╖ ≠ № ∫ √ ↓ ≤ ⅛ ╟ ⁸ DAEP ─ ⌂ │ ⁸ ╛ ⌐ №╢ ─ ≠ │ ⌂ ™ ⅛ ≤ ╛╟╢ ⁸ ╱ ─ ≤ ⌂ ╢ ─ D-Asp ─ ╙ ↕ ╢ √ ⁹ ⁸ ╛ ≠ │ ⁸ ⌐ ⌂ ≥ ≠ ╙ ™ DAEP ╩ Δ ↓ ≤ ⅜ ≠ ⅝ ╢ √ ╘ ⁸ ╱ ─ ─ ⌐ ╟ ∫ ≡ ↓ ╢ ╟ ─ ⌐ ╱ ─ ⅜ ⅝ ⅜ ╢ ⁸ DAEP │ ≤ ⇔ ≡ ─ ⅜ ⇔ √ ╙ ─ ≤ ╛ ╟╢ √ ⁹ ╕ √ ⁸ ╛ ≠ │ ≠ ⅝ ⌂ ⅛ ∫ √ ↓ ≤ ⅛ ╟ ⁸ DAEP ─ ⌂ ╩ Δ╢ ↓ ≤ ⌐ ╟ ∫ ≡ ⁸ ↓ ╢ ╟ ─ ─ ╩

⌐ ≠ ⅝ ╢ ╟ e ⌐ ⌂ ╢ ≤ ╙ ╛ ╟╢ √ ⁹

## 3 ⌐ ╟╢ ≤ ⌐ Δ╢

⌐ ╟╢ │ ⌐ ⌐ ╟ ∫ ≡ Δ╢ ─ ═ ☺ ◌ ' ⁸ ⌐ ╟╡ ↕ ╢ ╢ ⁹ ↓ ─ ╟ e ⌂ ⌐ ⇔ │ ─ ╩ ╛ ≡ ™╢ ⁹ ≤ ↓ ╤ ≠ ⁸ ⌐ │ ╘ ≡ ™ ╩ Δ╢ ≤ ⌐╢ ╢ ⅜ ⇔ ≡ ™╢ ⁹ ╱ ⇔ ≡ ⁸ ╱ ─ ─ ≤ ⇔ ≡ ⌐ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ ╩ ⇔ ≡ ™╢ ↓ ≤ ⅜ ╟╢ ≡ ™╢ ⁹ ╕ √ ⁸ ╱ ╢ ╟ ─ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ │ ⌐ ⇔ ≡ ≤ ⌂ ╢ ↓ ≤ ⅜ ↕ ╢ ≡ ™╢ ⁹ ↓ ╢ ╟ ─ ↓ ≤ ╟╡ ⁸ ─ ⌐ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ ⅜ ⇔ ≡ ™╢ ≤ ╛ ╟╢ ≡ ™╢ ⁹ ↕ ╟ ⌐ ⁸ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ │ ═ ☺ ◌ ' ☻ ◌ ⊦ ℵ ☺ ℵ ⁸ ╩ Δ╢ ↓ ≤ ⁸ ╱ ⇔ ≡ ⌐ ⅔ ™ ≡ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ │ ⌐ ⇔ ≡ ™╢ ↓ ≤ ⅜ ↕ ╢ ≡ ™╢ ⁹ ↓ ╢ ╟ ─ ↓ ≤ ╟╡ ⁸ ⌐ ⅔ ™ ≡ │ ⁸ ╱ ─ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ ⅜ ⌐ ╟╢ ─ ─ ╩ ⇔ ⁸ └ ™ ≡ │ ─ ─ ╩ ╙ Δ╢ ↓ ≤ ⌐ ╟╡ ╩ ⇔ ≡ ™╢ ≤ ™ e ⅜ ╛ ╟╢ ╢ ⁹ ≠ │ ↓ ─ ╟ e ⌂ ╩ Δ╢ √ ╘⌐ ⁸ ⌂ ≠ №╢ ' ħ , ℵ ┼ ─ ⁹ ⌐ ╟╢ ⌐ Δ╢ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ ≠ №╢ ɗ - ◌ fi Ł ℵ ─ ⌐ ⇔ ≡ ╩ ∫ √ ⁹ ↕ ╟ ⌐ ⁸ ⌐ ╟╢ ⅔ ╟ ╛ ™ ╩ Δ╢ ─ ╩ *in vivo* ≠ Δ╢ √ ╘⌐ ⁸ ⌂ ≠ №╢ ⌐ ⁹ ╩ ╡ ⇔ Δ╢ ↓ ≤ ⌐ ╟╡ ⁸ ⁹ ╩ ≤ ⇔ ≡ ╩ ⁸ ⌐ ↕ ∑ ⁸ ─ ╩ ∫ √ ⁹

⌐ Δ╢ ◌ fi Ł ħ ▬ Ᵽ ─

5.0 × $10^{-1}$ M ' ħ , ℵ ⊦ ℵ ♂ ℵ ┼ 5.0 × $10^{-6}$ ⅛ ╟ 8.5 × $10^{-3}$ M ≤ ⌂ ╢ ╟ e ⌐ ɗ - ◌ fi Ł ℵ ╩ ↕ ∑ ⁸ ɗ - ◌ fi Ł ℵ ' ħ , ℵ ⊦ ℵ ♂ ℵ ╩ ⇔ √ ⁹ ⁹ ⌐ ⇔ ≡ $^{60}$Co ⁹ ╩ 400 Gy/min ⁸ ⁸ 25Ɵ ≠ 30 kGy ⇔ √ ⁹ ' ħ , ℵ ─ ⁹ ⌐ ╟╢ ' ħ , ℵ ─ │ ⁸ ' ħ , ℵ ─ ─ Δ╢ malondialdehyde ╩ ⁸TBA ╩ ™ ≡ Δ╢ ↓ ≤ ⌐ ╟╡ ⇔ √ ⁹ ─ ⌐ Δ╢ ⁹ ⌐ ╟╢ ╩ LB ⁸ 37Ɵ ≠ early log phase ╕ ≠ ↕ ∑ ⁸ ╩ PBS(–) ≠ ⇔ √ ⁸ 25 Gy/min ⁸ 25Ɵ ≠ ╱ ─ ─ 1 ─ ╩ ╛╢ $D_1$ ─ ⁹ ╩ ⇔ √ ⁹ ↕ ╟ ⌐ ⁸ ─ ⁹ ⌐ Δ ╢ ╩ ⇔ $D_1$ ╩ ╘ ⁸ ↓ ╢ ╟ ─ ╩ ╡ ⇔ √ ⁹ ─ ⁹ ⌐ Δ╢ ─ ⁹ ⌐ ╟╢ ⌐ ╟ ∫ ≡ ╟╢ √ ╩

early log phase まで増殖させ、上述のようにγ線照射を行った。照射大腸菌懸濁液を適当に希釈後、LB アガープレートにプレーティングし、オーバーナイト、37℃でインキュベートをした後、生成コロニー数をカウントし生存曲線を求め、選択大腸菌の $D_1$ 線量および一般的に生物の放射線に対する感受性の指標として用いられる $D_{37}$ 線量（37%の生存率を与える線量）を算出した。

**【結果と考察】**本実験系において 8.5 × $10^{-3}$ M のβ-カロテンはγ線照射によるリノレン酸の酸化的分解を有意に抑制した。一方、5.0 × $10^{-5}$ M、5.0 × $10^{-6}$ M のβ-カロテンはリノレン酸の酸化的分解を有意に促進した。これらのことより、γ線照射によるリノレン酸の酸化的分解反応に対して、カロテノイドは条件によって防護効果あるいは促進効果を示すことが明らかとなった[4]。さらに、本実験条件におけるγ線による大腸菌の選択において、5− 6 回の選択操作後に得られた大腸菌のγ線に対する耐性度に上昇傾向が認められた（Fig. 1）。さらに、8 回の選択操作によって得られた大腸菌集団のγ線に対する耐性度は、野生型大腸菌のそれと比較して 3.4 倍に上昇した（Fig. 1）。

本研究により、放射線耐性細菌細胞中においてカロテノイドはγ線照射による細胞膜構成脂質および蛋白質等の生体分子損傷に対して防護的に機能することによりその生体防護機構に寄与しており、さらに細胞中のカロテノイド濃度は厳密に制御されていることが示唆された。また、γ線が選択圧となった時、大腸菌はγ線に対する高い耐性度を進化的に獲得することが明らかとなった。今後、カロテノイド等による抗酸化活性に注目しつつ、得られたγ線耐性大腸菌も用い、*in vivo* における放射線による生体分子損傷と放射線に対する生体防御機構の解明を進展させていくことが必要である。

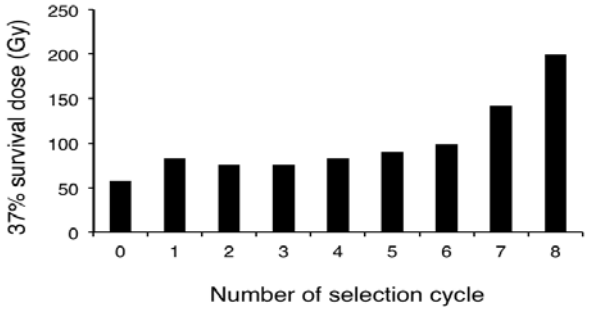



Fig. 1. Increase in radioresistance of *E. coli* during selection by gamma irradiation.

**4) 蛋白質中のアスパラギンおよびアスパラギン酸残基の異性化と機能変化に関する研究（○定金豊、藤井紀子）**

**［目的］**Asp と Asn 残基はサクシンイミド体を形成しやすいため蛋白質中でも構造が変化しやすいアミノ酸残基として知られている。構造変化はアミノ酸配列の１次構造及び２次構造で大きく影響され、特定の残基でのみ起こる。我々は一般的な HPLC 法で簡便に構造変化したアミノ酸残基を定量する方法を確立した［5,6］。Asp 残基は L-サクシンイミド体への閉環に続き、L-サクシンイミド体からの開環によりイソアスパラギン酸残基に構造変化する。反応機構の詳細な解析にはサクシンイミド中間体をもつペプチドを出発材料として実験する必要があるが、サクシンイミド中間体は容易に開環するため取り扱いが困難であり，合成品の利用が制限される．構造変化を修復する酵素 Protein L-isoaspartyl methyltransferase(PIMT)は構造変化した Asp 残基（L-isoAsp）をメチル化することでサクシンイミド体の形成を促進させ、中間体からの開環反応のターンオーバーを速めることで、元の Asp 残基の構造（L-Asp）に修復する。（Fig.2）

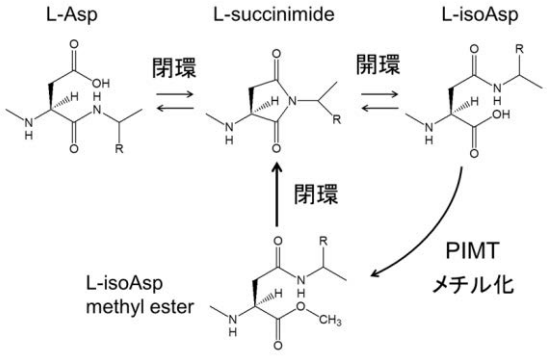



Fig.2　PIMT repair system for L-isoAsp residue

PIMT は L-isoAsp 残基の側鎖のカルボン酸をメチル化することでサクシンイミド体への変換を加速する。メチル化された L-isoAsp 残基の閉環は，サクシンイミド体からの開環に比べてかなり速いので、結果としてサクシンイミド中間体をもつペプチドを作成することができる。本研究では、PIMT 修復酵素を利用して構造変化過程の閉環反応と開環反応とを切り分けて解析する方法を確立し、Asp 残基の C 末側のアミノ酸残基が異なるときの影響を詳細に解析した。この他にも光反応基を利用した構造解析法の確立および認知症との関連調査を実施し、異性化蛋白質の機能障害を調べる基礎的研究も行った［7,8］。

**［方法］**ラット PIMT の N 末に His タグを持つ組換え PIMT 遺伝子を形質転換した大腸菌を利用して、組換えラット PIMT を発現した。その後、ニッケルレジン･アフィニティークロマトグラフィーで PIMT を精製し、透析で濃縮したものを異性化修復酵素として利用した。Asp 残基の C 末側のアミノ酸残基を Ser、Ala、Leu とした 3 種類のペプチド合成し、解析のモデルペプチドとした。それぞれのペプチドを一定時間 PIMT で処理した後、限外ろ過で PIMT を除去し、サクシンイミド体をもつペプチドを作成した。Asp 残基の異性体を同時に解析できる HPLC 分析法を確立し、ペプチド中の Asp 残基の構造変化を経時的に定量した。開環・閉環反応での各生成量をグラフ化し、そのグラフより反応速度定数を決定した。

［**結果と考察**］PIMT 活性は S-アデノシルメチオニンからメチル基を供与した量で測定できるので、HPLC で S-アデノシルホモシステイン（SAH）の生成量を測定した。様々な長さのペプチド鎖を合成し、それらを基質とした活性を測定した（Fig.3）。残基数が長いほど活性は高いものの、7 残基程度で十分な活性が得られたので、本研究では LLADXLY の 7 残基のモデルペプチドとして利用した。モデルペプチドを PIMT と反応させ、L-isoAsp 残基がサクシンイミド体となる過程を経時的に HPLC で解析し、サクシンイミド体が十分に存在する条件を決定した。限外ろ過後のサクシンイミド体が開環し Asp・isoAsp 残基が増加するグラフの近似式より、開環速度定数を決定した。

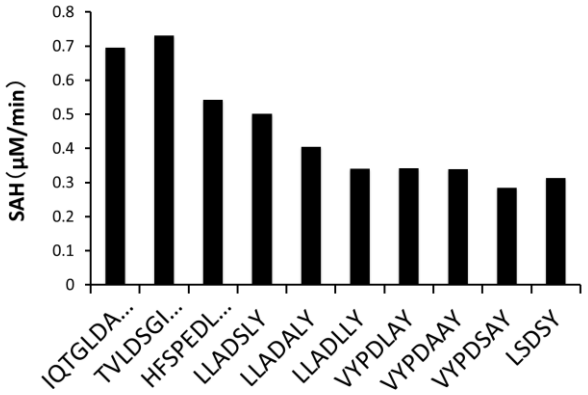



Fig 3 Effect of peptide length on PIMT activity

その結果、Asp 残基の C 末側が Ser の場合は Leu に比べ約 4－5 倍、Ala の場合は Leu に比べ約 2 倍の速さで開環することが明らかになった。また、閉環・開環反応の速度定数を比較したところ、Ala と Leu は、閉環・開環反応ともに等価に影響を与えており、Ser は閉環反応よりも開環反応に大きく影響を与えていたことがわかった。本研究の異性化修復酵素 PIMT を利用する方法論の開発により、閉環と開環現象とを切り分けて解析し、その結果 C 末端側アミノ酸残基が及ぼす各反応への影響が明らかとなった。アミノ酸残基の側鎖のかさ高さによる影響は、開環・閉環反応に等価に影響した。Ser が開環反応へより大きく影響したのは、自由回転が可能な開環状態と、平面構造をとるサクシンイミド体である閉環状態との、構造の違いに起因しているのだと考えた。Asp 残基の構造変化をより詳細に解析できるようになる事で、アルツハイマー病のように Asp 残基の構造変化との関連が指摘されている疾病を深く考察できるようになると期待する。

**5) 騒音ストレスによる内耳蛋白質中のアスパラギン酸残基の異性化の解析（○大神信孝、藤井紀子）**

１．騒音ストレスと内耳障害の解析

**[背景・目的]** 騒音は周波数（ヘルツ ; Hz）と音量（デシベル ; dB）により表される物理的環境因子である。騒音性難聴が誘発される騒音の危険性は主に音量により解析されているが、周波数の要素も加えて解析した騒音の危険性の情報は限られている。近年、風力発電、エコキュート、あるいは空調機器の室外機など様々な機器から発生する「低周波騒音」による健康被害が社会問題化している。しかしながら、低周波騒音の具体的な健康リスクについては明らかになっておらず、低周波騒音に対する予防・防御法は未だ開発されていないのが現状である。低周波騒音は 100 Hz 以下の周波数を持つ騒音と定義され、その周波数はヒトの可聴域（20~20,000 Hz）には部分的にオーバーラップするが、マウスの可聴域（1,000~40,000 Hz）には全く重ならない。我々が当教室の実験室内の機器から発生する騒音の音量と周波数を測定した所、フリーザー、ドラフト、エアコンや換気扇等の殆どの機器から 100 Hz の周波数をピークとする低周波騒音が約 70 dB の音量で発生している事が分かった。そこで、我々の測定値、およびヒトの重心動揺と超低周波音（20 Hz 以下）の関連を解析した過去の報告を参考に、我々は低周波騒音（100 Hz、70 dB）曝露の平衡感覚への影響を解析する実験研究を実施した。

**[方法]** 野生型マウスに低周波騒音を 1 ヶ月程度曝露し、ローターロッド、平均台歩行試験、歩行パターン解析などの行動解析により平衡感覚に与える影響を解析した。

**[結果・考察]** 低周波騒音曝露群は、非曝露群及び高周波音（16,000 Hz）曝露群と比較して成績が有意に低下する事が分かった。また、内耳の前庭を標的臓器として形態解析を実施した所、曝露群では calbindin-D28k 陽性細胞数が減少した。さらに、酸化リン脂質抗体、D-β-Asp 抗体を用いた免疫組織染色では、非曝露群と比較して、低周波騒音曝露群は前庭の辺縁部において、強い陽性像が観察された。以上の結果より、低周波騒音は内耳前庭の障害を介して平衡感覚障害を誘発する事が示唆された[9]。今後は、マウスを対象とした低周波騒音の健康リスク評価法を用いて、曝露量、曝露時期等の違いによる感受性の比較検討を進めると共に、内耳前庭の予防・防御法の開発を進めたい。

２．無機元素と内耳障害の解析

**[背景・目的]** 必須元素は生体内の蛋白質などの構成成分として、あるいは浸透圧や神経伝達の調節因子として重要な役割を担う。鉄、銅、マンガン等の元素は酵素などの立体構造・活性の維持に必須の因子であるが、過剰摂取は神経変性などの中毒症状を引き起こす。一方、鼓膜の奥に位置する内耳の聴神経の変性等により発症する感音性難聴は、その病因として、遺伝的要因、加齢あるいは環境因子が複合的に関わっていると考えられているが、食事や飲料水由来の元素の摂取量と聴力の関連は殆ど分かっていないのが現状である。過去の報告によると、ベトナムやバングラデシュ等の国々の飲用井戸水にバリウム（Ba）が WHO 飲用水ガイドライン値上限（0.7

mg/L）以上のレベルで検出され、飲料水由来の Ba の健康へのリスクが懸念されている[10,11]。また、血管灌流法により塩化バリウム（$BaCl_2$）を内耳に直接投与すると、内耳の $K^+$チャンネルを阻害し内リンパ電位異常を誘発する事が報告されている[12]。しかしな、飲水投与した Ba の聴力レベルに与える影響は全く分かっていない。そこで本研究は、Ba をマウスに飲水投与し、聴覚系に与える影響を解析した。

**[方法]** 野生型マウスに WHO 飲用水ガイドライン値の上限（0.7 mg/L）に相当する用量の $BaCl_2$ を飲水投与し、ICP-MS を用いて Ba の体内組織分布の解析および聴性脳幹反応測定[13]を実施した。

**[結果・考察]** 中枢神経系など主要組織では Ba は検出されなかったが、投与群の内耳では、非投与群と比較して、Ba 蓄積量が有意に増加した。更に、投与群では聴力低下を招き、内耳コルチ器の主要部位である有毛細胞、血管条およびラセン神経節において封入体様の変性像を示す事が分かった[14]。更にヒトを対象にした疫学研究により、生体内の Ba レベルを聴覚障害に有意な相関がある事がわかった[15]。今後、内耳の聴神経変性を誘発する他の元素を探索すると共に、上述した封入体様の変性部位に存在する異常凝集蛋白質の同定を進めたい。

### 6) 蛋白質中のアスパラギン酸残基の異性体分析方法の開発（○藤井智彦、岸本成史、藤井紀子）

**【背景・目的】** 加齢性白内障では水晶体蛋白質中のアスパラギン酸(Lα-Asp)残基の一部が異性化(Lβ-, Dα-, Dβ-Asp)していることが報告されている。我々は以前にその Asp 残基の部位や異性体を同定する方法として、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析装置 (LC-MS/MS) を使用した分析方法を開発した[16,17]。この方法は以前の異性体分析方法と比較すると分析時間が飛躍的に短縮された。しかし LC-MS/MS 法では Asp 残基の異性化部位は特定できるが、異性体の種類の同定及び定量を行うために、標品のペプチドを合成するか Asp 異性体に特異的に反応する酵素を使用しなければならず、分析に時間を要していた。そこで本研究では異性体同定に要する時間を短縮する方法として、質量分析のみで α-Asp か β-Asp かを同定できる方法を開発した。

**【方法】** ヒト水晶体蛋白質の αA-クリスタリンをトリプシン処理して得られるアミノ酸残基 55-65 番目(TVLDSGISEVR)ペプチド(αAT6)の Asp 部分を Lα-, Lβ-, Dα-, Dβ-Asp にしたペプチド(αAT6-Lα, αAT6-Lβ, αAT6-Dα, αAT6-Dβ)を Fmoc 固相合成法で合成した。また、加齢性白内障の水晶体はホモジナイズ後に遠心分離し、沈殿画分を尿素で可溶化してからトリプシン処理を行った。LC-MS/MS は LC 部が逆相クロマトグラフィー、MS 部が $MS^n$ の測定が可能なイオントラップ型を用いた。

**【結果・考察】** Fig4 は αAT6 ペプチドの 2 価イオン(588.3 m/z)をプリカーサーイオンとし、これを衝突誘起解離(CID)して生成した $y_8$ イオン(862.6 m/z)をさらに CID した($MS^3$)マススペクトルである。Fig 4-b, -d より αAT6-Lβ および αAT6-Dβ のみ $y_8$-91 (771.6 m/z) および $y_8$-73 イオン (789.6 m/z)が検出した。また、他のペプチドでも同様に測定すると β-Asp を含むペプチドのみ $y_{(l-n+1)}$-91 および $y_{(l-n+1)}$-73 イオン（ペプチドのアミノ酸残基数を l、N 端側から n 番目が Asp 残基とする）が検出できたので、これら二つのイオンの有無を調べることで α-Asp か β-Asp の判別ができることが明らかとなった。

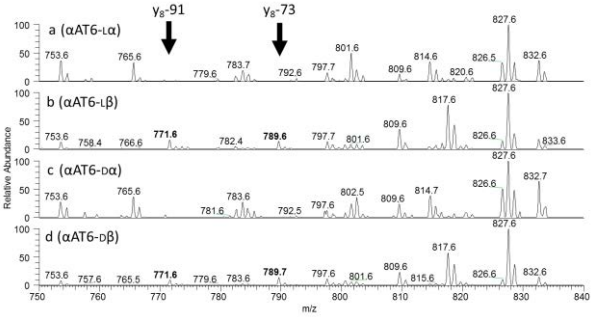



Fig 4 四つの Asp 異性体 αAT6 ペプチドのマススペクトル

次に、α-Asp か β-Asp の判別ができる方法を LC-MS/MS を用いた異性体分析法に組み込んで分析を行った。Fig5-a は 4 つの異性体 αAT6 合成ペプチドを MS 測定した αAT6 の 2 価イオン(588.3 m/z)のマスクロマトグラムであり、Fig5-b は αAT6 合成ペプチドを $MS^3$ 測定した $y_8$-73 イオン(789.6 m/z)のマスクロマトグラムである。$y_8$-73 イオンは β-Asp 特有なので αAT6-Lβ および αAT6-Dβ のピークは検出されたが、αAT6-Lα および αAT6-Dα のピークは検出されなかった。したがって、Fig5-a と Fig5-b を比較することで α-Asp か β-Asp の同定が可能となる。また、加齢性白内障の水晶体でも同様に測定(図 2-c, -d)すると 4 つの異性体 αAT6 合成ペプチドと同様な結果が得られた。

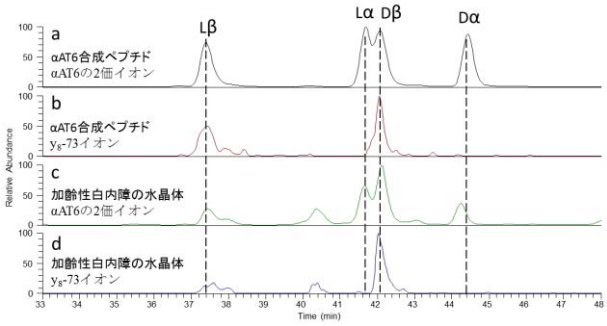



Fig. 5 αAT6 合成ペプチドおよび加齢性白内障の水晶体を LC-MS/MS を用いた異性体分析法で測定した結果

LC-MS/MS を用いた異性体分析法に本同定方法を組み込んで分析をすると α-Asp か β-Asp の同定が可能であることから、Asp 異性体同定の時間短縮が向上すると考えられた。

**7 αA-Cry ɷ ɤ ♩ Ᵽ ݣ ─ Asp ݢف ─ ف ≤ Asp ف ⌐ ⅔ ↑ ╢ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ─ ○ ڃ ڤ ⁸ ۆ**

7-1 ف

ݣ ─ Asp ⌐ │ ─ Lα-Asp ڞ ⌐ Lβ-, Dα-, Dβ-Asp ف⅜ ∆ ╢ ⁹ ڿ ─ αA-Cry ─ Asp-58 ≤ αB-Cry ─ Asp-62 │ ⌐ Dβ ⇔ ≡ ™ ╢ ↓ ≤ ⅜ ↕ ╡ ≡ ™╢ ⅜ ⁸ ڡ Dβ-Asp ⅜ ∆ ╢ ─ ⅛ │ ڠ ≢ №╢ ⁹ ≢ │ ⁸ Lα-, Dα-, Dβ-Asp58 ╩ ╗ αA-Cry ɷ ɤ ♩ Ᵽ T6: $T^{55}VfD^{58}SGISEVR^{65}$ ݣ ─ Asp58 ݢ ─ ف trans(T) ⁸ gauche+(G+) ⁸ gauche-(G-) ─ ╩ ∫ √ ⁹ [ ] Lα-, Dα-, Dβ-Asp58 ╩ ╗ T6 ╩ PBS/$D_2O$ ⌐ ↕ ∑ $^1$H-NMR ╩ ™ Asp 58 $H_\beta$ ◦ ◓ Ʀ ˈ ⅛ ╠ $H_\alpha$-$H_{\beta1}$ ⅔ ╠ ┘ $H_\alpha$-$H_{\beta2}$ ─ ☻ ν ℵ ☻ ν ℵ ◌ ♫ ɤ ˈ ℵ ◓ $J_{\alpha\beta1}$, $J_{\alpha\beta12}$ ╩ √ ⁹ ╠ ╡ √ $J_{\alpha\beta1}$, $J_{\alpha\beta12}$ ╩ ™ ≡ ⁸ ─ ف ─ ╩ ⇔ √ ⁹

[ ┴ ] T6 Lα ≢ │ G+ ⅜ ╙ ɔ ⁸ T6 Dα ≢ │ G- ⅜ ╙ ڛ ∞ ∫ √ ⁹ ڠ ⁸ T6 Dβ ≢ │ T ⅜ 50% ڞ ڃ ╩ ╘ ≡ ™ √ ⁹ ▪ ȟ ݣ ─ Asp ─ │ ݢ ◌ ˈ ℵ ($C_{COO-}$) ⌐ C ݢ ─ ں ─ ▪ Ᵽ (N) ⅜ ⇔ ⁸ ─ ☻ ◒ ◦ ℵ ▬ Ᵽ ╩ ∆ ╢ ↓ ≤ ⌐ ╠ ╡ ∆ ╢ ⁹ T ≢ │ G+, G- ╠ ╡ ╙ $C_{COO-}$ ≤ N ─ ⅜ ™ √ ╘ ⁸ ↓ ─ ⌐ │ ڠ ≢ № ╡ ⇔ ⌐ ɔ ™ ≤ ⅎ ╠ ╡ ╢ ⁹ Dβ-Asp │ T ⅜ ɔ ☻ ◒ ◦ ℵ ▬ Ᵽ ╩ ⇔ ⌐ ɔ ™ √ ╘ ⌐ ≤ ⌂ ╡ ₁ ⌐ ∆ ╢ ╙ ─ ≤ ⅎ ╠ ╡ √ [18] ⁹

7-2 Asp ف ⌐ ⅔ ↑ ╢ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ─

ݣ ⌐ ⇔ ≡ ™ ╢ Dβ-Asp ╩ ╗ ɷ ɤ ♩ Ᵽ │ ─ Lα- Asp ≤ ⌂ ╡ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ⅜ ↓ ╡ ⌐ ɔ ™ ≤ ₌ ↕ ╡ ╢ ⁹ ⇔ ⅛ ⇔ ⌂ ⅜ ╠ ⁸ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ╩ Asp ف ≢ ⇔ √ │ ⌂ ™ ⁹ ≢ │ ⁸ Lα, Dβ-Asp ╩ ╗ 2 ─ Cry ⌐ ≈ ™ ≡ ⁸ ╩ ˈ ▪ ˈ ♥ ▬ NMR ≢ ⇔ √ ⁹

[ ]Lα-, Dβ-Asp ╩ ╗ αA51-60 ($S^{51}LFRTVLD^{58}SG^{60}$) ≤ αB 61-67 ($F^{61}D^{62}$ $TGLSG^{67}$) ╩ 50 mM ķ ♫ W □ ש (pD4) ݣ ≢ 70 ϴ ≢ ˈ ▪ ˈ ♥ ▬ NMR ╩ ∫ √ ⁹ αA51-60 ⌐ ≈ ™ ≡ │ ⁸ Asp58 ─ C ݢ ≢ ⌐ ∂ ╢ αA51-58 ─ C Asp58 Hα, N Ser59 $H_\beta$, αB61-67 ⌐ ≈ ™ ≡ │ ⁸ αB63-67 ─ N Thr63 ─ $H_\gamma$ ─ ╩ ⇔ √ ⁹ ↓ ─ ╩ ڠ ≤ ⇔ ≡ ™ ⁸ Lα-, Dβ-Asp ╩ ╗ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ⁄ ╡ · ╡ ⌐ ≈ ™ ≡ ɷ ɤ ♩ Ᵽ *k* ╩ ⇔ √ ⁹

2 ɷ ɤ ♩ Ᵽ (*k*)

| | Lα-Asp | Dβ-Asp |
|---|---|---|
| αA51-60 | 6.9±0.5 | 2.2±0.4 |
| αB61-67 | 4.7±0.9 | 1.3±0.2 |

(×$10^{-3}$ $h^{-1}$)

[ ┴ ] 2 ⌐ ∆ ╠ ℮ ⌐ αA51-60 ⁸ αB61-67 ─ ≥ ∟ ╠ ─ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ⌐ ⅔ ™ ≡ ╙ ⁸ Dβ-Asp ╩ ╗ ≢ ɷ ɤ ♩ Ᵽ ─ ⅜ ↓ ╡ ⌐ ɔ ™ ↓ ≤ ⅜ ⁸ ╘ ≡ ↕ ╡ √ ⁹ ↓ ─ ─ ۏ ⇔ ↕ ⅜ Dβ-Asp ─ ∆ ╢ ─ ڠ ≈ ≢ № ╢ ≤ ⅎ ╠ ╡ √ [19] ⁹


[1] Kim I, Saito T, Fujii N, Kanamoto T, Chatake T and Fujii N. Biochem.Biophys.Res.Commu. **466** ,622-628 (2015).

[2] Kim I, Saito T, Fujii N, Kanamoto T and Fujii N. Amino Acids *(2016) in press.*

[3] Kinouchi *et al*. Biochem.Biophys.Res.Commu. **314**, 730-736 (2004).

[4] Saito T and Fujii N. Radiat. Phys. Chem. **98**, 57-63 (2014).

[5] Sadakane Y, Konoha K, Kawahara M, Nakagomi K. Chem. & Biodivers. **7**, 1371-1379 (2010)

[6] Sadakane Y, Fujii N, Nakagomi K. J Chromatogr. B. **879**, 3240-3246 (2011)

[7] Sadakane Y, Hatanaka Y. Anal. Biochem. **506**, 1-7 (2016)

[8] Kawahara M, Mizuno, D, Koyama H, Konoha K, Ohkawara S, Sadakane Y. Metallomics, **6**, 209-219 (2014)

[9] Tamura H, Ohgami N, Fujii N. et al., PLoS ONE, (2012) 7(6), e39807

[10] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2005.

[11] NTP (National Toxicology Program), (1994) **432**,1-285.

[12] Takeuchi S. and Ando M., Am. J. Physiol. (1999) **277**, 91-99.

[13] Ohgami N. et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA., (2010) **107**, 13051-13056.

[14] Ohgami N. et al., NeuroToxicology, (2012) **33**, 1276-1283.

[15] Ohgami N et al., J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol., (2016) **26**, 488-493

[16] Fujii N. et al. J Biol Chem. **287**, 39992-40002, (2012)

[17] Maeda H. et al. Anal. Chem. **87**, 561-568 (2015).

[18] Aki, K. & Okamura, E., Biophys. Chem. **196**, 10-15 (2015).

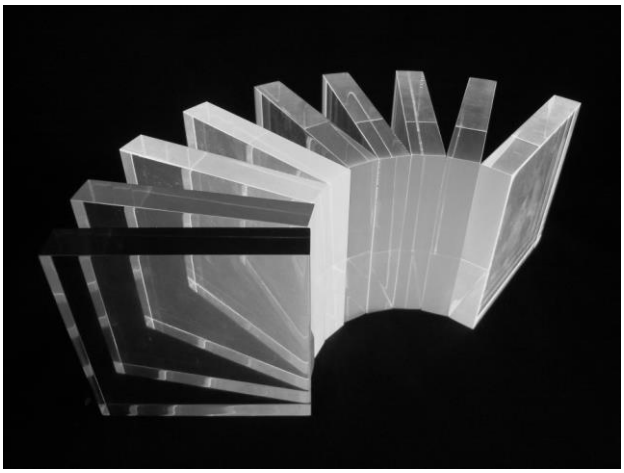
[19] Aki, K. & Okamura, E., Sci. Rep. 6, 21594; doi: 10.1038/srep21594 (2016)


Elucidation of generating mechanism of damaged protein induced by aging and irradiation


Noriko Fujii, Tadatoshi Kinouchi, Takeshi Saito, Takumi TakataYutaka Sadakane, Nobuhiro Ohgami, Norihiko Fujii, Kenzo Aki, Ingu Kim and Takashi Kanamoto

nfujii@rri.kyoto-u.ac.jp

(T1)



[1] H. Nakamura *et al.*, Nature Publishing Group: Scientific Reports, vol.3, no.2502, 2013.

[2] H. Nakamura *et al.*, Applied Physics Letters, vol.103, no.161111, 2013.

[3] H. Nakamura *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, vol.770, p.131, 2015.

[4] H. Nakamura *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, vol.759, p.1, 2014.

[5] H. Nakamura *et al.*, Radiation Measurements, vol.92, p.54, 2016.

Emerging of future plastic scintillation materials and potential applications
Hidehito Nakamura
hidehito@rri.kyoto-u.ac.jp

(N1) MeV ▬ ○ א ◻ ש ↑ — ⊥ ķ ▬ ○ ⅛ ╟ ╕ ≠

ت ů

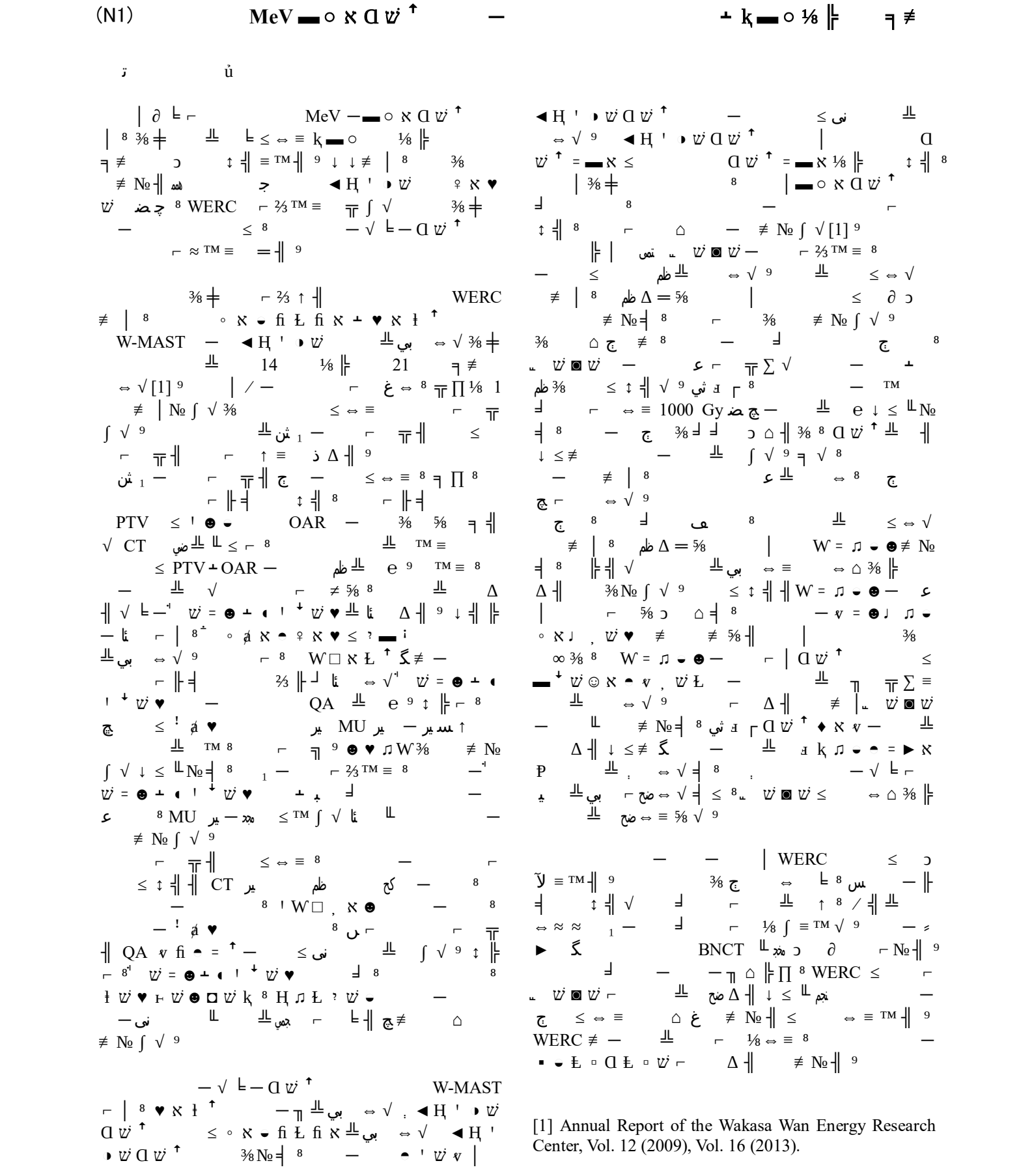
| ∂ ⊢ ⌐ MeV — ▬ ○ א ◻ ש ↑
| 8 ⅜ ╪ ╨ ⊢ ≤ ⇔ ≡ ķ ▬ ○ ⅛ ╟
╕ ≠ כ ↕ ╣ ≡ ™ ╢ 9 ↓ ↓ ≠ | 8 ⅜
≠ № ╢ ﻫﻤ ج ◀ Ḥ ' ◗ ש ♀ א ♥
ש چ ض 8 WERC ⌐ ⅔ ™ ≡ ╥ ∫ √ ⅜ ╪
— ≤ 8 — √ ⊢ — ◻ ש ↑
⌐ ≈ ™ ≡ = ╢ 9

⅜ ╪ ⌐ ⅔ ↑ ╢ WERC
≠ | 8 ◦ א ▬ fi Ł fi א ⊥ ♥ א ł ↑
W-MAST — ◀ Ḥ ' ◗ ש ╨ بي ⇔ √ ⅜ ╪
╨ 14 ⅛ ╟ 21 ╕ ≠
⇔ √ [1] 9 | / — ⌐ غ ⇔ 8 ╥ ∏ ⅛ 1
≠ | № ∫ √ ⅜ ≤ ⇔ ≡ ⌐ ╥
∫ √ 9 ╨ ثن 1 — ⌐ ╥ ╢ ≤
⌐ ╥ ╢ ⌐ ↑ ≡ ذ Δ ╢ 9
ثن 1 — ⌐ ╥ ╢ ج — ≤ ⇔ ≡ 8 ╕ ∏ 8
⌐ ╟ ╡ ↕ ╢ 8 ⌐ ╟ ╡
PTV ≤ ' ☻ ▬ OAR — ⅜ ⅝ ╕ ╢
√ CT ضي ╨ ⊥ ≤ ⌐ 8 ╨ ™ ≡
≤ PTV ⊥ OAR — ظم ╨ e 9 ™ ≡ 8
— ╨ √ ⌐ ≠ ⅝ 8 ╨ Δ
╢ √ ⊢ —ˡ ש = ☻ ⊥ ◖ ' ↓ ש ♥ ╨ ئا Δ ╢ 9 ↓ ╢ ╟
— ئا ⌐ | 8 ⁻ ◦ ǻ א ♀ ♥ ≤ ? ▬ ¡
╨ بي ⇔ √ 9 ⌐ 8 W □ א Ł ↑ گ ≠ —
⌐ ╟ ╡ ⅔ ╟ ⌋ ئا ⇔ √ˡ ש = ☻ ⊥ ◖
' ↓ ש ♥ — QA ╨ e 9 ↕ ╟ ⌐ 8
چ ≤ ! ǻ ♥ ير MU ير — ير ↑
╨ ™ 8 ⌐ ╕ 9 ☻ ♥ ♫ W ⅜ ≠ №
∫ √ ↓ ≤ ╙ № ╡ 8 1 — ⌐ ⅔ ™ ≡ 8 —ˡ
ש = ☻ ⊥ ◖ ' ↓ ש ♥ ⊥ ⊥ ⊥ —
ع 8 MU ير — مجد ≤ ™ ∫ √ ئا ╙ —
≠ № ∫ √ 9
⌐ ╥ ╢ ≤ ⇔ ≡ 8 — ⌐
≤ ↕ ╢ ╢ CT ير ظم كح — 8
— 8 ' W □ , א ☻ — 8
— ! ǻ ♥ 8 ں ⌐ ⌐ ╥
╢ QA ⅋ fi ⌒ = ↑ — ≤ نى ╨ ∫ √ 9 ↕ ╟
⌐ 8ˡ ש = ☻ ⊥ ◖ ' ↓ ש ♥ ⊥ 8 8
ł ש ♥ ⊢ ש ☻ ◻ ש ķ 8 Ḥ ♫ Ł ? ש ▬ —
— نى ╙ ╨ جمي ⌐ ⊢ ╢ چ ≠ ⌂
≠ № ∫ √ 9

— √ ⊢ — ◻ ש ↑ W-MAST
⌐ | 8 ♥ א ł ↑ — ╥ ╨ بي ⇔ √ ⁚ ◀ Ḥ ' ◗ ש
◻ ש ↑ ≤ ◦ א ▬ fi Ł fi א ╨ بي ⇔ √ ◀ Ḥ '
◗ ש ◻ ש ↑ ⅜ № ╡ 8 — ⌒ ' ש ⅋ |

◀ Ḥ ' ◗ ש ◻ ש ↑ — ≤ نى ╨
⇔ √ 9 ◀ Ḥ ' ◗ ש ◻ ש ↑ | ◻
ש ↑ = ▬ א ≤ ◻ ש ↑ = ▬ א ⅛ ╟ ↕ ╢ 8
| ⅜ ╪ 8 | ▬ ○ א ◻ ש ↑
⊥ 8 — ⌐
↕ ╢ 8 ⌐ ⌂ — ≠ № ∫ √ [1] 9
╟ | ﻫﻤ ﻳ ש ◙ ש — ⌐ ⅔ ™ ≡ 8
— ≤ ظم ╨ ⇔ √ 9 ╨ ≤ ⇔ √
≠ | 8 ظم Δ = ⅝ | ≤ ∂ כ
≠ № ╡ 8 ⌐ ⅜ ≠ № ∫ √ 9
⅜ ⌂ ج ≠ 8 — ⊥ ج 8
ﻳ ש ◙ ש — ع ⌐ ╥ ∑ √ — ⊥
ظم ⅜ ≤ ↕ ╢ √ 9 ثي ⊣ ⌐ 8 — ™
⊥ ⌐ ⇔ ≡ 1000 Gy ض چ — ╨ e ↓ ≤ ╙ №
╡ 8 — ج ⅜ ⊥ ⊥ כ ⌂ ╢ ⅜ 8 ◻ ש ↑ ╨ ╢
↓ ≤ ≠ — ╨ ∫ √ 9 ╕ √ 8
— ≠ | 8 ع ╨ ⇔ 8 ج
ج ⌐ ⇔ √ 9
ج 8 ⊥ ف 8 ╨ ≤ ⇔ √
≠ | 8 ظم Δ = ⅝ | W = ♫ ▬ ☻ ≠ №
╡ 8 ╟ ╡ √ ╨ بي ⇔ ≡ ⇔ ⌂ ⅜ ╟
Δ ╢ ⅜ № ∫ √ 9 ≤ ↕ ╢ ╢ W = ♫ ▬ ☻ — ع
| ⌐ ⅝ כ ⌂ ╡ 8 — ⅋ ♫ ▬ ☻ ♩ ⅋ ▬
◦ א ♩ , ש ♥ ≠ ⅝ ╢ | ⅜
∞ ⅜ 8 W = ♫ ▬ ☻ — ⌐ | ◻ ש ↑ ≤
▬ ↓ ש ☺ א ⌒ ⅋ , ש Ł — ╨ ╥ ╥ ∑ ≡
╨ ⇔ √ 9 ⌐ Δ ╢ ≠ |ﻳ ש ◙ ש
— ╙ ≠ № ╡ 8 ثي ⊣ ⌐ ◻ ש ↑ ♦ א ⅋ — ╨
Δ ╢ ↓ ≤ ≠ گ — ╨ ⊣ ķ ♫ ▬ ⌒ = ▶ א
Þ ╨ ⁚ ⇔ √ ╡ 8 ⁚ — √ ⊢ ⌐
ﻳ ╨ بي ⌐ ضح ⇔ √ ╡ ≤ 8ﻳ ש ◙ ש ≤ ⇔ ⌂ ⅜ ╟
╨ ضح ⇔ ≡ ⅝ √ 9

— — | WERC ≤ כ
لآ ≡ ™ ╢ 9 ج ⅜ ⇔ ⊢ 8 س — ╟
╡ ↕ ╢ √ ⊥ ⌐ ╨ ↑ 8 / ╢ ╨
⇔ ≈ ≈ 1 — ⊥ ⌐ ⅛ ∫ ≡ ™ √ 9 — ⁄
▶ گ BNCT ╙ مخج כ ∂ ⌐ № ╢ 9
⊥ — — ╥ ⌂ ╟ ∏ 8 WERC ≤ ⌐
ﻳ ש ◙ ש ⌐ ╨ ضح Δ ╢ ↓ ≤ ╙ نجم —
ج ≤ ⇔ ≡ ⌂ غ ≠ № ╢ ≤ ⇔ ≡ ™ ╢ 9
WERC ≠ — ╨ ⌐ ⅛ ⇔ ≡ 8 —
▪ ▬ Ł ▫ ◻ Ł ▫ ש ⌐ Δ ╢ ≠ № ╢ 9



[1] Annual Report of the Wakasa Wan Energy Research Center, Vol. 12 (2009), Vol. 16 (2013).

Arrangement of Irradiation Field for Accelerated Ion Beam with Tens to Hundreds of MeV – from Medical/Bio Science to Space Technology -
Takushi Takata
taku-takata@rri.kyoto-u.ac.jp

# （T2）日本とベトナムにおける環境問題の解決をめざす技術開発
## ―放射性セシウムと砒素の除去

（京大原子炉）○藤川陽子

**１．様々な廃棄物の埋立てと地下水問題**：核エネルギーや放射線利用にともない発生した放射性廃棄物は最終的には地中埋設処分に付されることになる。例えば発電所廃棄物は，放射能レベルや発熱の程度に応じ異なる深さの地中に埋設される（地層処分：300m以深、余裕深度処分：深度 50m～100m、浅地中処分:深度数 m程度）。埋立て処分 の安全評価は、①地下に埋設された廃棄体から地下水流れ場への放射性核種の溶出、②地下水流動ならびに地下水－地質媒体系における放射性核種の固液分配と移行特性を考慮した核種移行過程、③地下水中の放射性核種が生態圏に浸潤し様々な環境中の要素間を移行して最終的に人への被ばくを与える諸過程、をそれぞれ予測評価することで実施する。筆者は特に地層処分に付される高レベル放射性廃棄物の処分の安全評価にかかわり、②の過程の研究を行ってきた。

さて、非放射性の一般および産業廃棄物は、日本では主に焼却による減容を経て埋め立て処分される。一部の有機系固体廃棄物については嫌気消化による減容を経るが、今の日本では、有機系の廃棄物をそのまま埋め立てることは少なくなり、埋立廃棄物の無機化が進んでいる。ともあれ、埋立地浸出水には廃棄物に由来するなにがしかの汚濁物質が含まれることになる。関西の大阪湾広域臨海整備事業（フェニックス）や東京の夢の島等のような海面埋め立ての場合、浸出水は処理後、海域に放流されるが、H 25 年度時点の統計では、ごみの最終処分場の全体容量の約 70%は内陸平地・山間の処分場が占めている[1]。放射性廃棄物の埋設処分の場合と同様に、埋立てられた一般･産業廃棄物からの浸出物が地下水を汚染する可能性があり、わが国での事例報告もある（例えば[2]）。しかし、地下環境の不可視性の高さゆえに廃棄物処分場由来の地下水汚染についての調査事例そのものが少ないのが現状であり、廃棄物埋立処分場由来の地下水汚染より、いわゆる排水の地下浸透による地下水汚染のほうが多いという報告も存在する[3]。とはいえ、一般･産業廃棄物埋立処分場の新規立地を図ろうとすると、必ず埋め立て地からの放流水による環境汚染の可能性が問題になり、内陸･山間型処分場の場合は、地下水の問題が大きな比重を占めることになる。

このように、地下水汚染こそは放射性･非放射性を問わず廃棄物の最終処分を進める上で評価のポイントとなる環境要素である。

**2. 福島第一原発事故と指定廃棄物問題、著者らの取り組み**：福島第一原発(1F)事故の後,放射性セシウムの環境汚染が新たな問題として浮上した。食品・日用品については徹底した放射能のスクリーニングによりかなり国民の不安の低減がはかられてきた。1F 事故の影響を受けた地域の上下水道処理汚泥や焼却灰等の廃棄物中には事故後 5 年がたっても、放射性セシウムが検出され続けている。これら廃棄物は Cs-134+Cs-137 濃度が 8,000 Bq/kg を超えると放射性物質汚染対処特措法にかかわる指定廃棄物･特定廃棄物という扱いになる。指定廃棄物は、今後、指定廃棄物処分場に埋め立て、指定廃棄物のうち放射性セシウム濃度 10 万 Bq/kg を超えるものは中間貯蔵施設で保管後、福島県外で最終処分されることになっている。一方、Cs-134+Cs-137 について 8,000 Bq/kg 以下であれば、通常の非汚染廃棄物と同様に管理型処分場への埋め立て可能とされている。しかしながら、福島県以外の各地では、1F 事故由来の放射性セシウムを含む各種の廃棄物は、指定廃棄物の範疇に入らない放射性セシウム濃度の低い廃棄物でも、処分場に搬入できず、処理施設にて保管されており、また市民の反対により指定廃棄物処分場立地のめどは立っていない。福島県では指定廃棄物処分場のサイトは決まったものの、地元との合意は、完全に成立しておらず、処分場への廃棄物搬入時期は未定である。

このような中、筆者らは廃棄物焼却灰を手始めに、関東以北の下水処理場において、下水汚泥焼却灰及び溶融飛灰等を対象にして　シュウ酸および水による抽出とフェロシアン化物共沈法によるセシウムの分離濃縮・凝集沈殿により，指定廃棄物を大幅に減容する研究を平成 25 年度以来行ってきた。なお、指定廃棄物は発生地からの移動が原則禁止されている。そのため筆者らは指定廃棄物発生地の処理場内で廃棄物試料の提供を受け、処理場内に大学が必要機材を持ち込んで試験を行う現場試験方式で研究を行ってきた（図１）。

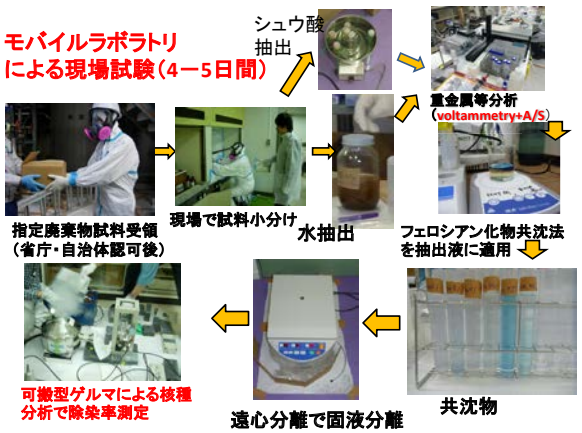



Fig. 1　Procedures of on-site test treating designated waste samples containing radioactive cesium

Table 1　Leaching of radioactive cesium with water from fly-ash samples from an incinerator and melting furnace treating sewage sludge (results of on-site test)

| Sample type | Waste generation | Test period | Cs-134 kBq/kg | Cs-137 kBq/kg |
|---|---|---|---|---|
| Fly ash from incinerator | October, 2013 | 2013 fall | 4.0 | 8.5 |
| | | | (0.4–0.7 %) | |
| | October, 2014 | 2014 fall | 2.7 | 8.1 |
| | | | (14 %) | |
| | October, 2015 | 2015 fall | 1.0 | 4.3 |
| | | | (4%) | |
| Bottom ash from incinerator | October, 2013 | 2013 fall | 0.6 | 1.2 |
| | | | (0 – 6 %) | |
| Fly ash from melting furnace | May, 2013 | 2014 fall | 14.5 | 45.4 |
| | | | (54–58 %) | |
| | October, 2013 | 2013 fall | 32.0 | 67.4 |
| | | | (41–26 %) | |
| | October, 2014 | 2014 fall | 6.2 | 19.5 |
| | | | (64–69 %) | |
| | October, 2015 | 2015fall | 2.5 | 10.1 |
| | | | (55–60 %) | |

## 3. アジア開発途上国の地下水中砒素の問題とベトナムにおける著者らの取り組み

除鉄・除マンガン法として実用化された技術である。具体的には、微生物を保持するためのろ材を充てんしたろ過塔に地下水等を連続通水し、鉄バクテリアをろ過層上に定着・繁殖させる。鉄バクテリアは地下水中の溶解性の鉄やマンガンを酸化して粒子状物質とする。これら粒子状物質は菌体上に沈積され、あるいはろ材層により物理的にろ過されて、除去される。また、原水中にアンモニアが含まれる場合、アンモニアは濾過塔内に成立した微生物生態系の一部を構成する硝化菌により、硝酸・亜硝酸に硝化される。ろ材は、一定期間ごとに逆流洗浄（逆洗）し、ろ過速度を維持するとともに、活性のある菌をろ過塔全体に分布させる。

鉄バク法を砒素除去に発展的に適用し、長期にわたるパイロット試験によりその性能を立証した点が本研究の新規な点である。鉄バク法における砒素除去は、ろ過塔内で生物学的酸化により連続的に生成される鉄・マンガン酸化物（以下鉄バクフロック）に、水中の砒素が吸着されることで成立する。これまで地下水に砒素を添加しての試験や、その可能性について言及した研究は存在するものの、本方法を砒素除去に対して確立するための開発はこれまで十分に行われてこなかった経緯がある。

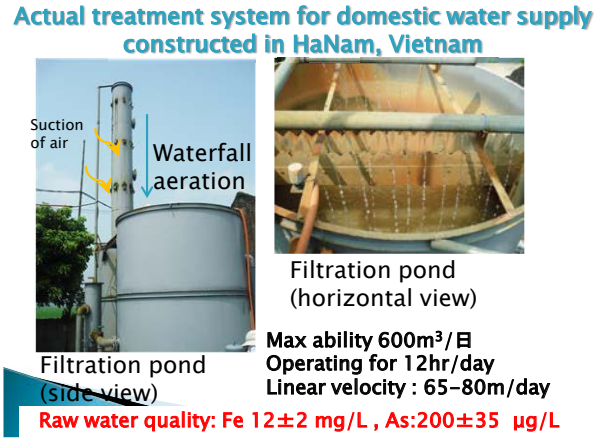



Fig. 2 The biological filtration system installed in water treatment plant in HaNam, Vietnam

筆者らの行ってきた鉄バク法パイロット試験の試験成績を表 2 に示す。新鮮な地下水の使用や逆洗間隔、ろ材高が重要な運転因子であることがわかった。

さて、特にアジアのうちインド・バングラデシュやベトナムなど高濃度の砒素を含む地下水を産する地域では地下水中に 3 価砒素（亜ヒ酸、$As(OH)_3$、以後As(III)）が多いことが知られている。As(III)は中性付近のpHでは非解離の中性分子として存在するため、鉄やアルミニウム系の凝集剤を用いた凝集沈殿ろ過法や膜ろ過においても除去率が悪いことが明らかになっている。そのため次亜塩素酸ナトリウム等を酸化剤とする前酸化によってAs(III)を砒酸(As(V))に酸化してから処理するのが一般的である。一方、著者らは原水中の砒素の大部分がAs(III)であるベトナムの井水に対して鉄バク法を適用し、上述のような砒素の前酸化過程なしに高い除去率をえた。この理由として著者らは鉄バク法で生成される鉄酸化物が 3 価砒素に対して高い除去能力を持つことと考え、XAFS（X-ray absorption fine structure）による *in-situ* での砒素の価数測定法による砒素除去過程観測を行った。

Table 2　Performance of the biological filtration pilot plant

| | removal | | | | operation | | | | | Term of the test |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Run | Fe | As | Mn | $NH_4$-N | day * | m/d | Aeration ** | Filter | Filter height | |
| 1 | 45% | 0% | 75% | 69% | 3 | 150 | no (n.a.) *** | Plastic | 1.5m | Nov. 2004 |
| 2 | 76% | 72% | 0% | n.a. | 2 | 150 | no (1.5) | Plastic | | Sep.-Dec., 2005 |
| 3 | 96% | 71% | 88% | 52% | 2 | 150 | w (3.6) | Plas-tic+sand | | May -Aug., anf Nov., 2006 |
| 4 | 86% | 89% | 81% | 96% | 2 | 300 | w (2.6) | | | Sep. and Oct., 2006 |
| 5 | 98% | 76% | 72% | n.a. | 1 | 600 | w (4.5) | | | Oct., 2006 |
| 6 | 97% | 50% | 12% | 24% | 1 | 150 | w(3.5) | Plastic +zeolite | | July-Sep. 2007 |
| 7 | 95% | 74% | 8% | 58% | 1 | 150 | w(4.2) | sand | | Oct. 2007 - Sep. 2008 |
| 8 | 97% | 71% | 51% | 88% | 0.5 | 600 | i (7.7) | sand | | Oct. 2008 - Jan.2009 |
| 9 | 98% | 66% | 19% | 62% | 0.5 | 600 | i (6.3) | sand | 1.0m | April 2009 -Jul 2009 |
| 10 | 97% | 67% | 8 % | 44 % | 0.5 | 600 | w (4.1) | sand | 1.5 m | Nov 2010 to March 2011 |
| 11 | 94% | 22% | -11 % | 36 % | 0.25 | 600 | w (3.28) | sand | | May 2011 to Decem-ber 2012 |
| 12 | 79% | 31% | 34 % | n.a. | 0.33 | 600 | w+p (>5) | sand | | April 2013 to Decem-ber 2013 |
| 13 | 92% | 47% | 45% | n.a. | 0.5 | 600 | w+p (5.9) | sand | <1.5m | May 2014 to March 2015 |

* Interval between backwashing　(day)
**Average DO in feed water (mg/L) in parentheses, no: no aeration w: water fall aeration, i: inline injector, w+p: water fall aeration + aeration pump
**　Feed water was stored for 5 days

なお、XAFS とはX線が物質中のある元素との相互作用でエネルギーを失う際にそのスペクトルに生じる微細な構造変化に着目した測定である。この構造変化のうち例えばその元素のもつ K 殻や電子の吸収端付近（蛍光X線の放出につながる）の大きな X 線吸収（XANES、X-ray- absorption near edge structure、X 線吸収端構造）と、よりエネルギーの高い領域での緩やかな波うち構造（EXAFS：Extended X-ray absorption fine structure、広域 X 線吸収微細構造）が、当該元素の価数や周辺元素との結合の構造に関する情報を与える。EXAFS データの理論解

析から近傍元素との距離や配位数を導出できる。また標準物質を用いた指紋的解析により比較的容易に目的元素の価数や化学形を類推できるのも XAFS 測定の特徴である。

先に述べたように鉄バクテリア法においては鉄と As(III)を含む地下水を薬剤による砒素の前酸化過程なしに浄化することができる点が特徴である。本研究ではその機構を明らかにすることを目的とし、実際の水処理装置と同程度の線速度で原水をろ材に連続的に通水しながら XAFS により除去される砒素の価数を観測した（図 3）。

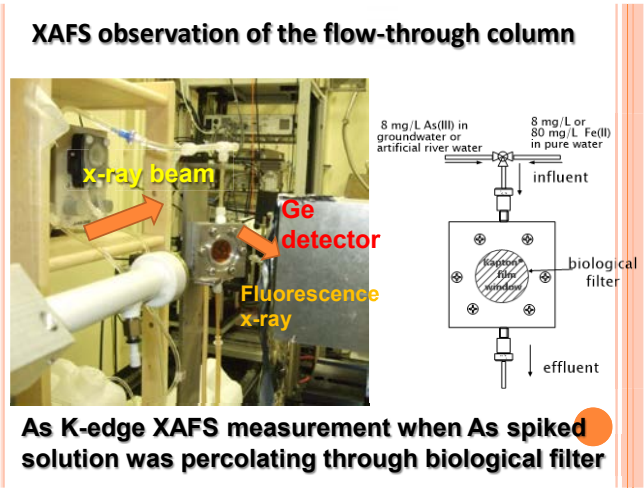



Fig. 3 Experimental setup for *in-situ* monitoring of As(III) removal by XAFS using a flow-through column reactor

観測対象試料は、生物ろ材であって、表面は鉄・マンガン酸化物等で薄く被覆され微生物が生息する。カラムに通水する液は、2 価鉄イオンおよび溶解性の As(III)を含む。2 価鉄の酸化反応は生物ろ材の固液界面で最も活発で、ここで形成された水酸化鉄は微生物体およびろ材上に移行・付着するが、同時にこの水酸化鉄に As(III)が吸着する。そのため、時間と共に、ろ材上には水酸化鉄ならびにそれに吸着した砒素が集積する状況が観測されるはずである。今回の XAFS 観測においてはろ材の表面において As(III)が As(III)のままであるのか、他の存在形態に変化するのかについて観測することをめざしたため、As K 吸収端の XANES スペクトルからろ材表面の砒素の価数別の存在割合の時々刻々の変化が測定できればよいとした。

本研究の試料は、X 線が透過する深さの中に、①ろ材に対し通水する水（砒素を含む）、②ろ材表面に不均一な厚みで分布する水酸化鉄およびこれに吸着した砒素、③ろ材上に固着した砒素（現場での使用履歴のあるろ材の場合）、③ろ材本体の砂（ケイ素など）、④ところどころに微生物体、が存在する不均質な系である。そのため、測定結果にはある程度の不確実性が存在する。

結果として、鉄バクテリアを含む水に鉄と 3 価砒素を加えて通水すると 3 価砒素が 3 価のままろ材上に蓄積していく様子と並行して、水中で生成した 5 価砒素（後述）のろ材上の蓄積も認められた（図 4）。一方鉄バクテリアを含まない水に鉄と 3 価砒素を加えて通水するとろ材上の砒素の蓄積はわずかであった（図省略）。

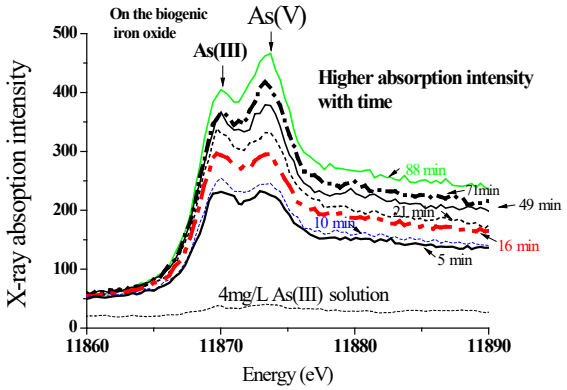



Fig. 4 As K-edge XANES spectra obtained using the flow-through column reactor

なお、水中で生成した 5 価砒素について説明する。我々は砒素溶液と鉄溶液が接触したが、まだろ材に流入しない地点、および対照として As(III)を添加したが鉄溶液と混合していない地下水、等について As K吸収端での XAFS 測定を行った(図 5)。その結果 Fe(II)溶液中に生成する Fe(III)によりろ材流入前に As(V)が生成、これがろ材上で吸着したと判断した。総じて、図 6 のようなプロセスが起こったと総括できる。

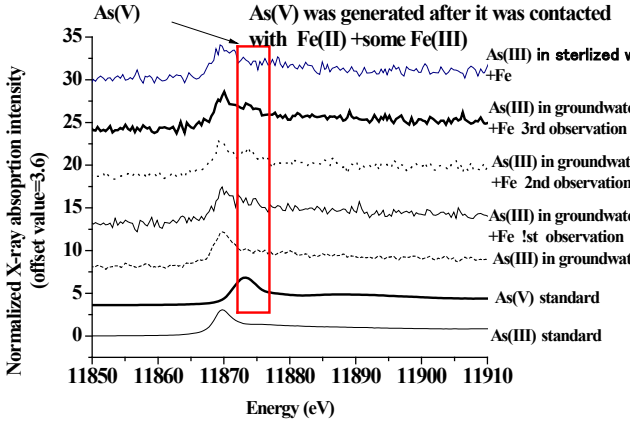



Fig. 5 As K-edge XANES spectra of feed water spiked with As(III) (Baselines of the spectra are shifted vertically for the sake of clarity)

**4. 今後の研究に向けて**：本文１，２節にも述べたように指定廃棄物の処分場建設や運用を巡り地下水と放射性セシウムの関係は重要な研究課題である。地下水中の放射性セシウムの移行特性は、基礎的な室内試験で多数の研究例があるが、実際の野外調査のデータを我が国の地下環境で系統的にえた例はない。そこで筆者らは、東北地方の自治体の研究機関と連携し、微量の放射性セシウムを含む一般ゴミ焼却灰などを埋立ててきた既設の廃棄物埋立処分場から溶

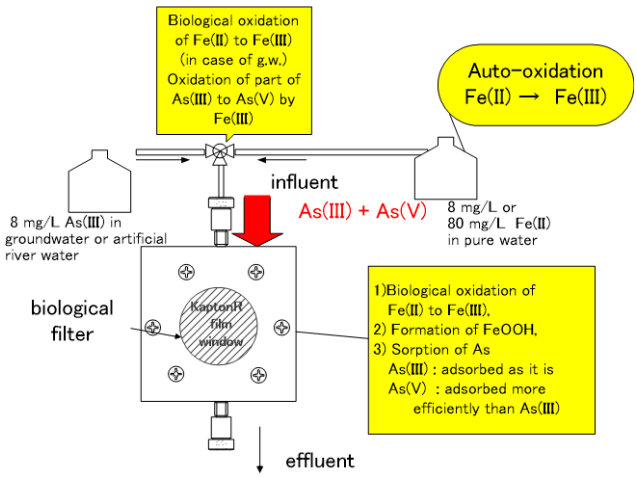



Fig. 6　Summary of the column reactor test　results

出した微量の放射性セシウムの地下環境における移行特性を、(1)埋立地の放流水•周辺地下水中の放射性セシウムの分布状況等の現地調査、(2) 廃棄物浸出液や埋立地放流水、地下水中の放射性セシウムの地質媒体への室内吸着試験、で評価し、浸出水処理や処分場立地点選定上の留意点を解明する研究を行っていく計画である。

　また、ベトナムにおいては、地下水砒素汚染問題に加えて、実はアンモニア汚染問題もある。これについては現在、ベトナム国立環境技術研究所と共同で嫌気的アンモニア酸化法(Anammox 法)による除去試験を実施中である。現場に設置した小型試験機およびぞの処理成績を図 7、 8 に示す。年あけには大型の Anammox リアクターをベトナムの HaNam 省の農村水道現場に設置して実処理試験に入る予定である。

　なお、今回紹介の研究はそれぞれ、平成 26 年度京都大学環境衛生工学研究会・優秀プロジェクト賞、平成 27 年度日本水環境学会技術奨励賞、2015 年 International Anammox Symposium Keynote Presentation Award を受賞したことを付言する。

謝辞　今回紹介の研究では、以下の方々に大変お世話になりました。指定廃棄物現地試験について：原子炉実験所技術室職員の皆さま、現場試験の現地自治体ご担当者および環境省のご担当者、アタカ大機（現　日立造船）関係者、大阪薬科大学・木村捷二郎名誉教授、大阪産業大学・尾崎博明教授のグループおよび学生院生の方々。砒素除去の研究について：向日市上下水道部の関係者、東洋濾水機（株）、ベトナム国立環境技術研究所　Phan Do Hung 博士、大阪産業大学・菅原正孝教授の研究グループおよび学生院生の方々、熊本大学· 古川憲治教授の研究グループの方々、高輝度光科学研究センター　本間徹生氏、モダンウオーター社ポール　ルータス氏。
また、研究実施において、日本学術振興会の科学研究費補助金基盤研究 A，B，C および三井物産環境基金からの補助を受けました。
ここに記して感謝いたします。

Fig. 7 Small scale one-stage nitritation - anammox reactor installed at the site in HaNam, Vietnam

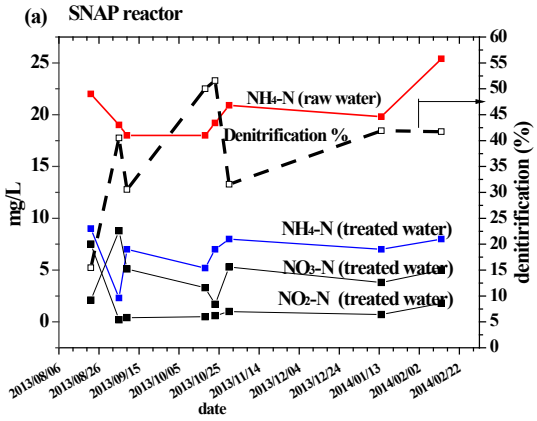



Fig. 8　Performance of the SNAP reactor tested in Nhat Tan village (Raw water $NH_4$ concentation: c.a. 25 mg/L, Average denitrification 38±12%, Loading: 0.14 ±0.2 kg-N/m3/day, HRT 3.5 hr)

参考文献

[1]　平成 28 年版環境統計集　http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/
[2]村田徳治：公害研究，19(1)，26-32(1989).
[3]矢部禎昭：水，新年増刊，86-105(1983)

注）今回紹介した研究にかかわる参考文献は、原子炉実験所の業績データベースを参照されたい。

Research and Development of Technology to Solve the Environmental Problems in Japan and Vietnam- Removal of Radioactive Cesium and Arsenic
Yoko Fujikawa
fujikawa@rri.kyoto-u.ac.jp

# （T3）局所腫瘍制御、遠隔転移抑制、及び癌幹細胞特性との関連性を加味する休止期腫瘍細胞の特性解析

（京大原子炉）○増永慎一郎、小野公二

これまで、腫瘍内休止期(Q)細胞の感受性を選択的に検出可能な独自に開発した手法を用いて、細胞周期、特に Q 腫瘍細胞の挙動に着目し、腫瘍内微小環境、特に酸素化状態を変化させる処置を併用し、低酸素領域の大きい治療抵抗性の Q 腫瘍細胞を含む局所腫瘍の制御の向上を目指して解析を進めてきた。その結果、Tirapazamine (TPZ)などの選択的低酸素細胞毒が、腫瘍細胞の *p53* status に無関係に(むしろ変異型により有効に)殺細胞効果を示し、さらに低温度温熱処置 (mild temperature hyperthermia, MTH)との併用が、やはり腫瘍細胞の *p53* status とは無関係に、腫瘍細胞特に Q 腫瘍細胞の TPZ 感受性をさらに増強する事が明らかとなった。その後、連続的 TPZ 投与によって急性低酸素細胞への殺細胞効果も増強される事が判明し、現時点では、MTH 併用連続的 TPZ 投与の抗癌治療への併用が Q 腫瘍細胞の制御を加味した局所腫瘍制御増強に最も効果的であると考える。

この解析手法を BNCT に適応すると、Q 腫瘍細胞のような低酸素腫瘍細胞には、$^{10}$B 化合物、特に BPA からの $^{10}$B が分布しがたく、BPA からの $^{10}$B よりも BSH からの $^{10}$B の方が腫瘍内に比較的均一に分布し、同じく、MTH 処置併用連続的 TPZ 投与の併用が、Q 腫瘍細胞制御を加味した局所腫瘍制御を最も増強させる事も判明した[**1**]。

その後、局所腫瘍制御の向上のための腫瘍内酸素分圧を変化させる処置が局所腫瘍からの遠隔転移に及ぼす影響を調べた結果、通常放射線照射でも BNCT でも、腫瘍内の急性低酸素領域を解除する nicotinamide, bevacizumab 等の併用が局所腫瘍からの肺転移能を効率よく抑えた。

局所腫瘍の制御に大きく影響する治療抵抗性で大きな慢性低酸素を有する Q 腫瘍細胞の制御には、慢性低酸素領域の解除が、局所腫瘍からの肺転移の抑制には、急性低酸素領域の解除が有用であり、従来より指摘されてきたように、急性及び慢性の双方の(= 即ち、全体としての)低酸素領域の制御の重要性が改めて示される結果となった[**2,4,5,7,11,12**]。

低酸素ストレスは、DNA 修復を留まらせ、その後の再酸素化は DNA を過剰複製させる。事実、腫瘍内酸素化状況は照射後の DNA 修復に影響を与え、腫瘍内で繰り返される低酸素と再酸素化(cycling hypoxia)は、活性酸素種(reactive oxygen species, ROS)を発生させ、忠実な DNA 複製を阻害し、遺伝的不安定性を引き起こし、突然変異、浸潤性獲得、転移能上昇にも繋がると考えられている。腫瘍内の様々な部位に一時的に生じる急性低酸素領域では、遺伝的不安定性や転移能が高く、その急性低酸素領域の解除が転移能を抑制したという結果は非常に合理的であり、今後は、重粒子線照射も加え、局所腫瘍への放射線照射がもたらす局所腫瘍からの遠隔転移能への影響に関する包括的な解析を行いたい。

他方、固形腫瘍内の特定細胞集団に関する解析では、抗 Pimonidazole 抗体を用いた慢性低酸素細胞領域を選択的に標識する手法を、前出の Q 腫瘍細胞の感受性を選択的に検出可能な手法に併用し、酸素化 Q 腫瘍細胞集団の感受性を選択的に検出する新たな手法を開発した。この手法により、酸素化 Q 腫瘍細胞集団の放射線照射後の回復能が、Q 腫瘍細胞集団全体としての回復能より大きいこと、腫瘍細胞の *p53 status* が変異すると、これらの回復現象自体が小さくなることなどが判明した。ちなみに、これらの回復能は、DNA２重鎖切断の修復経路のうちの非相同末端結合を阻害する薬剤や前出の TPZ などの選択的低酸素細胞毒によって、かなり効率的に抑制可能であることも判明している。酸素化 Q 腫瘍細胞の「休止性」、「DNA 損傷からの大きな回復能」は、「ニッチェにおける低酸素性」を除くと、いわゆる癌幹細胞の(放射線生物学的)特性にも近似しており、癌幹細胞と(酸素化) Q 腫瘍細胞との関連性に関する解析も引き続き行いたいと考えている[**3,6,8,9**]。

BNCT に特化した研究としては、一つの腫瘍細胞内における $^{10}$B 分布を検出する手法を駆使し、殺細胞効果を決定づける $^{10}$B 分布部位の同定、$^{10}$B 化合物投与時における薬剤ないし温熱処置併用などによる殺細胞効果決定部位における $^{10}$B 分布量向上手法の検索、可能であれば、殺細胞効果決定部位において必要とされる最低 $^{10}$B 分布量の決定と、投与される $^{10}$B 化合物の特性に大きく依存する殺細胞効果決定部位における Compound Biological Effectiveness (CBE) factor の算出も試みたい[**10,12**]。

## 【参考文献】


[1] S. Masunaga and Ono K. *J. Radiat. Res.*, **43** (2002) 11-25.
[2] S. Masunaga, S, *et al.*, *Clin. Exp. Metastasis*, **26** (2009) 693-700.
[3] S. Masunaga, *et al.*. *Radiat. Res.*, **174** (2010) 459-466.
[4] S. Masunaga, *et al.*, *Br. J. Radiol.*, **83** (2010) 776-784.
[5] S. Masunaga, *et al.*, *Br J Radiol.*, **84** (2011) 1131-1138.
[6] S. Masunaga, *et al.*, *World J. Oncol.*, **2** (2011) 1-9.
[7] S. Masunaga, *et al.*, *Br. J. Radiol.*, **85** (2012) 249-258.
[8] S. Masunaga, *et al.*, *Br. J. Radiol.*, **86** (2013) 86. doi: 10.1259/bjr.20120302.
[9] S. Masunaga, *et al.*, *J. Radiat. Res.*, **54** (2013) 221-229.
[10] S. Masunaga, et al., *Springer Plus*, **3** (2014) 128. doi:10.1186/2193-1801-3-128.
[11] S. Masunaga, *et al.*, *World J Oncol.*, **5**(2014) 155-165.
[12] S. Masunaga, *et al.*, *Int J Radiat Biol.*, 92 (2016) 187-194. doi: 10.3109/09553002.2016.


---

Analysis of the characteristic of quiescent tumor cell population from the viewpoint of controlling local tumor, repressing distant metastasis and involving in cancer stem cell

Shin-ichiro Masunaga and Koji Ono
smasuna@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P1） 鉛ビスマス凝固過程のパルス中性子イメージング

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

１．はじめに：鉛ビスマス共晶合金（LBE）は、低融点・高沸点を有し、化学的に安定であることから、加速器駆動システム（ADS）の核破砕ターゲット兼冷却材として有望視されている[1]。しかしながら、過冷却による LBE の凝固や酸化物などの析出は、流路閉塞シビアアクシデントを引き起こす可能性がある。そのため、ADS の安全性確保のためには LBE の溶融・凝固特性を十分に理解する必要がある。一般的に、固液間の相変化特性については非定常熱伝導方程式を解くことである程度予測可能であるが、固体 LBE においては凝固速度の違いにより結晶構造が変化することが報告されており [2]、正確な予測のためには結晶構造の違いによる物性値変化特性と相変化挙動の双方を理解することが重要となる。本研究では、LBE の溶融・凝固過程に対してパルス中性子イメージング[3]を適用し、得られた透過スペクトルの 2 次元分布から固液界面位置を特定するとともに、結晶構造の違いによる相変化特性への影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験 : Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。テスト部は 80×80×10 mm の SUS304 製の容器であり、LBE サンプルを封入してある。テスト部上部に加熱用ヒータ（200 W×2）、下部に冷却用のヒートシンクおよび空冷用ファンを取り付けた。テスト部上部壁面温度は温度調節器を用いて制御した。また、テスト部には側面から 5 本の K 型熱電対を挿入してあり、LBE 内温度分布の測定を行った。温度サンプリング速度は 1 Hz である。パルス中性子イメージング実験は J-PARC BL22 RADEN で行った。2 次元 TOF 情報を得るために GEM 型検出器 (nGEM, Bee Beans Technologies 社製)を使用した。本検出器の空間分解能は 0.8 mm/pixel、撮影領域は 100×100 mm である。

３．結果 : Fig. 2 にブラッグエッジイメージング結果の一例を示す。画像の濃淡はある中性子エネルギー領域における LBE 固液相の透過スペクトルの違いを表している。本条件は温度一定条件（$T_{up}$=220 °C, $T_{btm}$=35 °C）であり、LBE の融点（$T_{melt}$=124.7 °C）はテスト部内に存在している。そのため、テスト部上部が液相、下部が固相となる。Fig. 2 からも画像中央付近にコントラストの差が確認でき、固液界面が存在していることが分かる。また、固相内においてみられるコントラストの違いは、凝固速度による結晶構造変化を示している。今後、結晶構造解析等と合わせて詳細に調べることで、LBE の溶融・凝固特性の理解につながると考えられる。

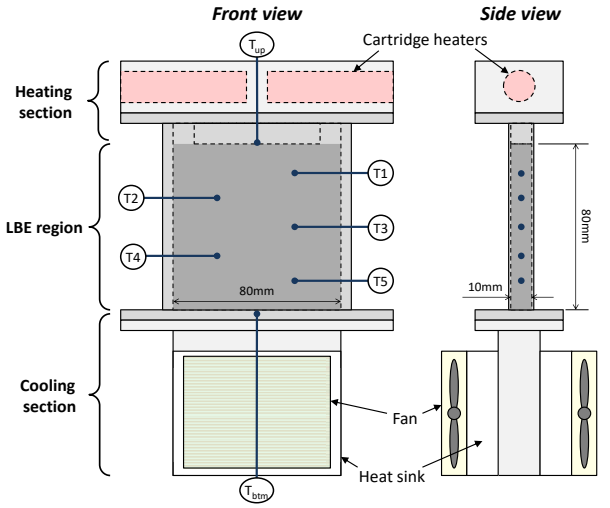



Fig. 1. Experimental setup for pulsed neutron imaging of LBE solidification process.

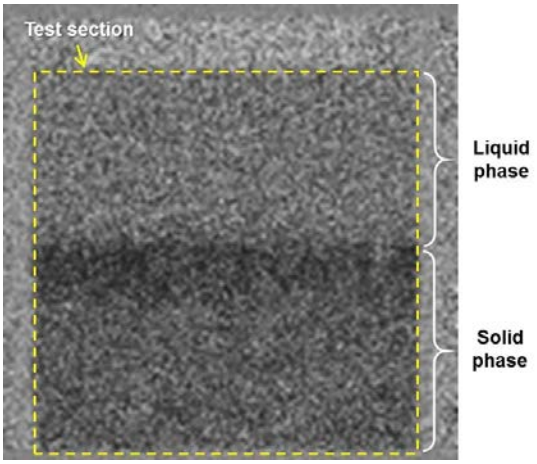



Fig. 2. Bragg-edge imaging result ($T_{up}$=220 °C, $T_{btm}$=35 °C, λ=5.0~6.2 Å).

４．まとめ : 本研究では LBE の相変化特性を明らかにするため、パルス中性子イメージングを用いた LBE 凝固過程の可視化計測を行い、中性子透過スペクトルの違いから固液界面位置の特定を行った。今後、結晶構造解析や非定常熱伝導解析との比較により、物性値変化による影響を明らかにする必要がある。

参考文献

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

Pulsed neutron imaging of lead-bismuth solidification process

Daisuke Ito, Yasushi Saito, Hirotaka Sato, Takenao Shinohara
irod@rri.kyoto-u.ac.jp

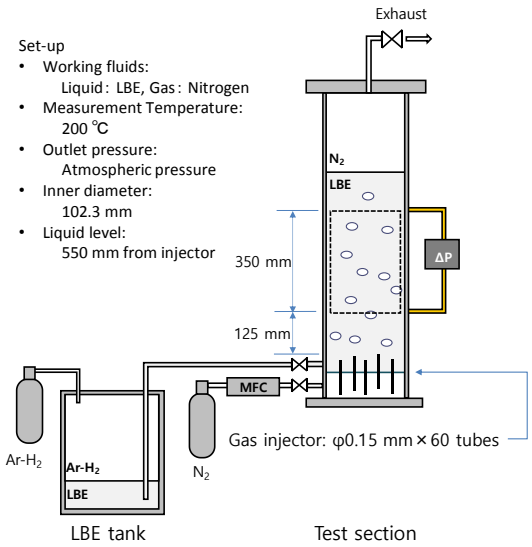



Fig. 1.

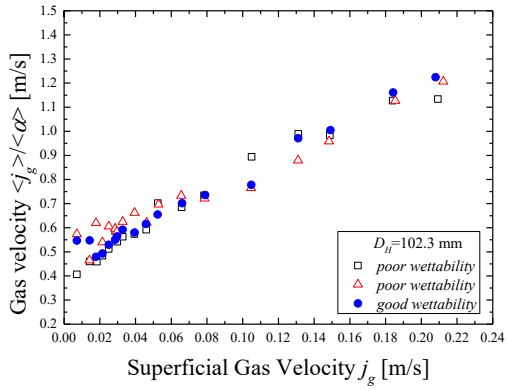



Fig. 2.

[1] Y. Terauchi *et al.*, “Wettability effect on the flow pattern of air-water two-phase flows in a vertical circular pipe”, Tetsu-to-Hagane, **85** (1991) 645-651.

[2] M. Ishii, “One-dimensional drift-flux model and constitutive equations for relative motion between phases in various two-phase flow regimes”, ANL-77-47, (1977).

[3] I. Kataoka, and M. Ishii, “Drift-flux model for large diameter pipe and new correlation for pool void fraction”, Int. J. Heat Mass Transfer, **30** (1987) 1927-1939.

Effect of wall surface wettability on lead bismuth two-phase flow
– Measurement of void fraction in pool system –
Ryota Inatomi, Gen Ariyoshi, Daisuke Ito, Yasushi Saito
inatomi.ryota.87r@st.kyoto-u.ac.jp

# (P3) 鉛ビスマス　　二相流におよぼす壁面濡れ性の影響
## – 強制対流体系におけるボイド率計測 –

（京大院エネ、京大原子炉[1]、INSS[2]）○有吉玄、稲富良太、伊藤大介[1]、齊藤泰司[1]、三島嘉一郎[2]

１．はじめに：現在，開発が進む加速器駆動システム（ADS）は加速器および未臨界核燃料領域を有するハイブリット型原子炉であり，また，放射性廃棄物の合理的な処理方策として有望視されている核変換処理を実現する原子炉である．

鉛ビスマス（LBE）は低融点（124℃）かつ高沸点（1670℃）で熱容量が大きく，優れた化学的安定性と高い核破砕中性子発生効率を有する重金属であり，ADS の冷却材および核破砕ターゲットの有力候補とされている．一方で，LBE は炉内構造材に対して強い腐食・浸食特性も有している．したがって，ADS を構成する炉内構造物の健全性を脅かす可能性があり，現在までにステンレス鋼 316L や T91(Mod.9Cr-1Mo)鋼などの耐腐食特性を持つ金属が ADS 構造材として開発されている．

これらの金属は表面に形成される強固な酸化膜によってその健全性を維持するが，このような酸化膜に対して LBE は十分に濡れないことが知られている．空気–水系気液二相流においては，流路壁面との濡れが不十分な場合に，通常とは異なる流動挙動が観察されている[1]．したがって，LBE 気液二相流においても流路壁面の濡れ性が流れに影響を与える可能性があり，濡れ性をパラメータとした流動挙動の変化を十分に調べる必要がある．しかし，ADS に関連した LBE の熱流動に関する既存の研究では，濡れ性をパラメータとした研究は行われていない．そこで，本研究では LBE-窒素二相流を対象として，流路壁面濡れ性を変化させた際のボイド率および気泡頻度などの基礎データの計測およびその二相流特性を実験的に検討することを目的とした．

２．実験：実験には HESTIA を用いた[2]．装置は気液混合部，試験部，気液分離器，ダウンカマーおよび電磁ポンプにより構成されており，試験部は内径 $D$=50 mm，長さ 2 m のステンレス円管である．計測は高さ方向 3 箇所（$z/D$=3.2, 17.6, 32.4）に設置した電気抵抗式ボイドプローブを用いて行った．作動流体は，鉛ビスマス（Pb: 44.5wt%，Bi: 55.5wt%）と高純度窒素ガスを用いた．気相および液相の流量は，それぞれマスフローコントローラおよび渦流量計により計測した．出口圧力は大気圧とし，気相見かけ流速を $j_g$=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.1, 0.15 m/s, 液相見かけ流速を $j_f$= 0, 0.1, 0.2, 0.3 m/s とした．また，サンプリング周波数は 10kHz とし，計測時間は $j_g$=0.01 - 0.03 m/s の場合に 180 秒間，$j_g$=0.04 - 0.15 m/s の場合に 60 秒間とし，液温は 200℃とした．

３．結果：Fig.1 に $z/D$=3.2 および $z/D$=32.4 における LBE–窒素二相流のボイド率分布を示す．Fig.1 から，$z/D$=3.2 および $z/D$=32.4 ともに，気相見かけ流速の増大に伴った局所ボイド率の増加が見られる．また，壁面付近において局所ボイド率が最大値をとっていることが分かり，$z/D$=3.2 と比較して $z/D$=32.4 ではボイド率のピークがより壁面近傍に近づいていることが分かる．流路壁面付近に現れるピークに関しては，試験部流路壁面が LBE に対して十分に濡れていないため，多数の気泡が比較的容易に壁面付近に捕捉されることが原因と考えられる．また，ピーク位置の移動に関しては，$z/D$=3.2 では気液混合部の影響が強く，流れが十分に発達していないことが原因と考えられ，下流方向に流れが発達するにつれ気泡がより壁面に接近し，ボイド率のピークがより壁面近傍に現れると考えられるが，その具体的なメカニズムに関しては LBE–窒素二相流の液相速度変動や流路壁面の濡れ性を改善した際の計測結果と合わせて詳細に検討する必要があると考えられる．

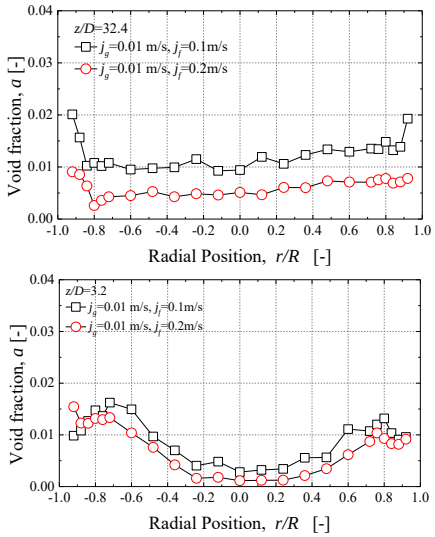



Fig.1 Effect of superficial liquid velocity on void fraction in LBE two-phase flow at $z/D$=32.4 and 3.2.

参考文献

[1] M. Iguchi and Y. Terauchi, “Boundaries among bubbly and slug flow regimes in air-water two-phase flows in vertical pipe of poor wettability,” Int. J. Multiphase Flow, 27, (2001), 729-735.

[2] G. Ariyoshi et al., “Turbulent characteristics in lead-bismuth flows flowing in poor and good wettability pipes” Proc. ICONE24, 24th Int. Conf. on Nucl. Eng., (2016).

---

Effect of wall surface wettability on lead-bismuth two-phase flow
– Measurement of void fraction in a forced convection system –

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

# （P4）Two-phase flow structure in a simulated debris bed

(京大エネ, 京大原子炉 [1]) ○Milka Nava、伊藤 大介 [1]、齊藤 泰司 [1]

## 1. Introduction

Sodium-cooled Fast Reactors (SFR) has a high potential possibility for new Nuclear Reactor projects, however Risk Reduction Management requires that all Severe Accident (SA) possibilities can be addressed and properly counter measured. In case of a Core Disruptive Accident (CDA) the In Vessel Retention (IVR) constitutes an acceptable path to control the consequences of a SA, following the event progression of a hypothetical CDA [1] and depending on the core design most of the melt fuel would be moved to the lower plenum of the vessel in a fragmented shape called debris [1,2], this debris can be cooled there in a pool condition. The remaining melted fuel (debris) in the core region needs also to be cooled to avoid a re-criticality issue; the coolant debris interaction creates a two-phase flow in porous media interaction scenario, this phenomenon become then the key to understand and evaluate the possibility of a re-criticality issue that could threat the IVR success.

This study aims to evaluate the characteristics of the sodium vapor/liquid-debris, through simulation of this phenomenon by substituting sodium with water and recreating the debris with different sizes glass beads; within this simulated environment, experiments to characterize the pressure drop and void fraction under different debris sizes, fluid velocities (liquid, gas) can be performed and the results lead to the creation of a database that can be used as reference to predict the progression of the long-term heat removal for the remaining debris fuel in the core.

## 2. Experiment

For simplicity, preliminary experiments were performed with air-water-porous media system instead of sodium-vapor/liquid-debris. Glass beads (0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3, 4 & 5 mm in diameter) were packed in a round tube to function as porous media. To establish a reference frame of the experiment, extensive review of published papers with similar research goal (two-phase flow in porous media) was done, and from these papers, for single phase flows Ergun correlation (Eq. 1) was chosen to be compared with experimental data [3]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\delta)^2}{d_s^2\delta^3}\mu_f \cdot u_f + \frac{1.75(1-\delta)}{\delta^3 d_s}\cdot \rho u_f^2 \quad (1)$$

where $\Delta P$ represents the pressure difference across the packed bed, $L$ the height of the porous bed, $d_s$ the particle diameter, $\rho$ the density of the fluid, $u_f$ the fluid velocity, $\mu_f$ the viscosity of the fluid and $\delta$ represents the porosity, respectively.

Experimental set up consisted of a closed loop of 5 cm internal diameter acrylic pipe that allows water flow from down to top and test section, which was located at 30cm upward from the inlet equipped with pressure tappings for pressure drop measurement. The differential pressure sensor used can read up to 10 kPa and the height of the packed bed for this measurement was 10 cm.

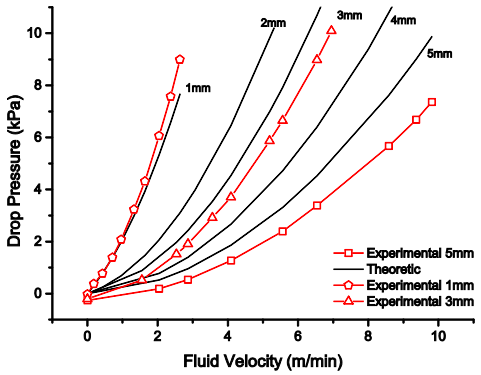



Fig. 1 Simulation of pressure drop on single phase flow and experimental results.

## 3. Results

The calculated results of Eq. (1) are presented in Fig. 1. Dashed-dotted lines denote present experimental results and solid lines the predictions by Ergun equation for various beads sized from 0.4 to 5 mm in this figure. It can be observed that the pressure drop increases as the glass spherical beads size get smaller. More experiments would be necessary to accumulate data of all the simulated glass beads diameters.

For the two-phase flow, there has not been a clear agreement in the existing correlations[4,5], but, Saada correlation shows a relatively close agreement with experimental results [3]. Pressure drop database in two-phase flow will be constructed to contrast with this correlation and develop more accurate correlation.

## References

[1] T. Suzuki *et al.*, A scenario of core disruptive accident for Japan sodium-cooled fast reactor to achieve in-vessel retention. J. of Nuclear Science & Technology, vol. 51, No. 4, p. 493-513. (2014).

[2] K. Kamiyama *et al.*, An Experimental Study on Heat Transfer from a Mixture of Solid-fuel and liquid steel during Core Disruptive Accidents in Sodium-Cooled Fast Reactors. NUTHOS-10. (2014)

[3] M. Jamialahmadi et al., Pressure drop, gas hold-up and heat transfer during single and two-phase flow through porous media. : Int. J. of Heat and Fluid Flow 26. (2005)

[4] R. Clavier et al., Experimental study of single-phase pressure drops in coarse particle beds. Chicago IL.: NURETH-16. (2015)

[5] N. Chikhi *et al.*, Evaluation of an effective diameter to study quenching and dry-out of complex debris bed. Annals of Nuclear Energy 74. (2014)

---

Two-phase flow structure in a simulated debris bed.

Milka Nava, Daisuke Ito, Yasushi Saito
nava.hebi.42m@st.kyoto-u.ac.jp

# （P5）γ線照射によるラット水晶体 α-および β-クリスタリンの酸化、脱アミド化および異性化等の翻訳後修飾の迅速 LC-MS/MS 分析

（京大原子炉[1]、広島大[2]、帝京大[3]、京大院理[4]）○金仁求[1]、齊藤剛[1、4]、金本尚志[2]、藤井智彦[3]、藤井紀子[1、4]

１．はじめに：水晶体のクリスタリン中では加齢、紫外線、放射線照射によりその構成アミノ酸残基が酸化、脱アミド化、異性化など、様々な修飾を受けていることが明らかになってきた。我々は以前の研究でクリスタリン溶液に 0.5 - 2.0 kGy のγ線照射を行うとトリプトファン（Trp）残基の酸化やアスパラギン酸残基の異性化が促進することを確認した。本研究ではラット水晶体に低線量のγ線を照射し、アミノ酸残基の修飾部位を決定することを目的とした。

２．実験：5-500 Gy のγ線を 4 週齢のラット水晶体に照射し、照射後ホモジェナイズし、遠心分離により可溶性(WS)画分と不溶性(WI)画分に分離した。両画分をそれぞれ trypsin 処理し、全タンパク質をペプチド断片化した。得られた両画分由来のトリプシンフラグメントを one-shot LC/MS/MS で一斉分析した。ペプチド同定及び Cry 中のアミノ酸残基の翻訳後修飾に関しては Proteome Discoverer により解析を行った。

３．結果：LC-MS/MS 解析の結果、4 週齢のラット水晶体への 5 Gy のγ線照射によって α-、β-クリスタリンのアミノ酸残基は酸化されておらず、γ-クリスタリンでは酸化が検出された。α-および β-クリスタリンは、γ-クリスタリンと比較してγ線照射に対して酸化されにくいことが明らかとなった。また、50 Gy 以上のγ線照射によって、α-、β-及びγ-クリスタリンの Met、Trp、His 残基が酸化することが明らかとなった。さらに、不溶性画分のタンパク質における酸化部位の数は、可溶性画分のタンパク質における数よりも多かった。放射線照射によって生じた各クリスタリンのアミノ酸残基は、ヒト白内障水晶体中のクリスタリンの酸化部位と一致していた。これらアミノ酸残基は分子表面に曝露していることより酸化的ストレスを受けやすいと考えられた。この結果からγ線照射が加齢性白内障の発症機構を解明する上で有用なツールであることが明らかとなった。

---

One shot LC-MS/MS analysis of post-translational modifications including oxidation, deamidation, and isomerization, of rat lens α-and β-crystallins induced by γ-irradiation

Ingu Kim, Takeshi Saito, Takashi Kanamoto, Norihiko Fujii, Noriko Fujii
in9-kou@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P6）Mo 線源 X 線小角散乱装置の共同利用開始

（京大原子炉）○大場洋次郎、佐藤信浩、井上倫太郎、杉山正明

１．はじめに：X 線小角散乱法（SAXS）は、散乱角の小さい領域における X 線の散乱プロファイルを測定する構造解析手法であり、1-100 nm 程度のナノ構造について形状やサイズ、体積率等の情報を得ることができる。同様のナノ構造解析手法である電子顕微鏡と比較すると、一度に測定する試料体積が圧倒的に大きいことから、定量的な解析がし易いという特徴を持つ。SAXS はポリマーやゲル、コロイド等を対象とするソフトマター科学の分野で広く使われており、タンパク質の溶液中における構造の解析にも急速に普及している。一方、SAXS は金属材料や半導体、磁性材料等の無機材料の構造解析にも有効である。近年、鉄鋼材料等の無機材料における SAXS の利用が進んできている [1]。

無機材料における SAXS 利用の大きな推進力となった要因が、高エネルギーX 線を利用した SAXS 測定の進展である。汎用的な SAXS 装置のほとんどは Cu Kα (8 keV)を利用しており、放射光施設の SAXS 装置も Cu Kαに近いエネルギーを利用したものが多い。しかし、重元素を含む材料の多くは、Cu Kα線に対する透過率が低く、試料の調整が難しくなる。加えて、鉄鋼材料等は Cu Kα線を吸収して蛍光 X 線を生じ、これが測定の妨げとなる。近年、物質・材料研究機構を中心に、Mo Kα (17.5 keV)を使った SAXS 測定法が確立され、その有効性が実証された [1]。また、SPring-8 や Advanced Photon Source (APS) 等の放射光施設でも、主に金属材料を対象とした、高エネルギーX 線を利用した SAXS 測定が広まりつつある [2,3]。

このような状況を踏まえ、京都大学原子炉実験所にも Mo 線源を装備した SAXS 装置が導入され、2016 年 3 月より稼働し始めた（図 1）。既に標準試料等の試験測定を終え、共同研究等で本格的な試料の測定を開始しており、2017 年度からは共同利用に供される予定となっている。そこで本稿では、共同利用に向けて Mo 線源 SAXS 装置の仕様等を紹介する。

２．Mo 線源 SAXS 装置：原子炉実験所に設置された Mo-SAXS の主な仕様を以下に記す。装置は、リガクの SAXS 装置 NANO-Viewer であり、線源の出力は 1.2 kW（50 kV, 24 mA）である。モノクロメータとして多層膜モノクロミラーを用い、Mo Kα線（17 keV, 0.07 nm）を単色化する。検出器は Dectris の 2 次元検出器 PILATUS 100k であり、比較的高いエネルギーを持つ Mo Kα線を高効率に検出するため、センサーとして厚さ 1 mm の Si を用いている。

図 1 Mo 線源 SAXS 装置.

３．測定結果：図 2 に標準試料であるベヘン酸 Ag の測定結果を示す。試料-検出器間距離（SDD）の異なる 2 種類のセッティングを使用することで、標準的には 0.1-9 $nm^{-1}$ の $q$ レンジを測定できることがわかった。$q$ は散乱ベクトルの絶対値である。また、散乱強度の強い試料であれば、ビームを絞って $q$=0.06 $nm^{-1}$ 近傍まで到達できる。

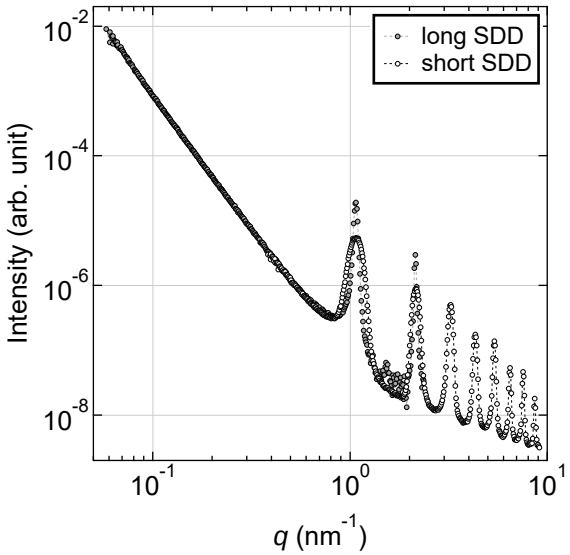



図 2 ベヘン酸 Ag の測定結果. 2 種類の試料検出器間距離（SDD）で測定.

参考文献
[1] 大沼正人, まてりあ, **54** (2015) 616-620.
[2] Y. Oba *et al.*, ISIJ Int., **52** (2012) 457-463.
[3] J. Ilavsky *et al.*, J. Appl. Cryst., **45** (2012) 1318-132.

---

Grand opening of small-angle X-ray scattering instrument equipped with Mo target

Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Rintaro Inoue, Masaaki Sugiyama
oba@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P7）Cu 線源 X 線小角散乱装置の共同利用開始

（京大原子炉）○佐藤信浩、大場洋次郎、井上倫太郎、杉山正明

１．はじめに：ゲルやコロイドなどのソフトマターや、タンパク質や DNA などの生体分子などの機能や物性を解明するためには、分子やその集合体が織りなすナノスケールの構造を詳らかにすることが必要である。電子顕微鏡や走査型顕微鏡による観察あるいは X 線・中性子回折による結晶構造解析など、様々なナノ構造解析法がこれまで研究に用いられてきたが、X 線・中性子小角散乱法(SAXS, SANS)は、ナノメートルからマイクロメートルに及ぶ非晶性で不均一な構造を液体中において評価可能な構造解析法であり、他の手法には見られない特長を有している。

京都大学原子炉実験所においては、20 年来、研究原子炉 KUR を中性子源とする SANS 装置 KUMASANS を開発・運用し共同利用に供してきた。これは国内に数少ない SANS 装置の 1 つとして、日本の小角散乱研究に多大な貢献をしてきたが、一方で、長時間測定が必要であったり、KUR の運転状況に影響を受けたりするなどの理由により、手軽に利用可能な状況にはなかった。また、SAXS に関しては、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory や SPring-8 などの大型放射光施設の高輝度 X 線源を利用した SAXS ビームラインが利用可能であるが、遠隔地に赴く必要があり、ビームラインの数が限られているためビームタイムの獲得も容易ではない。一方、実験室用の小型 SAXS 装置は、X 線の強度は弱いものの、必要な時にすぐに測定可能であるというメリットがあり、SANS 装置や放射光 SAXS 装置との複合利用によって、研究の可能性が大きく広がる。そこで我々は、新たに X 線源の異なる 2 台の実験室用 SAXS 装置を導入し、本年度より運用を開始した。本発表では銅(Cu)ターゲット X 線源の SAXS 装置の概要について報告する。

２．装置の概要： 導入された装置は Cu 回転対陰極式 X 線発生装置（Max. 40kV, 30mA）を備えた(株)リガク製高分解能小角散乱分光器 NANOPIX である（図 1)。同時に導入された Mo 線源 SAXS 装置と比較して X 線の波長が長いため、鉄などの金属材料あるいは一部の有機溶媒など X 線透過率の小さい試料を除いて、広く汎用に測定が可能であり、主にソフトマターや生体材料の解析に利用される予定である。寄生散乱の低減された Ge 製 2 ピンホール光学系と新設計ミラーにより試料位置での X 線強度を増強するとともに、新開発の高性能 2 次元半導体検出器 HyPix-6000 を用いることで、高感度高分解能測定を実現している。また、引き出し式真空散乱槽（図 2）により 60–1400 mm の間でカメラ長の変更を簡単に行うことが可能であり、広い散乱ベクトル範囲での測定を容易にしている（カタログ仕様上は 0.0025– 4 $Å^{-1}$)。システム全体は、ほとんどが PC 制御となっており、リモートメンテナンスが可能である。

３．測定例と今後の利用予定： 図 3 に本装置での測定例を示す。左は光学系の較正用に用いるベヘン酸銀の測定例である。2 つの異なるカメラ長（1300 および 400 mm）での測定を合一することで、0.007–0.6 $Å^{-1}$ の広い $q$ 範囲が測定可能であることがわかる。右は、タンパク質 αA-クリスタリンホモオリゴマー（分子量 480kDa, 濃度 0.9 mg/ml, 溶液量 25 μl）の散乱曲線である。このときの測定時間はわずか 10 分間であり、条件が整えば、短時間でノイズの少ない質の高い散乱データが得られることがわかった。

2016 年 4 月の運用開始以降、これまでに、すでに 10 件近くの共同研究が実施されているが、来年度以降は共同利用装置として本格的な共同利用実験を始め、もう 1 台の Mo 線源 SAXS 装置と合わせて、20 件以上の共同利用研究が行われる予定である。

Fig. 1.　Cu 線源 X 線小角散乱装置 NANOPIX

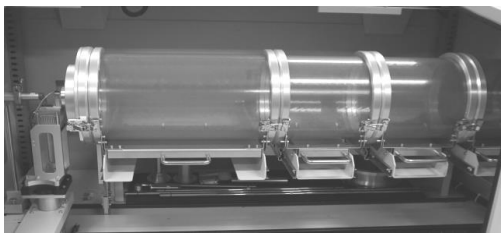


Fig. 2.　引き出し式真空散乱槽

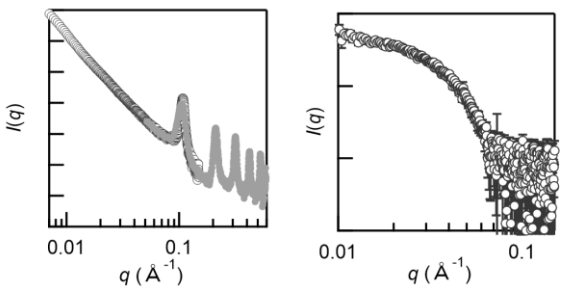



Fig. 3. (左) ベヘン酸銀の散乱曲線。2 つの異なるカメラ長で測定したデータを合一。(右) αA-クリスタリンホモオリゴマーの散乱曲線。

A new small-angle X-ray scattering instrument with a Cu-target source started operation

Nobuhiro Sato, Yojiro Oba, Rintaro Inoue and Masaaki Sugiyama
sato-n@rri.kyoto-u.ac.jp

# (P8) 中性子照射模擬燃料デブリからの核種溶出挙動-試料調製

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

## １．背景

福島第一原子力発電所事故においては外部電源を喪失し、冷却不能となった炉心はメルトダウンに至った。溶融した燃料は Zr 合金製の燃料被覆管を溶かして格納容器に貫通した(メルトスルー)。そのため、漏出した燃料は格納容器下のコンクリート等と接触し、MCCI 相互作用(Molten Core Concrete Interaction)により、溶融燃料と他の構造材及びコンクリートが共に冷え固まった燃料デブリが形成されたと考えられている。

燃料デブリは高放射線量下の環境にあり、容易に近づけないため、分析のためのサンプリングすら未だに困難な状況である。従ってデブリ諸物性の詳細は把握されておらず、将来的な処理処分の計画も決まっていないのが現状である。我々のグループはこれまで、$UO_2$ と炉内で用いられている各種構造材料成分の混合物を加熱処理した模擬燃料デブリを調製し、その特性の理解を進めるとともに、核種の水への溶出挙動について検討してきた[1]。本研究では、燃料デブリのうち特にコンクリートとの接触によって生じた MCCI 燃料デブリ、および燃料被覆管との反応の有無に着目し、これらの成分比を変えた模擬燃料デブリを調製した。また、混調製した固相試料中の化合物および結晶構造が混合成分比によってどのように変化するかを調べた。

## ２．実験

燃料成分として $UO_2$、コンクリート成分として $CaCO_3$+ $SiO_2$、燃料被覆管成分として $ZrO_2$ を用いた。これらを所定の比率でめのう乳鉢を用いて磨砕混合した。試料の U に対する Ca の原子数比、U に対する Zr の比、Si に対する Ca の比は、Ca/U 比：0, 0.75, 1.75, 6.75、Zr/U 比：0, 0.20、および Ca/Si 比：0, 3.00 である。Zr/U 比=0.20 は燃料被覆管 1 本あたりに含まれる U と Zr のモル比に近い値[2]、Ca/Si 比=3.00 は実セメント中の CaO と $SiO_2$ 比に近い値とした[3]。この混合物を石英ボートに移し、石英反応管に導入し 1200℃の 10%$H_2$+Ar の還元雰囲気あるいは 2%$O_2$+Ar の酸化雰囲気下で 2 時間加熱した。

加熱処理した模擬燃料デブリを空冷した後、X 線回折法を用いて固相解析を行った。X 線は Cu-Kα(40kV,40mA)を用い、回折角は 20° から 140° までの区間を 20° /min の走査速度で解析を行った。

## ３．結果と考察

還元雰囲気で加熱処理を行った試料では $UO_2$ が支配的な固相として見られ、U は混合成分と化合物を形成せず、$UO_2$ の格子定数にも変化は見られなかった。既往研究によれば、$UO_2$ と $ZrO_2$ を 9:1 で混合した試料を本実験と同条件で加熱した際、固溶体形成が確認されている[1]。そのため $UO_2$ と $ZrO_2$ を 5:1 の比で混合し、還元雰囲気で加熱処理を行った試料でも固溶体が形成されると期待したが、固溶体形成は確認できなかった。これはメカノケミカル処理の有無による混合の程度が異なるためと推察される。

$UO_2$, $ZrO_2$, $CaCO_3$, $SiO_2$ を混合し、酸化雰囲気で加熱処理を行った試料に関する固相解析を行ったところ、固相中には Ca と U の 3 元系酸化物の形成が確認され、U は 6 価に酸化が進行した。その化合物及び結晶構造は Ca/U 比が増加するにつれ $CaUO_4$(cubic)、$CaUO_4$(trigonal)、$Ca_3UO_6$ と変化した。また、Zr を含む固相は支配的でないことが分かった。このことから、Zr と比して Ca の方がウランとの化合物を形成しやすく、また Ca との化合物形成は U の酸化を促進する可能性があることが示唆された。

Ca/U 比を 0.75、Zr/U 比を 0.20 とした $UO_2$, $ZrO_2$, $CaCO_3$, $SiO_2$ の混合物を酸化雰囲気で加熱処理した試料では $CaUO_4$(cubic)のピークが高角方向にシフトしたが、Zr を含む固相は確認されなかったことから、$ZrO_2$ の添加により $CaUO_4$(cubic)の格子定数に何らかの変化が生じている。一方、Ca/U 比を 1.75 および 6.75 に増やした試料では $CaUO_4$(trigonal)や $Ca_3UO_6$ が同定されたが、それぞれピークのシフトは見られず、またマイナー組成としての固相中に $ZrO_2$ や $CaZrO_3$ が見られた。本実験条件下においては、$CaUO_4$(trigonal)および $Ca_3UO_6$ は Zr の添加による影響を受けず、Zr の影響を受けるのは $CaUO_4$(cubic)に限られている。

## 参考文献

[1] Takayuki Sasaki, Yuu Takeno, Taishi Kobayashi, Akira Kirishima and Nobuaki Sato., “Leaching behavior of gamma-emitting fission products and Np from neutron-irradiated $UO_2$-$ZrO_2$ solid solutions in non-filtered surface seawater (2015)” Journal of Nuclear Science and Technology, 53, p303-p311.

[2] 広瀬勉、土井荘一“核燃料工学の基礎　第 2 回軽水炉燃料(1)、日本原子力学会誌、Vol.46、No.7、p.412”、2004

[3] 一般社団法人セメント協会　化学分析用セメント標準物質 211S (普通ポルトランドセメント)、http://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jj2b_02.pdf

---

Leaching behavior of elements from neutron-irradiated simulated fuel debris -sample preparation-

Shunichi Sakamoto, Takayuki Sasaki, Taishi Kobayashi, Daisuke Akiyama, Akira Kirishima and Nobuaki Sato

sakamoto.shunichi.26x@st.kyoto-u.ac.jp

# （P9）J-PARC/MLF BL06 中性子共鳴スピンエコー分光器群(VIN ROSE)と中性子集光ミラー開発の現状 2

（京大炉、高エネ機構[1]、理研[2]、北大[3]、電機大[4]）○日野正裕、小田達郎、吉永尚生、金山雅哉、川端祐司、遠藤仁[1]、山田悟史[1]、細畠拓也[2]、武田晋[2]、郭江[2]、山形豊[2]、古坂道弘[3]、森田晋也[4]、瀬戸秀紀[1]

○はじめに

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

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

○MIEZE 分光器の現状と集光 NRSE 分光器

京大炉のグループは、飛行時間法(TOF)を利用する TOF-MIEZE 分光法では、パルス幅の時間が短いこと（ショートパルスであること）が装置の高度化にも非常に有利であること発見し、その定式化と確認実験を行った [1]。 さらに詳細な検討を BL06 で行っており、その結果を論文投稿準備中である。また実効振動数 200kHz で高コントラストな MIEZE シグナルを取得し、磁性薄膜のダイナミクス研究等の TOF-MIEZE 分光法を活かす試料測定を開始している。TOF-MIEZE 分光法は強磁場を含む、従来のスピンエコー装置では難しい試料環境での測定を可能とするが、高エネルギー分解能には限界がある。そのため、高分解能測定は NRSE が担当するが、その達成には、試料による微少な散乱角の変化によるスピンの位相を補正するための位相補正デバイスを確立する必要がある。ここで位相補正デバイスに回転楕円体スーパーミラーを用いることで試料での集光も出来て一石二鳥ではあるが、回転楕円体集光ミラーの成功例は未だ無い。我々は金属母材を用いてこの問題に挑戦している。

○金属基板による中性子集光ミラー開発

VIN ROSE に関わらず。J-PARC 等のパルス中性子源では TOF を用いて広い波長幅を扱うため、スーパーミラーは必須な光学デバイスである。高性能なスーパーミラーの実現には、層間の拡散だけでなく、基板の表面粗さも 0.3nm 程度以下に抑える必要がある。この制約のため、中性子導管用のミラーには、ガラスやシリコンの平板基板が利用される。しかしこれらの素材を、平滑なまま曲率の大きな回転体に加工することは大変困難である。今回必要な回転楕円体ミラーは長さ 1m 近くと巨大であり、また散乱角をカバーするためには、最終的には 10 本近い数が必要となってしまうため、製作期間とコストも非常に重要となる。

ここで金属を母材することで、機械加工用の NC 加工機※での製作が可能となり、劇的な製作期間短縮とコスト削減が可能となる。また耐放射線にも優れ、分割して組み合わせ、構造材、例えばミラー自体を真空チャンバーや遮蔽としてもなど利用でき、今までの低速中性子輸送を根本的に変えられる可能性がある。我々は無電解ニッケルメッキを用いることで表面粗さ 0.3nm 以下を実現し、J-PARC BL16(SOFIA)反射率計でも実用可能な 1 次元楕円スーパーミラーの開発に成功した[2]。

さらに今回、世界で初めて金属基板の回転楕円体中性子スーパーミラーの開発に成功し、BL06 ビームラインで、ベヘン酸銀の中性子小角散乱の明瞭なピークの観測に成功した。当日は、この小角散乱実験の結果と集光ミラー開発、MIEZE 分光器の現状等、VIN ROSE 開発の現状を述べる。

※JST 光・量子融合連携研究開発プログラムを中心に、金属基板の中性子集光ミラー開発工程が確立しつつある。また京大炉の工作棟に 2014 年 2 月に導入した中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置で初期加工や成膜治具を製作している。超精密加工の専門家と共同研究することで、京大炉における精密加工技術は大変進歩した。この詳細は吉永他の発表を参照されたい。

[1] T.Oda, M.Hino, M.Kitaguchi, P.Geltenbort, Y.Kawabata, Rev. Sci. Instrum. 87(2016) 105124.

[2] S.Takeda, Y.Yamagata, N.L.Yamada, M.Hino, T. Hosobata, J.Guo, S.Morita, T.Oda, M.Furusaka, Optics Express, 24(2016) 12478.

---

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

Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Hisao Yoshinaga, Masaya Kanayama, Yuji Kawabata, Hitoshi Endo, Norifumi Yamada, Takuya Hoso-bata, Shin Takeda, Guo Jiang, Yutaka Yamagata, Michihiro Furusaka, Shin-ya Morita, Hideki Seto
hino@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P10）KUR-IBS を用いた研究展開

（京大炉）日野正裕、小田達郎、足立望、大場洋次郎、吉永尚生、杉山正明、川端祐司

○はじめに

京都大学原子炉実験所（京大炉）は、世界有数の中性子反射光学素子開発拠点である。日本初の中性子導管(E-3)、世界初の本格的なスーパーミラー導管(B-4)等をてがけてきた。これらで使用されているスーパーミラーは京大炉内で成膜されたものである。京大炉における多層膜ミラー成膜装置としては、1986 年に導入した大面積真空蒸着装置と 2002 年に導入したイオンビームスパッタ装置(KUR-IBS)の 2 台がある。

現在も中性子反射光学素子開発拠点として成り立っているのは、KUR-IBS の寄与が大きい。KUR-IBS は高品質・極博多層薄膜を製造することができ、CN-2 の中性子小角散乱装置(KUMASANS)のモノクロメータ更新による中性子強度の一桁近い増加に成功している（投稿論文準備中）。また JRR-3 や J-PARC 等でも中性子ミラーをキーデバイスとして供給、装置を製作すると共に共同利用研究を推進している[1,2]。さらに最近は理研や KEK 等と協力することにより金属基板を用いた中性子集光ミラー開発を行っており、その製作プロセスを確立しつつある[3,4]。ここで金属を基板とすることで、耐放射線にも優れ、分割して組み合わせ、構造材、例えばミラー自体を真空チャンバーや遮蔽としても利用可能となる。また機械加工用の NC 加工機での製作が可能となり、劇的な製作期間短縮とコスト削減も期待できる等、今までの低速中性子輸送を大きく変える可能性がある。耐放射性を実験し、より広く展開するために、PSI-理研-京大炉で MOU 締結の準備を進めている。このように中性子ミラー開発は現在も活況であるが、それ以外の利用も増えてきたので、その一端を以下に述べる。

○中性子反射率・小角散乱用試料作製

同志社大の平山朋子氏らと反射率法によるトライボロジー界面の構造解析を進めており、潤滑油中の添加剤の吸着状態が中性子反射率法によって明らかになってきた[5]。そして JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「鋼材／潤滑油」界面における機能性ヘテロナノ構造制御に基づく転動疲労高特性化のための指導原理の確立」では、反射率法だけでなく、Mo 線源の SAXS、KUMASANS を用いて、X 線・中性子線における反射率・小角散乱法による機能性膜の平均的構造評価を行っている。これは材料の組織，特に結晶粒界や転位などの格子欠陥によって潤滑油膜の形成（制御）が実現可能では？との新しい視点で、平均構造としての油膜構造の探索及び KUR-IBS によるモデル薄膜の作製に挑戦している[6]。

○中性子検出器用コンバーター開発

産総研の藤原健氏や KEK の山田悟史らと、JST 光・量子融合連携研究開発プログラムや研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)「コンパクト中性子源とその産業応用に向けた基盤技術の構築」の支援を得て、$^{10}$B や $^{10}$B$_4$C を用いた中性子コンバーターを開発中である。これは戦略物質として枯渇している He-3 ガス検出器に代わる、分光器に利用可能な即戦力となる中性子検出器のコンバーター開発をしている。また名古屋大学の長縄直崇氏らと未知短距離力の探索等を目指した中性子の(地球)重力の量子固有状態の精密測定[7,8]にも利用できる、空間分解能 10nm をターゲットとした超高分解能の超冷中性子検出器開発を行っている。これは原子核乳剤を用いるもので、多層構造等にすることで、長期間のコンバーター膜の安定性をほぼ確立した。今後京大炉や J-PARC、ILL 等での実験を通じて性能を評価し、物理実験に進む。

○さらなる展開を目指して

その他、ILC (International Linear Collider）における高周波加速空洞のための多層膜超伝導薄膜開発に協力している。様々な物質を成膜するため不純物が混入しやすい現在の利用体系では容易なことではないが、大面積で均一な多層膜が必要なことがあり、集光ミラーの知見も活かせる可能性もあるので新たな取り組みとして挑戦を開始している。

KUR-IBS は導入から 15 年となるが、中性子ミラー開発として現役であるだけでなく、（維持するためにも）様々な展開を積極的に行っている。今後も様々な展開を行うと共にしっかり維持をして、京大炉の将来計画「複合原子力科学の有効利用に向けた先導的研究の推進」における低速中性子ビーム利用施設実現に貢献していきたいと考えている。

[1]日野正裕　放射線 41(2015)27.
[2] S.Imajo, et al.,PTEP(2016), 013C02
[3] S.Takeda, et al., Optics Express, 24(2016) 12478.
[4] 吉永尚生 他、本学術講演会報文集
[5] T.Hirayama, et al., Tribol. Int. 54 (2012) 100.
[6] 足立望 他、本学術講演会報文集
[7] V. Nesvizhevsky, et al., Nature 415 (2002) 297.
[8] G.Ichikawa, et al., Phys.Rev.Lett. 112(2014) 071101.

---

Activity of research and development of the KUR-IBS

Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Nozomu Adachi, Yojiro Oba, Hisao Yoshinaga, Masaaki Sugiyama, Yuji Kawabata
hino@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P11）包接化合物を利用した親水性高分子と金属塩とのコンポジットの作製 [V]
## ～疎水性表面の改質～

（京大原子炉）○川口昭夫

１．はじめに：親水性高分子とヨウ素（ポリヨウ素イオン、$I_n^-$）との構造形成として最もよく知られているのは「ヨウ素ーデンプン反応」である。これは水溶性の親水性高分子であるアミロースとポリヨウ素イオン（以下、「ヨウ素」と略）との水溶液中での包接構造（コンプレックス）形成であり、水和に伴う分子鎖の運動性・高自由度を背景としている。そこでのヨウ素種（$I_5^-$ の存在）や包接形状（アミロース鎖疎水部とヨウ素とのらせん状包接？）は「定説」としての説明がある一方で、今でも疑義や新解釈も提唱されている。[1]
そして非水溶性で親水性のポリビニルアルコール(PVA)やポリアミド 6 (PA6)なども、巨視的形状を維持したままでヨウ素（とカウンターイオン）を取り込み、室温下でイオン移動や構造転換を活性化させる。[2] これを応用することで「形状や分子鎖配向を維持したままのイオン拡散」「（内部空間での塩析出により）マトリクスの合成・溶融・溶解やフィラー混練を必要としないハイブリッドコンポジット化」が可能であることを、これまでに示してきた。[3]
しかしアミロースデンプンでのコンプレックス形成も含めて、試料調製や反応確認は容易であるにもかかわらず、ミクロな構造や反応を決定づけることは予想以上に困難である。それはポリヨウ素イオンが、分子上に電荷を持ちながらその電荷を容易に偏在させるだけでなく、原子交換や再結合によって分子として（柔軟に）構造が変化するためである。
このような「構造不確定性」「動的柔軟性」は水溶液などの等方的溶媒環境よりも親水性マトリクスにおいてより顕著となる。結果的に化学組成（１次構造）による構造・挙動の制御が難しくなるが、「汎用性樹脂への後加工」「成型後の機能性付与」にはそれを上回るメリットがある。今回の報告はそれを応用した『**疎水性**マトリクスへの、水溶液からのイオン拡散』を利用した無電解メッキについて報告する。[4]
２．実験：疎水性マトリクスとしてシリコンゴムチューブ、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリエチレンチューブ、（ポリスチレンを表面グラフト化した）疎水性アクリル微粒子などを用いた。これらのマトリクスに対して、ポリヨウ素イオンを含む水溶液（$I_2$-KI(aq) / 0.1-3.0N, etc.)による「ヨウ素（１次）ドープ」、Ag+ イオンの「２次ドープ」などの処理を施した後に、無電解メッキ処理（上村工業「スルカップ PSY」）によって各マトリクス表面への Cu メッキ皮膜形成を試みた。（全ての処理は~25deg.で実施）

３．結果：今回用いた全ての疎水性マトリクスで、「ヨウ素ドープ」処理後のヨウ素沈着による着色とその後の「２次ドープ」や還元処理に伴う塩析出や脱色が認められた。ただし元の non-doped マトリクスに対する質量増($\Delta m$)は、「ヨウ素ドープ」段階で親水性マトリクスでは$\Delta m$~50-300%であるのに対して、疎水性マトリクスではほぼ$\Delta m$<2%程度と微量であり、ラマン分光法による構造解析などで僅かにポリヨウ素イオンの存在が確認できる程度である。[5]
そして non-doped または「ヨウ素ドープ」したマトリクスには無電解銅メッキがほとんど進行しないが、「２次ドープ」までを施したマトリクスの対しては無電解銅メッキ（マトリクス表面での Cu 皮膜形成）が進行した。これは表面近傍の無機塩が Cu 析出の初期核として機能しているものと解釈できる。
つまり疎水性マトリクスでのヨウ素の吸脱着は（ほぼ）マトリクスの表面層での移動・拡散と考えられる一方で、一部には比較的に深部にまでヨウ素やイオンの拡散・残留が進行する系も存在する。ただし「表面での無電解メッキ」を目的とする場合には深部までのイオン拡散や内部析出物が必ずしも表面での析出に有効に機能せず、内部に残留した未反応のヨウ素の再放出が還元反応を阻害する可能性もあるので望ましくないことになる。
このように「疎水性」マトリクスであっても水溶液からのイオン拡散や内部反応による塩析出が進行する理由として、高分子系マトリクスが高次構造に由来する、潜在的な極性を持つことが考えられる。そこでは化学組成（１次構造）上は親水性や電荷構造を持たないマトリクスであっても、ヨウ素を利用することで水溶液からのイオン拡散が進行する。
なお本研究の一部は「平成 19 年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)イノベーション実用化助成事業」の助成の元で行われた。

参考文献
[1] R.S. Stein & R.E. Rundle, J. Chem. Phys., **16** (1948) 195-207.
[2] A. Kawaguchi, *Sens. and Act. B*, **56** (1999) 220-223.
[3] 川口　他、*高分子学会予稿集*, **53**　(2004) 3737-3738.
[4] 川口、*日本化学会第 95 春季年会講演予稿集*, (2015) (3A6-32).
[5] 川口、*日本化学会第 93 春季年会講演予稿集*, (2013) (4C1-15).
[6] 川口、*高分子学会予稿集*, **63** (2014) 5809-5810.

---

Structure and Utilization of Polyiodide Coordinated within hydrophilic Polymers for Metal Salts Composites. [V]; Surface Modification of “Hydrophobic” Matrix.
Akio Kawaguchi
akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp

# (P12) 宝石評価に向けた光学的間接投影法

（京大原子炉、二宮宝石(株)[1]）○川口昭夫、二宮洋文[1]

１．はじめに：天然鉱物を人工的に研磨加工（カット）することによって商品価値を得る「宝石」には、その評価保証として化学的な成分表示を示す「鑑別書」と視覚的評価に基づく「鑑定書」が添付されることがある。特に「鑑定書」が添付されるのはカットされたダイヤモンド（裸石、ルース）だけだが、産出の希少性、高硬度単結晶としての難加工性、微量元素含有に伴う着色、内包物（クラック、インクルージョン）による光の擾乱、などが最終製品の価格を大きく左右することから、「人工（合成）vs. 天然」の判別を目的とする以外には、鑑定評価における組成分析の重要性は、あまり高くない。[1]

その一方で"4C(Carat/Color/Clarity/Cut)"が「鑑定」のための評価基準として取り上げられることがある。しかしこれらについても、ルース質量 (Carat, 1ct. = 0.2g)が最も客観的な測定量ではあるが、「体積」は希少性の目安であってもカット加工後の評価とは直接に関連しない。"Color"（「黄味」の強さ。"D"~"Z"）は、吸収スペクトルによって保証される一方で pink/blue などの付加価値もある。"Clarity"のランク("Flawless"~"S3")も透過スペクトルと関連づけられるが Color やインクルージョンなどによる擾乱があるために、これも定量評価は容易ではない。

そしてカットダイヤモンドの視覚印象として最も訴求力のある特徴は「輝き」、つまり研磨面（ファセット）での反射光であり、それは"4C"のうちの"Cut"グレードによってほぼ決定づけられる。同時に、人為的加工制御（プロポーション設計、研磨精度、加工熟練度、晶癖による加工難易度の差、など）が、最も、かつ唯一、及ぶのが"Cut"でもあるが、視覚印象への効果も含めて、その科学的（光学的）根拠や客観的評価法が確立されているとは言いがたい。それにも関わらず、最も末端価格に影響する評価基準であり、また古典的な光学原理による視覚作用であるはずだが、「カットダイヤモンドの鑑定評価」の主流が「鑑定士」の肉眼による官能評価に委ねられているため、評価結果には合理性や再現性が乏しい。

筆者らは測定対象としての宝石試料が、ファセットから構成される多面体である状況にまず着目した。実際の鑑定評価では「等方的光源環境下に置かれたカットダイヤモンドを、『テーブル面』方向から観察する」という手法が採用される。そこで散乱状況を数値化するために、回折法を応用した計測手法によってシミュレートし、散乱光分布（発散角の統計分布、方位解析など）を数値化した。[2]

２．実験：放物面スクリーンの焦点位置に置いた宝石試料に対して、スクリーンの一部に設けたスリットから試料直径をカバーするビームサイズの直進レーザー光（一部で平行性の良い白色 LED 光）を入射した。この際に生じる散乱光を放物面スクリーンに投影し、十分な距離を置いて放物面軸上に設定したカメラによって撮像した。

３．結果：特にカットされたダイヤモンドはほぼ単結晶と考えることができるので、光の直進性から、光路の変化は「ファセット（内）面での反射」と「試料表面での屈折」だけが考慮される。つまり多面体による散乱（ファセットにおける試料内外面での反射・屈折）は「直進光の（「稜」による）光路分割」に置き換えることができる。 [3]

結果的に光透過性の良い多面体試料に対して、十分なビーム幅を持った直進光を入射させたときに「（ほぼ）直進光」としての光散乱が生じる光路こそが実際の宝石試料の「輝き」の光路条件となる。一般的な鑑定方法における検出野は「（おおよそテーブル面方向にある）鑑定士の視野」なので、散乱光束がその検出野（放物面スクリーンの頂点付近）を走査することが「輝き」の認識の条件となる。

今回は「等方的光源」を近似するように入射光方位を多く取りながら、各方位の（直進）入射光によって生じる「輝点」（分割された結果としての散乱光）について立体角(Ω)分布を、上半球の範囲(2π)に対して画像解析から求めて統計的に計測した。その結果、「発散角（立体角）の指数関数的分布（指数則）」が認められた。この領域ではΩの度数分布の対数を取ることで、良好な直線近似が見いだされる。[4]

これは"Cut"の全グレード("poor"~"(tri-)excellent")の試料に対して認められる universal rule と言える。同時に立体角Ωの低領域に認められる定性でもあり、高グレードの試料("VG"~"(tri-)excellent")ほど、この「指数則」から逸脱する傾向がある。（つまり直線近似が適用できる連続的な分布から、離散的で高いΩの成分や相対度数が増加する分布へ移行する。）

今後はこの「指数則」の定性を踏まえつつ、立体角Ωの分布と散乱光の強度との相関、極座標方位に対する分布異方性などから、宝石評価に対する光学物性の保証を探る。

参考文献

[1] Schumann, W., "*GEMSTONES of the World*", (London: N.A.G. Press., 1977)
[2] 川口、他、*第61回 応用物理学会春季学術講演会*、03-021 (17p-F6-9) (2014); *（同）* 03-022 (17p-F6-10) (2014).
[3] 川口、他、*第63回 応用物理学会春季学術講演会*、01-021 (20a-S322-6) (2016).
[4] 川口、他、*日本色彩学会誌 第45回全国大会発表論文集*、 3C-1. (2014)

Indirect Projection Method for Optical Estimation of Jewels.
Akio Kawaguchi, Hirofumi Ninomiya
akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P13）B–3 小型多目的中性子回折計建設の進捗状況

（京大原子炉、KEK[1]、茨城大[2]、京大院工[3]）○小野寺陽平、森一広、吉野泰史、佐藤節夫[1]、平賀晴弘[2]、岩瀬謙二[2]、塩野貴大[3]、松田浩平[3]

## １．はじめに

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

京都大学原子炉実験所の研究用原子炉（KUR）の B–3 実験孔には単結晶用４軸中性子回折計（4CND）が設置されていたが、老朽化によって稼働率が低迷していた。しかしながら、B–3 実験孔は $10^5$ n/s·cm$^2$（試料位置、5MW 運転時）の中性子ビーム強度を有しており、中性子波長も 1 Å と短く、広い運動量空間（$Q$ 空間）で中性子回折強度を観測することが可能である。そのため、中性子バックグラウンドを極力低減することができれば、KUR 共同利用装置として十分に活用することができると考えられる。

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

## ２．装置仕様

図１に小型多目的中性子回折計（イメージ図）を示す。B-3 実験孔の上流部（ファインコリメータ部及びモノクロケーブ部）については一部変更を行い、下流部（４サークル・ゴニオメータ部及びメイン・カウンター部）については新設作業を行う。まず上流部に関しては、$B_4C$ レジンおよび重コンクリートを設置することによる遮蔽の強化を行う。また、Cu モノクロメータ周辺に関しては老朽化が激しい既存のモノクロメータ架台を撤去し、リモートで制御可能な新しい架台を作製・設置する。さらに、Cu モノクロメータ直後（下流側）に新設したビームシャッターについては、より安全に実験を行うために、ビームシャッターと連動した中性子ビームの表示灯を新たに設置することにする。下流部に関しては、４サークル・ゴニオメータを撤去し、２軸ゴニオメータ（Huber 440／430）を設置する。その際、Cu モノクロメータから試料までの距離（$L_1$）は 1900 mm とする。Huber 440 のアーム上に新設の検出器バンクを取付ける。これまで 4CND のメイン・カウンター部では $BF_3$ 比例計数管が１本使用されていたが、これを撤去し、新たに $^3$He ガス検出器（直径：1/2 インチ、有効長：約 300 mm）を 25 本導入する。$^3$He ガス検出器は新設の検出器バンク内に 1 º 間隔で取付ける。尚、試料から検出器までの距離（$L_2$）は 1200 mm である。測定可能な回折角（$2\theta$）の範囲は、$5\ ^\circ \leq 2\theta \leq 150\ ^\circ$ である。さらに、入射中性子ビームカウンタ（回折データ規格化用）及び中性子ビームコリメータを設置する。尚、ゴニオメータの制御、中性子数の計測、等については、すべてをパーソナルコンピューター上で行えるような測定システムを新たに導入する。Huber 430 は試料回転ステージとして使用し、クライオミニなどの周辺機器が設置できるようにする。

## ３．進捗状況

昨年度に行った上流部（研究炉側）の開放点検を機にパラフィン等の古い遮蔽体を撤去し、遮蔽強化作業を実施している。ファインコリメータ部については $B_4C$ レジンを新たに作製し、重コンクリートブロックを設置することによる遮蔽の強化を進めている。Cu モノクロメータ部については２軸ステージユニットを備えた新しい架台を作製・設置した。さらに、昨年度に新設したビームシャッターについては、中性子ビーム表示灯の取り付けを行った。現在は、２軸ゴニオメータ（Huber 440／430）に据え付ける $^3$He ガス検出器バンクの作製を進めている。

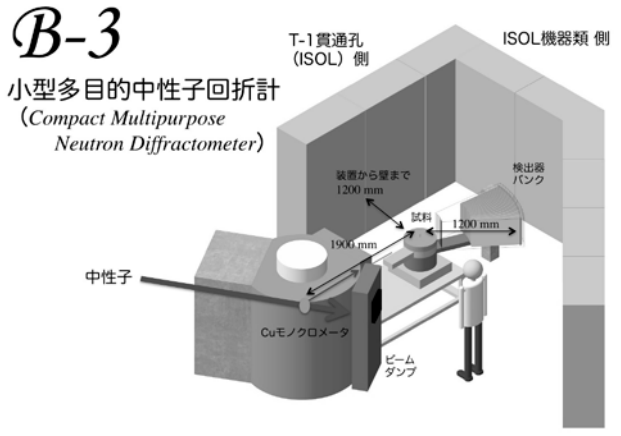



Fig. 1. The schematic perspective view of the compact multipurpose neutron diffractometer on the B–3 beam port of KUR.

Current states for development of the compact multipurpose neutron diffractometer on the B–3 beam port
Yohei Onodera, Kazuhiro Mori*, Hirofumi Yoshino, Setsuo Sato, Haruhiro Hiraka, Kenji Iwase, Takahiro Shiono, Kohei Matsuda
* Corresponding author. E-mail address: kmori@rri.kyoto-u.ac.jp (K. Mori).

# （P14）福島原発事故による日本産フトミミズ属（Genus *Pheretima*）への放射性セシウムの移行と体内動態

（京大院農[1]、東京農大[2]、京大原子炉[3]）○田中草太[1]、足達太郎[2]、藤原慶子[3]、高橋知之[3]、高橋千太郎[1,3]

１．はじめに：東京電力福島第一原子力発電所事故によって、大量の放射性物質が環境中に放出された。福島県は総面積の約 7 割が森林に覆われており、放射性物質の多くは森林生態系に取り込まれた。特に放射性セシウム（Cs）は、生態系の物質循環によって時間経過とともに森林の林床部に蓄積し、長期的に保持される傾向がある。これらの Cs が蓄積した有機物を摂食し、土壌を構成するミミズは、Cs の地中鉛直方向への移動の一因となっていると考えられている[1]。さらに、ミミズなどの腐食性生物は他の生物の重要な餌資源となっており、食物連鎖を通した Cs の移行経路の起源となっている[2]。そのため、ミミズは Cs の長期的な生態系動態を把握するうえで重要な生物である。

また、土壌表層に定住している表層性ミミズは他の生物と比較して、高い線量を長期的に受ける。このため、チェルノブイリ原発事故では、約 30Gy の被ばく線量を受けたミミズを含む土壌生物の生息数や種多様性の低下が報告された[3]。これら放射線の生態系影響を把握するうえでミミズは指標となる生物として、国際放射線防護委員会（ICRP）により標準動物に指定されている[4]。しかしながら、日本で優占的に生息するフトミミズ科フトミミズ属に関しては、ヨーロッパで優占するツリミミズ科と比較して分類を含む基礎的研究が進んでおらず、Cs の動態・影響に関してもデータが不十分である[5]。日本の森林生態系における Cs の長期的な動態を解明し、生態系に及ぼす影響を正確に評価するため、フトミミズ属への Cs の移行状況と体内動態に関して、調査・実験をおこなった。

２. 研究方法:2014 年から 2016 年の 3 ヵ年(時期: 8-9 月)、原発から北西約 40km の落葉広葉樹を主とする山林で、表層性フトミミズ属のミミズと生息地のリター及び土壌（0-5cm）を採集した。Cs の定量は、ゲルマニウム半導体検出器（Ge 検出器）を用いて、ガンマ線スペクトロメトリー法によって行った。また、ミミズの腸を含む内部器官及び筋組織を分離し、イメージングプレート（BAS-IP-MS2025E）に 8 日間密着露光させ、ミミズに蓄積した Cs の体内分布を画像化（ARG: Autoradiography）した。その後、腸、筋組織及びその他の器官に分けて Ge 検出器で Cs の定量を行った。さらに、Cs の排出速度を明らかにするため、採集したミミズを Cs の含まれていない土壌・リターに移し、体内濃度の経時的変化を測定した。

３. 結果と考察 : ARG の結果、Cs はミミズ腸内に高い濃度で存在しており、筋組織への移行は比較的少ないことが示唆された。このことから、腸、筋組織及びその他の器官に分け Cs を定量化した結果、腸内から筋組織への Cs の移行は約 3%であった。また、Cs の排出速度の測定から、摂食によって体内に移行した Cs は急速に排出されることが明らかになった。この結果からミミズに関して、Cs の高濃度な生物濃縮が起こることは考えにくく、生息環境の Cs 濃度の変動に依存して、体内 Cs 濃度が推移してくと予測される。

フィールド調査の結果、2014 年から 2016 年の 3 ヵ年におけるミミズの Cs 濃度の経年減少率は、約 16%であった。このことからミミズを含む腐食性生物群では、体内の Cs が長期的に高濃度に維持されていくと推測される。そのためこれらを摂食する上位栄養段階の生物種への Cs の移行が懸念される。森林生態系における Cs は、時間経過とともに定常状態に近づいていくと考えられるため、長期的な動態を予測するためには、生物の食物連鎖を通した移動・拡散を正確に把握していく必要があると考えられる。

参考文献

[1] 吉田聡 “森林における放射性物質の動態” 村松康行ほか（編） 『放射線と地球環境-生態系への影響を考える』 研成社, (2003) 35-45.
[2] M. Murakami et al., “Biological proliferation of cesium-137 through the detrital food chain in a forest ecosystem in Japan”. Sci. Rep. 4, (2014) 3599.
[3] D.A. KRIVOLUTSKY et al., “Influence of radioactive contamination on fauna in the area of the Chernobyl NPP during first years after the accident (1986-1988)”, Bioindi. Radio. Contami. Nauka, Moscow (1999) 106-122 (in Russian) (Referred from IAEA 2006.).
[4] ICRP. “Environmental Protection - the Concept and Use of Reference Animals and Plants”, Pub. 108. Ann. ICRP 38 (2008) (4-6).
[5] 石塚小太郎 『ミミズの学術的研究-日本産フトミミズ属の形態、生態、分類および研究手法-』 全国農村教育協会, (2015).

---

Transfer and kinetics of radioactive cesium in Japanese Earthworm (Genus *Pheretima*) after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident

Sota Tanaka, Tarô Adati, Keiko Fujiwara, Tomoyuki Takahashi, Sentaro Takahashi
tanaka.sota.57s@st.kyoto-u.ac.jp

# （P15）Zr および Pd の産業利用の現状と環境動態：長寿命核分裂核種の再利用に伴う被ばく線量の評価の観点から

（京大院農[1]、京大原子炉[2]）○岩田佳代子[1]、田中草太[1]、高島直貴[1]、高橋知之[2]、高橋千太郎[1、2]

**１．はじめに**　長寿命核分裂生成物に含まれるレアメタル核種や白金族核種を安定核種に変換し、資源として再利用するための研究プロジェクトが進められている。その場合、回収された金属などに含まれる放射性核種によって生じる放射線被ばく影響（放射線障害）を未然に防止する方策を確立しておく必要がある。本研究は、再利用が想定されているジルコニウム（Zr）およびパラジウム（Pd）についてクリアランスレベルを設定することを最終目標とし、①回収から製造、廃棄にいたる過程（ライフサイクル）、②職業環境ならびに自然環境中での動態、③人への摂取と内部被ばく線量評価、の 3 項目について調査研究を実施した。

**２．調査の概要**　①のライフサイクル調査研究では、Zr と Pd それぞれの産業利用、国内での利用状況、およびリサイクルの現状を、②では、環境中や生態系内での動態に関する先行研究について、③では、各核種の一般環境での摂取量および体内動態と毒性を中心に、調査を行った。

**３．調査結果**　①**Zr：**ジルコン（$ZrSiO_4$）やバデライト（$ZrO_2$）の形態で採取され、ジルコン系やジルコニア系の耐火物および電子材料などの製品に利用される[1]。国内での利用状況は、2005-2014 年の間に年間 12,383-18,302 トン(純分)利用されており、その中でも耐火物製品が平均して全体の 66%を超えている[2]。**Pd：**採取されたパラジウム地金は自動車排ガス浄化用の触媒、歯科用材料、宝飾品などとして利用されている[3,4]。国内では年間平均 94.3 トン（純分）利用されており、代表的な需要は触媒であり、平均して全体の 46%を占める[3]。
②**Zr：**環境中での Zr の挙動に関しては $^{95}Zr$ をトレーサとして使用した研究がある。水田環境において、表層水に添加された $^{95}Zr$ は急速に減少し、1 週間後には初期濃度の 1.83%まで減少した[5]。表層水中の $^{95}Zr$ は急速に稲の根や茎に移行するが、土壌表層に沈着した $^{95}Zr$ は表層から 0-8 cm の深さに滞留し、稲には吸収されにくいことが示された[5]。**Pd：**大気中の Pd を含む白金族元素の濃度は、自動車触媒としての利用が高まる 1990 年代にバックグランドレベルに対して 40-120 倍に急激に増加した[6]。大気中に粉塵として放出された白金族は、様々な経路を経て、生態系に取り込まれる。生物に取り込まれた白金族の濃縮などを調査した研究のひとつに二枚貝を用いた実験がある[7]。Pd は他の白金族に比べ、比較的生物濃縮を起こしやすいという傾向が示された。淡水生甲殻類や植物においても同様の結果が得られている[8, 9]。
③**Zr：**一般の食品・水からの経口摂取量はおよそ 4 mg/日、吸入量は 30.8 μg/日と推定されている[10, 11]。消化管からの吸収率は低く[12]、血清中の生物学的半減期は一次・二次成分がそれぞれ 0.8-3.6 時間・3 日である[13]。一方吸入後の肺での生物学的半減期はそれぞれ約 70・225 日であった[14]。**Pd：**食品・水からの 1 日あたりの経口摂取量はそれぞれ 2 μg 以下・0.03 μg、吸入量は最大 0.0003 μg と推定されている[15]。体内に入った Pd の吸収率は、消化管より気管内の方がより高いことが動物実験から分かっている[16-17]。
Zr・Pd ともに実験数（特に人の細胞および体液を用いた実験）が限られているため、今後は現存するデータを取りまとめ、検証のための実験研究を行う必要がある。

参考文献
[1] 放射線医学総合研究所 自然起源放射性物質（NORM）データベース ジルコニウム鉱石.
[2] (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 鉱物資源マテリアルフロー2010 ジルコニウム（Zr）.
[3] 同上 2007　パラジウム（Pd）
[4] 同上 2015　白金族（PMG）
[5] Shi et al., 2002. Dynamics of $^{95}Zr$ in the rice/ water/ soil system. *Applied Radiation and Isotopes*. 56, 753-740.
[6] Moldovan, 2007. Origin and fate of platinum group elements in the environment. *Anal. Bioanal. Chem*. 388, 537-540.
[7] Zimmerman et al., 2002. Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (Dreissena polymorpha) in water containing road dust. *Environ. Toxicol. Chem*. 12, 2713-2818.
[8] Moldovan et al., 2001. Bioaccumulation of Palladium, Platinum and Rhodium from urban particulates and sediments by the fresh water isopod *Asellus Aquatics. Water Research*. 35, 17, 4175-4183.
[9] Schafer et al. 1998. Uptake of traffic-related heaby metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Sci. Total Environ.* 215, 56-67.
[10] Schroeder et al., 1966. Abnormal tracemetals in man: Zirconium. *J. Chron. Dis*. 19, 573-586.
[11] 米持ら,2016. 希土類元素（レアアース）に着目した中国大都市と首都圏の PM2.5 の元素成分と発生源の特徴. 大気環境学会誌. 51(1), 33-43.
[12] International Commission on Radiological Protection, 1975. Report of the Task Group on Reference Man. Oxford: Pergamon Press; ICRP Publication 23.
[13] Veronese, et al. 2003. A re-evaluation of the biokinetics of zirconium in humans. *Appl. Radiat. Isot.*58, 431-439.
[14] Health Council of the Netherlands: Committee on Updating of Occupational Exposure Limits, 2002. Zirconium and zirconium compounds; Health-based Reassessnebt of Administrative Occupational Exposure Limits. 2000/15OSH/059.
[15] Kielhorn et al. 2002. Palladium-A review of exposure and effects to human health. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 205, 417-432.
[16] Moore, W. et al. 1974. Biological fate of 103Pd in rats following different routes of exposure. *Environmental Research*, 8: 234-240.
[17] Moore, W. et al. 1975. Preliminary studies on the toxicity and metabolism of palladium and platinum. *Environmental Health Perspectives,* 10: 63-71.

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する 革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）の一環として実施したものです。

---

Industrial use and environmental behavior of Zr and Pd: from the point of view of evaluating radiation dose in the reuse of long-lived fission nuclides

Kayoko Iwata, Sota Tanaka, Naoki Takashima, Tomoyuki Takahashi and Sentaro Takahashi
iwata.kayoko.86x@st.kyoto-u.ac.jp

# (P16) γ線照射還元法を用いた多元系金属ナノ微粒子の合成

(阪府大院工、阪府大現シス [1]、東北大金研[2]、京大原子炉 [3]) ○戸田晋太郎、田中元彬、東海旭宏、仲西穂高、谷真海、興津健二 [1]、水越克彰 [2]、岩瀬彰宏、阪本雅昭 [3]、徐虬 [3]、堀史説

１．はじめに：金属ナノ微粒子(nano-particles、以下 NPs)は量子サイズ効果によりバルク状態とは異なる物性を示し、その特性を生かした様々な応用が検討され、研究されている。NPs は一般的に、イオンを有機溶媒中で還元させることにより得られる。そのため、より還元電位の小さい金属(貴金属)元素の方が NPs の合成が安定的である傾向にある。比較的に還元電位の大きい金属(卑金属)元素の 1 つである Ni およびその合金は触媒等の様々な用途で用いられており、ナノ微粒子化は非常に有用であると考えられるが、その例はまだ少ない。近年の報告によると、Ni 合金 NPs は高い触媒活性を示す[1][2]が、その構造や安定化のメカニズムには未解明な部分も多い。そこで我々は、水溶液中でのγ線照射還元法による、Ni を含む多元系金属ナノ微粒子の合成を試みた。また、金属イオンの組成比やラジカル補足剤としてのアスコルビン酸の影響も調べた。

２．実験：Au イオンと Ni イオンを含む水溶液に界面活性剤 Polyvinylpyrrolidone(PVP)とラジカル補足剤アスコルビン酸をそれぞれ 0.1mM と 1mM になるように添加し、Ar ガスで脱気を行った。水溶液量は 20mL とし、PET 製の容器に密閉した。そして京大原子炉γ線照射施設において、線量率 12kGy/h で 20kGy の照射を行った。それぞれの試料において UV-vis 吸光度測定、粉末 X 線回折測定(Powder X-ray diffraction、以下 PXRD)、透過型電子顕微鏡(Transmitting electron microscope、以下 TEM)による観察等を行い、分析した。

３．結果：図 1 は照射前の溶液におけるイオン濃度の組成が Au:Ni=1:2.5(mM)の NPs の TEM 観察画像である。溶液にアスコルビン酸が含まれる図 1-a の NPs の粒径は数 nm 程度なのに対し、溶液にアスコルビン酸を含まない図 1-b の NPs の粒径は 50-100nm 程度と非常に大きくなった。UV-vis 吸光度スペクトルからは Au NPs に特有のプラズモン吸収のみが観測されたが、ピーク位置がややシフトしているものもあり、粒径の違いや電子状態の違いが原因であると考えられる。また、PXRD の結果、Au の結晶構造由来と思われる FCC のピークに加えて、さらに格子の大きな FCC のピークが観測された(図 2)。これは過去に報告されている純 Ni もしくは $Au_{0.5}Ni_{0.5}$ 合金のバルク結晶とも異なっている。従って、ナノ粒子化することによって特異な結晶構造が発現した可能性が考えられる。

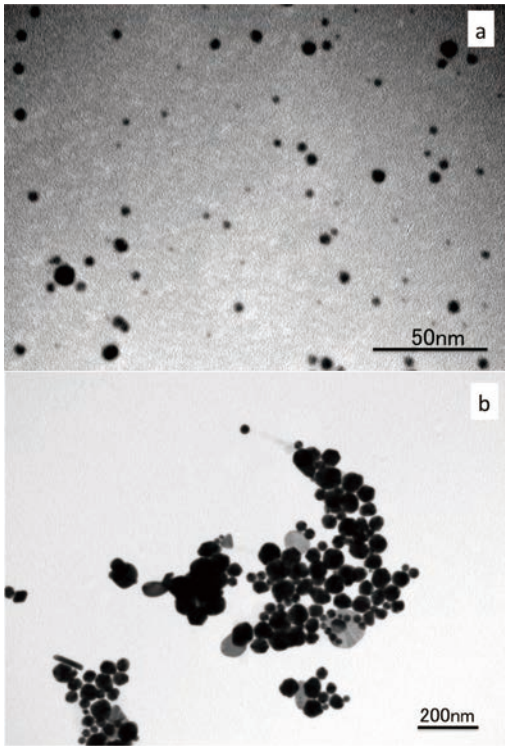



Fig. 1. TEM images of Au-Ni NPs that the ratio of ion concentrations in the solution is Au:Ni=1:2.5 (a: The solution includes ascorbic acid, b: The solution don't includes ascorbic acid)

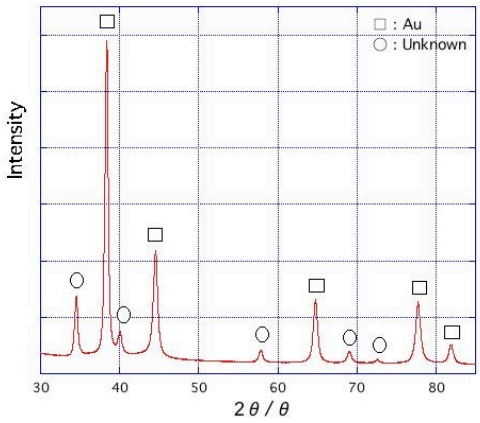



Fig. 2. PXRD patterns of Au-Ni NPs that the ratio of ion concentrations in the solution is Au:Ni=1:2.5 (The solution don't includes ascorbic acid)

参考文献
[1] Chunhua Cui *et al*. Nature Mater., **12** (2013) 765-771
[2] Xiaofeng Wang, *et al*. Int. J. Hydrogen Energy, **39** (2014) 905-916

Synthesis of multicomponent metal nano-particles by ! -ray irradiation reduction method

Shintaro Toda, Motoaki Tanaka, Akihiro Toukai, Hodaka Nakanishi, Masaumi Tani, Kenji Kozu, Katuaki Mizukoshi, Akihiro Iwase, Masaaki Sakamoto, Xu Qiu, Huminobu Hori
s-toda@mtr.osakafu-u.ac.jp

# （P17）電子線照射 FeAl 金属間化合物中の空孔による水素捕獲

（大阪府大工、京大原子炉[1]、鹿児島大工[2]、九大応力研[3]、原子力機構[4]）○上野陽平、岩瀬彰宏、徐虬[1]、佐藤紘一[2]、大澤一人[3]、河裾厚男[4]、前川雅樹[4]、斎藤勇一[4]、堀史説

１．はじめに：金属間化合物は特有の原子比と規則構造を持つ化合物合金であり、高温での高強度や高耐食性といった特有の性質を示すため数多くの研究が行われている。その中で FeAl 金属間化合物は水素を導入することで硬さが増加するなど[1]、水素との相互作用を持つことが知られている。そのため、本合金では水素貯蔵に関しての可能性も有している。特に B2 型の FeAl 金属間化合物中では第一原理計算により空孔中の水素が特異な状態で安定化し、構造欠陥の種類によってもそれらは異なるという結果も得られている。そのため、水素化物形成ではなく空孔型欠陥との相互作用についての知見が重要であるが、空孔と水素との相互作用に関する実験はあまり行われていない。そこで、本研究では純粋に空孔を導入できる電子線照射を行った試料に対して、電解チャージによる水素の導入を行うことで、照射による空孔が水素の状態に与える影響を比較した。

２．実験：アーク溶解法により作成したFe48at.%Al を切り出した後、熱処理を行い試料を得た。また、京都大学原子炉実験所LINACにて9 MeVでの電子線照射を行った。電子線照射前後それぞれの試料に対して、電解チャージによる水素の導入を行った。それらの試料に対して、X線回折、低速陽電子によるドップラー広がり測定、昇温脱離分析(TDS)を行った。

３．結果：図１ に低速陽電子によるドップラー広がり測定のＳパラメータの変化を示す。25-30 keV の陽電子による表面から 1000-1700 nm の領域の測定では電子線照射試料は未照射試料よりも大きな S パラメータを示しており、照射による空孔の増加を反映している。一方、5-15 keV の陽電子による 500 nm 以下の領域の測定では低い S パラメータを示した。これは水素イオン照射試料において報告されているように[2]、試料中の空孔に水素がトラップされ、電子密度が増加したことを示していると考えられる。また、照射後の試料の方が未照射の試料よりも小さいＳパラメータを示しているので、電子線照射によって導入された欠陥は元々試料中に存在する空孔よりも水素との相互作用が強いと考えられる。15-25 keV の陽電子による 500-1000 nm の領域の測定では表面から遠ざかるにつれて、S パラメータが増加している。これは表面から離れることで水素濃度が減少したことに由来すると考えられる。また、途中で照射試料と未照射試料でのＳパラメータの大小が逆転している。これは水素の影響が少なくなることで照射欠陥による本来のＳパラメータの増加が現れたと考えられる。図 2 に示す TDS 測定の結果からもトラップされた水素の放出を示す温度域でのピークが高温側にシフトしていることから照射による欠陥の方が水素との相互作用が強いと考えられる。

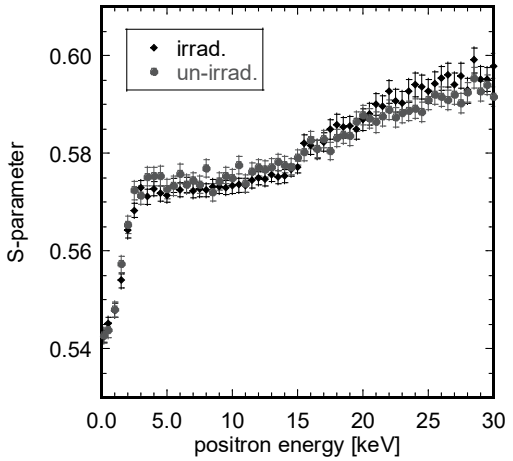



Fig. 1. S parameter as a function of the incident positron energy for FeAl intermetallic alloy.

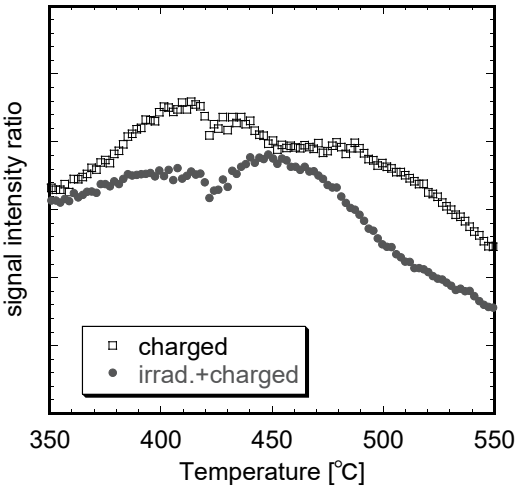



Fig. 2. Hydrogen desorption curve of samples after cathodic charged.

参考文献

[1] K. Stepien et al., Scripta Materialia, 59, 999-1001 (2008)

[2] S. Komagata et al., Physics Procedia, 35, 75 – 79 (2012)

---

Hydrogen trapping by vacancy in FeAl intermetallics irradiated by electron

Yohei Ueno, Akihiro Iwase, Qiu Xu, Koichi Sato, Kazuhito Ohsawa, Atsuo Kawasuso, Masaki Maekawa, Yuichi Saitoh and Fuminobu Hori

sv110010@edu.osakafu-u.ac.jp

# （P18）放射能汚染検査装置の開発

（京大原子炉）○奥村良、山田辰矢

## １．はじめに

近年、放射線取扱施設や装置の老朽化に伴い、改修、補修による大量の廃棄物が発生しており、今後も継続して発生することが予想される。しかしながら、構造が複雑な機器や放射化の可能性があるものは内部の汚染検査が難く、適切な判断が難しいため放射性廃棄物として取り扱っているのが現状であり、その作業と処分に莫大な費用を投資している。そこで、比較的大きな物でも内部まで簡便に評価できるような汚染検査装置を作ることで少しでもコストの削減に繋がると考え、自動で汚染の分布を測定、評価できる装置の開発を行った。

## ２． 装置の概要

小型の実験装置（50 L ドラム缶サイズ程度）が入る大きさで、放射線検出器と測定対象物を移動、回転させることにより、汚染のマッピングが可能なγ線放出核種汚染検査装置。

*特徴*

① 大型の CsI シンチレーターで検出効率が高く、エネルギースペクトルもとれるのでスペクトルを解析することで核種の判別ができる。

②検出器を XY 平面で移動、測定対象物を回転させることで自己遮蔽の少ない状態で効率的な測定が可能で、測定器の位置情報から汚染のマッピングが可能である。

③サーベイメーターやスミヤ検査の表面汚染だけでなく、長期間測定することで内部の汚染（放射化）がわかる。

## ３．装置の作成

25 mm のアルミフレームを骨格として横軸に稼働距離 200 mm、縦軸に稼働距離 500 mm のアクチュエーター、縦軸の稼働部分に CsI 検出器を取り付けた。検出器の視野角を小さくし、汚染位置を特定しやすくするために検出器の側面には厚さ 0.5mm の鉛テープを 20 回巻き、合計 10mm の鉛でコリメートするようにした。測定対象物を置く台はロータリーアクチュエーターを取り付け 360° 回転させることができる。アクチュエーター、CsI 検出器との通信は LabVIEW を用いて行った。

Fig. 1　装置の外観

## ４．測定、解析

測定、解析についても LabVIEW で行った。まずは試料の無い状態でバックグラウンド測定を行う。その後に試料を同条件で測定し、各点のバックグラウンドを差し引いたカウントレートと位置情報から強度分布図を描くことができる。汚染核種が判明している場合は各点の波高スペクトルから ROI をとることで強度分布をより鮮明にすることができる。

Fig. 2 に塩化カリウム 25.1g($^{40}$K 約 400 Bq)を検出器から約 10 cm の距離に置いて測定を行った結果を示す。高さ方向 1~500 mm の範囲を 5 分割、回転方向 0~360° を 8 分割、1 点当たり 1 時間の測定を行った。カウントレートで強度を表した方は全体がぼんやりとして線源の場所が特定できないのに対して、スペクトル解析で $^{40}$K の 1461 KeV のピークに ROI をかけた方は左上に線源があることが容易に特定できる。

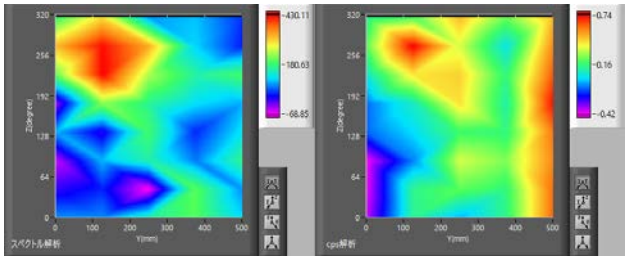


Fig. 2　$^{40}$K-400 Bq 距離 5 cm での強度分布図
左：スペクトル解析、右：カウントレート解析

## ５． まとめ

先の例で示した $^{40}$K は 1 本のγ線しか放出せず、放出率 10.8%と低いため 2 インチの GM 管で表面サーベイしても汚染を検知できないレベルである。今回開発した装置では 10cm 離した状態でも検知できることが確認できた。これは装置の特徴である長時間自動測定とスペクトル解析が行えるということが要因である。実際の汚染は表面だけでなく内部の汚染も考えられ、自己遮蔽の影響も考慮する必要がある。最終的にはある程度のモデルケースを想定して放射能を定量できるようにしたいと考えている。

---

The development of radioactive contamination inspection machine
Ryo Okumura and Tatsuya Yamada
rokumura@rri.kyoto-u.ac.jp

# (P19) 溶液エアロゾルへの核分裂生成物の付着挙動における溶質の影響

（京大院工、京大原子炉[1]） ○西澤佑介、高宮幸一[1]、関本俊[1]、沖雄一[1]、大槻勤[1]

1. はじめに：福島第一原子力発電所の事故により原子炉内の核分裂生成物などの放射性物質が環境中に大量に放出された。中でも放射性エアロゾルとして、大気中に放出された物質は広範囲に拡散した。これらの放射性物質の環境中での移行を推測するためには、運び手となったエアロゾルの粒径や物理的、化学的特性などに関する知見が必要である。我々は、原子炉内で生成したと考えられる放射性エアロゾルのうち溶液状のエアロゾルに着目し、その生成機構を解明することによって、放出された放射性エアロゾルの性状を推測することができるのではないかと考えた。

これまでの研究において、溶液エアロゾルへ核分裂生成物が付着することによる放射性エアロゾルの生成過程において、幾何学的な衝突による生成過程に加えて溶液エアロゾルの成分の違いが影響する過程が存在することが明らかになった[1]。そこで本研究では、溶液エアロゾルに含まれる溶質の種類や濃度が放射性エアロゾルの生成過程に与える影響を定量的に検討することを目的として実験を行った。

2. 実験：溶液エアロゾルの発生にはアトマイザー（TSI 社 3076）を用いた。溶質には塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化セシウムの 4 種類を用いた。発生させたエアロゾルは DMA (Differential Mobility Analyzer)によって分級することにより単分散エアロゾルとし、自発核分裂核種である $^{252}$Cf 線源(1 MBq)を設置したチェンバー内に導入した。チェンバー内では $^{252}$Cf から放出される核分裂生成物(FP)が溶液エアロゾル粒子に付着し、放射性エアロゾルを生成する。生成した放射性エアロゾルをポリカーボネート製フィルター(東洋濾紙社製、孔径 : 0.2 μm)にて 30 分間捕集し、Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。また、$^{252}$Cf 線源の直上にグリスを塗布したセルロースろ紙を設置し、$^{252}$Cf 線源から放出されるすべての 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 $^{104}$Tc ($T_{1/2}$ 18.3 min)の計数率の比をもとに、$^{104}$Tc が溶液エアロゾルに付着した割合(付着率)を算出した。また、分級されたエアロゾル粒子の全表面積を見積もるために、分級前の溶液エアゾロルの各粒径における個数濃度を SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer; TSI 社 3936)を用いて測定した。

3. 結果：濃度が 0.1 wt%と 0.4 wt%の塩化ナトリウム水溶液から生成する溶液エアロゾルを用いて実験を行った際の、エアロゾル粒子の全表面積と FP のエアロゾル粒子への付着率の相関を Fig. 1 に示す。エアロゾル粒子の全表面積の領域が異なるため直接の比較はできないが、溶液の濃度を変化させることにより付着率が異なる傾向が見られた。つまり、$^{104}$Tc の溶液エアロゾルへの付着挙動には、溶液濃度依存性があることが示唆された。

発表においては、異なる種類の溶質間での比較も行い、放射性エアロゾルの生成過程における溶質の影響について考察を行う。

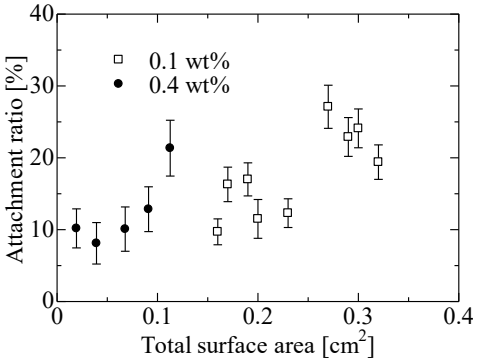



Fig 1. Attachment ratio of ($^{104}$Tc) to sodium chloride solution aerosol as a function of the total surface area of the aerosol particles.

参考文献

[1] K. Takamiya et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 307 (2016) 2227-2230.

Effect of solute on attachment behavior of fission products to solution aerosol

Yusuke Nishizawa, Koichi Takamiya, Shun Sekimoto, Yuichi Oki, Tsutomu Ohtsuki
nishizawa.yusuke.77u@st.kyoto-u.ac.jp

# (P20) ヒト血清中の D-アミノ酸含有ペプチドの探索及び同定

（京大原子炉）○Ha Seongmin、藤井 紀子

**[緒論]** 通常、生命体を構成するアミノ酸は L 型であるが、近年、加齢に応じて、D 型のアミノ酸残基がタンパク質中に蓄積することが明らかとなった。特に、アスパラギン酸(L-α-Asp)残基の異性体(L-β-, D-α-, D-β-Asp)が、白内障やアルツハイマー病など、様々な加齢性疾患の原因タンパク質中で見つかっている。また近年、分析化学技術の進歩によりアミノ酸１残基ごとの修飾を分析できるようになり、タンパク質中のアミノ酸残基は酸化、脱アミド化、異性化など、様々な修飾を受けていることが明らかになってきた。一方、血清中には様々な蛋白質及びペプチドが存在し、その中でも特に低分子量の蛋白質及びペプチドを各種疾患の診断に利用するための研究が進められている。それらペプチド中では異性化しているペプチドが存在することが期待されるので、本実験ではヒト血液中のD-アミノ酸含有ペプチドの探索及びその同定を行った。

［方法］ 実験の概要を図１に示す。ヒト血清にエタノール沈降法をすることで、タンパク質を除去し、ペプチドのみの分析を行った。ペプチドは逆相クロマトグラフィー(RP-HPLC)で分離し、更に加水分解した。得られたアミノ酸を誘導体化し RP-HPLC でアミノ酸の光学異性体分析を行い、それぞれの D/L 比を求めた。また、液体クロマトグラフー質量分析装置(LC-MS)で Asp 異性体を含むペプチドを検出し、その MS/MS 情報からペプチドの同定を行った。

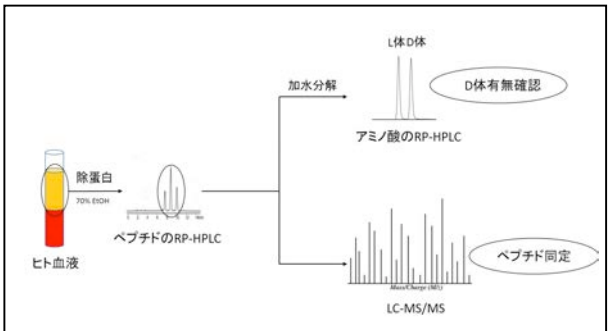



図１．実験の概要

［結果］ ヒト血清中に D-Asp や D-Glu を含有するペプチドが複数存在することが確認された。その結果の一部を図２に示す。LC-MS/MS を用いて同定した結果、ras GTPase-activating protein SynGAP や Complement C1q subcomponent subunit B の部分ペプチドであることが確認された。これらのペプチドはタンパク質中で異性化したものが代謝の過程でペプチドとして生じたか、血液の中で長く滞留することで一部のペプチドの中の Asp 残基が異性化したのかのどちらかと考えられる。また分析した全ての血清から同じ配列のペプチドが検出され、一部のヒト血清にしか異性化が観察されなかったので、生理的意義を持つ可能性があると考えられる。

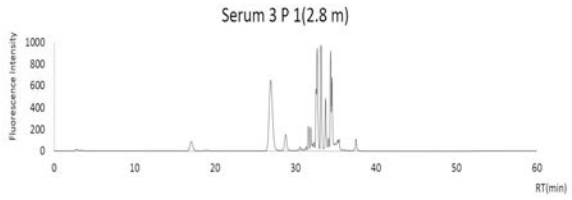



図 2. D-Glu 含有ペプチドの D/L 分析結果

Identification of D-amino acid-containing peptides in human serum

Ha Seongmin, Noriko Fujii
ha.seongmin.47n@st.kyoto-u.ac.jp

# (P21) 酸化マグネシウムと含有トリチウム水の水酸化物化反応によるトリチウム分離の可能性

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

１．はじめに：水素の同位体であるトリチウムは放射性元素であり、自然界にはほとんど存在しない同位体であったが、人類の核利用により増加し始めた。特に、日本では福島原子力発電所の事故以来トリチウムを水から分離することが急務になっている。しかしながら、トリチウムは水素とほぼ同じ性質を持つため、容易に分離することは困難である。Koyanaka & Miyatake [1]はマンガン酸リチウムを用いて水中からトリチウムの除去を行い、吸着剤接触後 20 分で最大約 30%除去した。接触時間が長くなると除去率は 5%前後になった。この吸着剤からトリチウムは容易に脱着でき、脱着後は吸着剤として再利用できると言っている。

我々は酸化物が水と反応する時、トリチウム水と軽水で反応速度の違いにより、トリチウム除去が可能と考えた。酸化マグネシウムは室温で水蒸気と反応し、水酸化マグネシウムに変化する。また、水に酸化マグネシウムを加えると、容易に水酸化物になることが知られている。水酸化マグネシウムの分解温度は約 300℃である。重水素で合成した水酸化マグネシウムの分解温度は高温 XRD などの測定から約 330℃である。トリチウムにより水酸化マグネシウムを合成した場合、分解温度はさらに高温になると予想される。そのため、酸化マグネシウムはトリチウムを捕獲する良い材料と考えた。また、300℃付近で水酸化マグネシウムの処理を行うことにより、軽水が脱水し、トリチウムのみの水酸化マグネシウム(MgOT□、□は空席)の合成も可能と考えた。本報告では、酸化マグネシウムとトリチウムを含む軽水との反応を行い、水中からトリチウムの減少を接触時間による変化を調べたので報告する[2]。

２．実験：酸化マグネシウムは市販品を用いた。室温で水と反応させるため、軽質を購入した。トリチウム水を含んだ水（以降、水と称す。）は原子炉実験所にて用意された。酸化マグネシウム 1g を蓋付の試料ビンに入れ、10cm$^{-3}$ の水を加え、蓋を閉じ、静置、または撹拌した。反応時間は 60 分～1440 分であった。反応後の懸濁液は遠心分離処理した上澄み液、または直接 0.45 または 0.2 μm のフィルターを通し、固体を除き発光剤を加え、濃度を 1/20 に希釈した。1/20 に希釈した初期溶液と純水、反応後の処理液を液体シンチレーションカウンターにより分析した。処理液と初期溶液の放射能の差から酸化マグネシウム 1 g が除去したトリチウムの割合(%)を求めた。トリチウムの初期濃度は約 2.01MBq/dm$^{-3}$ であった。

３．結果：図１ にトリチウムの除去率と反応時間による変化を示す。反応時間が長くなるに従って徐々に除去率が増加し、300 分間程度の保持でトリチウムは 2～5%初期濃度から除去された。さらに反応時間を長くしても除去率の変化はほとんどない。また、実験の結果が分散していることが分かる。幾つかの測定結果は除去率が 0%になる場合があった。原因として、酸化マグネシウムと反応するトリチウムの量が多くないため、上澄み液中のトリチウムの濃度と初期濃度の差が小さいことにより、操作の僅な違いなどから、両者の差が大きくなったり、小さくなったりすることが原因ではないかと考えている。今後、酸化物と水の量の割合を変えて確認の実験を行う必要がある。

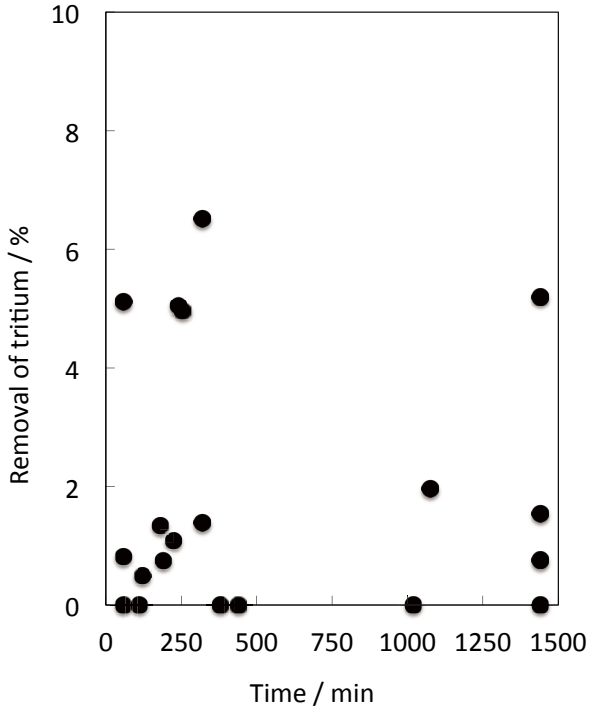



Fig.1 Removal of tritium from water to the contact time with magnesia.

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

Possible removal of tritium from the water by hydrated reaction of magnesia with water including tritium
Hideo Hashizume, Akihiro Uehara, Satoshi Fukutani, Kazuko Fujii, Toshihiro Ando
HASHIZUME.Hideo@nims.go.jp

# （P22）ロッドバンドル内気液二相流用界面積濃度輸送モデル

（京大原子炉、上海理工大[1]）○沈秀中、鄧保慶[1]

１．はじめに：気液二相流の高効率的な熱エネルギー輸送能力の活用が軽水型原子炉(LWR)の効率化、安全性と経済競合性の向上及び事故発生・拡大リスクの低減の観点から重要である。界面積濃度(IAC)は気液二相流単位体積あたりの気液界面積で、その変化・輸送モデルは、気液二相流の挙動・特性予測で決定的な役割を果たす。本研究では、LWR ロッドバンドル内気液二相流の挙動・特性予測に必要となる IAC 輸送モデルの開発と検証を実施した。

２. IAC 輸送モデルの構築：本モデルの構築構想は、気液二相流の気泡をその抵抗により変形球状小気泡（一群）とスラグ型大気泡（二群）に分類し、一群気泡のボイド率(<$\alpha_1$>)と IAC(<$a_{i1}$>)及び二群気泡の IAC(<$a_{i2}$>)のそれぞれのモデルを作成・検証するものである。本研究では、先ず既存垂直管内気液二相流二群気泡のボイド率実験データを収集・分析し、その二群気泡のボイド率比(<$\alpha_2$>/<$\alpha_1$>)の代表データ（Fu & Ishii, 2002）を図 1 に示す。その特徴に基つき、実験データを S 状変化関数で近似し、以下の一群気泡のボイド率モデルを得た。

$$\langle\alpha_1\rangle=\frac{\langle\alpha\rangle e^{-125\,\mathrm{Re}_f^{-0.148}\left(D_H^+\right)^{-0.461}\langle\alpha\rangle^{-0.913}\left(\langle\alpha\rangle-1.40\,\mathrm{Re}_f^{-0.0498}\left(D_H^+\right)^{-0.144}\langle\alpha\rangle^{0.506}\right)}}{1+e^{-125\,\mathrm{Re}_f^{-0.148}\left(D_H^+\right)^{-0.461}\langle\alpha\rangle^{-0.913}\left(\langle\alpha\rangle-1.40\,\mathrm{Re}_f^{-0.0498}\left(D_H^+\right)^{-0.144}\langle\alpha\rangle^{0.506}\right)}} \tag{1}$$

ここで、<$\alpha$>、$Re_f$ と $D^+_H$ はそれぞれ全て気泡のボイド率、液相レイノルズ数と無次元配管径である。

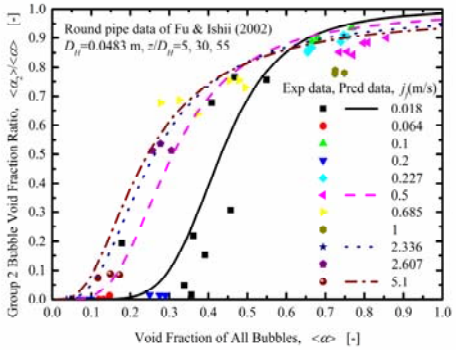



Fig. 1. Void fraction ratio of group 1 bubbles to all bubbles in the experiment of Fu & Ishii (2002).

一群気泡の IAC 輸送モデル作成のため、Ishii & Zuber (1979)と Tomiyama ら(1995)の変形球状小気泡（一群気泡の代表）の抵抗を比較し、その体積平均径を得た。更に、Fu & Ishii (2002)など研究者らの実験データを利用し、その代表気泡の体積平均径を修正した上で、次の一群気泡の IAC 輸送モデルを構築した。

$$\langle a_{i1}\rangle=4.83\langle\alpha_1\rangle D_H^{0.285}Lo^{-0.7150}\mathrm{Re}_f^{0.130}\mathrm{Re}_g^{-0.0754} \tag{2}$$

ここで、$Lo$、$Re_g$ と $D_H$ はそれぞれラプラス長さ、気相レイノルズ数と配管径である。二群気泡の IAC 輸送モデル構築において、二群の代表スラグ気泡の体積を分析し、坂口ら(2001)のスラグ気泡の長さなどモデルと Fu & Ishii (2002)など研究者らの実験データを利用し、次のモデルを作成した。

$$\langle a_{i2}\rangle=3.41\langle\alpha_2\rangle D_H^{0.533}Lo^{-1.200}\mathrm{Re}_f^{-0.311}\mathrm{Re}_g^{0.263}\left[0.0154-1.21D_H+D_H\left(\frac{\langle j_g\rangle}{\langle j\rangle}\right)^{1.70}\times\left(\frac{\langle j_f\rangle}{\langle j\rangle}\right)^{-0.408}\left(\frac{\langle j\rangle}{\sqrt{gD_H}}\right)^{0.582}\left(\frac{\rho_f D_H\langle j\rangle}{\mu_f}\right)^{0.149}\left(\frac{\rho_f D_H\langle j\rangle^2}{\sigma}\right)^{-0.207}\left(\frac{\mu_g}{\mu_f}\right)^{0.291}\left(\frac{\rho_g}{\rho_f}\right)^{-0.831}\right]^{-0.333} \tag{3}$$

ここで、<$j$>、<$j_f$>と<$j_g$>は二相の局所平均流速で、$g$、$\mu_f$ と $\mu_g$ はそれぞれ重力、液相と気相の粘性である。以上の二群気泡 IAC 輸送モデルに対して、Fu & Ishii (2002)の円管と Yang ら(2012)のロッドバンドル内実験データで検証した（図 2）。図 2 からこの新しい二群気泡 IAC 輸送モデルが円管からロッドバンドル流路までの気液二相流に適用できることが分かった。

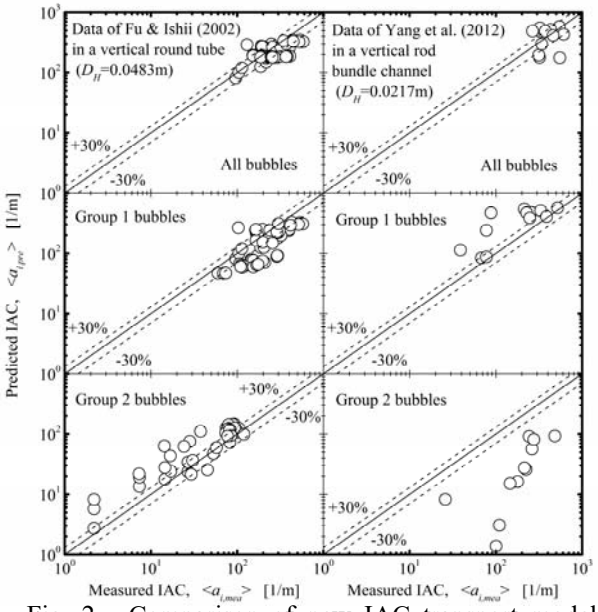



Fig. 2. Comparison of new IAC transport model predictions with the experimental data.

３．結果：本研究では、ロッドバンドル内気液二相流に適用できる IAC 輸送モデルを開発・検証した。

参考文献

[1] X. Fu and M. Ishii, Nucl. Eng. Des. **219** (2002), 169-190.
[2] M. Ishii and N. Zuber, AIChE Journal **25** (1979), 843-855.
[3] A. Tomiyama *et al.*, Trans. JSME, Ser. B **61** (1995), 2357-2364.
[4] 坂口忠司ほか，混相流，**15** (2001), 288-295.
[5] X. Yang, *et al.*, Int. J. Heat. Fluid Flow **34** (2012), 85-97.

Interfacial area concentration transport model for gas-liquid two-phase flows in rod bundle channels

Xiuzhong Shen, Baoqing Deng
xzshen@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P23） 蛋白質の水和構造解明に向けた D/H コントラスト法の利用

（京大原子炉、量研機構 [1]）○茶竹俊行、藤原悟[1]

１．はじめに：中性子結晶解析は水素原子の観察に優れた実験法である。中性子線の水素原子に対する散乱長($b_H$)は-3.74 fm であり、蛋白質に含まれる他の元素と同程度の散乱長($b_C$: 6.65 fm, $b_N$: 9.36 fm, $b_O$:5.81 fm)である。また、散乱長が負であることは、散乱波の位相が反転することを示しており、フーリエ変換で得られる中性子核密度図において、他の原子と違って、負の密度を示す。

さらに、中性子線の場合には、同位体間で散乱長が変化する。水重水素の散乱長($b_D$)は 6.67 fm であり、$b_H$ と符号が違っている。この差を利用した実験法が D/H コントラスト法である。この手法は、中性子小角散乱法では最も重要な手法であり、軽水素で調整したサンプルと重水素のそれとの差は、原子毎に最大 10.41 fm ($b_D$-$b_H$)となる。

我々は D/H コントラスト法を蛋白質中性子結晶解析に適用して、水素原子の検知能をと飛躍的に向上させる手法を開発した[1]。これは、四半世紀前に 1 件だけ報告された、Kossiakoff らの D/H コントラスト法を改良して、簡便かつ汎用性高い解析アルゴリズムを採用している。

今回は、蛋白質表面の水和水の解析を試みた。水和水は、重水($D_2O$)と軽水($H_2O$)の間で大きな D/H コントラストが存在している。これを利用して、水和水の分布について調査した。

２．実験： ウシ膵臓由来リボヌクレアーゼ A (RNase A)を、Berisio らが報告した界面拡散法[3]により結晶化した。$H_2O$ 溶媒中で作成した結晶($H_2O$ 結晶)と $H_2O$ 結晶を三ヶ月の $D_2O$ 蒸気置換により重水置換した結晶($D_2O$ 結晶) [4]を中性子実験に用いた。回折データは実験原子炉 JRR-3 の BIX-3 回折計(JAEA,東海村)[5]で収集した(分解能は 1.8Å、収率は 72.1%($D_2O$ 結晶)、72.5%($H_2O$ 結晶))。$D_2O$ 結晶、$H_2O$ 結晶のデータを用いて、実空間 D/H コントラスト法により、重水素/軽水素原子(H→D 原子への交換起こった原子)の同定を行い、最終構造を得た($R$ = 19.7%, $R_{free}$ = 22.1)[1]。

結晶中の任意の位置($x$,$y$,$z$)における、蛋白質表面からの距離 dist($x$,$y$,$z$)と密度 ρ ($x$,$y$,$z$)を図 1 に示す方法で、計算した。計算用のプログラムは Python3 で記述した。計算速度の改善のために一部 GFortran を使用している。なお、中性子密度マップは nCNS[6]で計算し、検証等に CCP4[7]を使用している。

この計算を $D_2O$ 結晶の中性子密度マップ、$H_2O$ 結晶の中性子密度マップ、D/H コントラストマップについて行った。

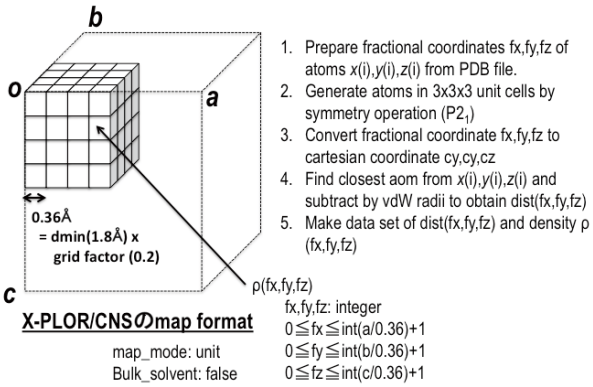



Fig. 1. Protocol of calculation of distance (dist) and density ( ρ ) at any position ($x$,$y$,$z$)

３．結果：図 2 に D/H コントラスト密度を蛋白質の van der Waals 表面から距離でプロットしたグラフを示す。D/H コントラストマップの計算には蛋白質のみを用いているため、水分子部分の D/H コントラストのみが表れている。1.6 Å 付近に極大があるピークが表れており、これは第一水和層と呼ばれる水分子に対応している。現在、より詳細な解析を勧めている。

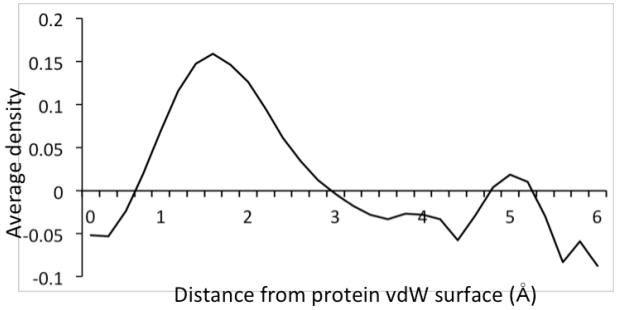



Fig. 2. Density of D/H contrast map. The horizontal axis represents distance from protein surface.

参考文献

[1] T. Chatake & S. Fujiwara, *Acta Cryst.* **D72** (2016) 59–70.
[2] A.A. Kossiakoff *et al.*, *Proteins* **12** (1992) 223–236.
[3] R. Berisio *et al.*, *Acta Cryst.* **D58** (2002) 441–450.
[4] T. Chatake, S. Fujiwara, Y. Morimoto, *KURRI Progress Report* **2009**, (2010) 164.
[5] I. Tanaka *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 34–40.
[6] P.D. Adams, *et al.*, *Acta Cryst.* **D65** (2009) 567–573.
[7] M. D. Winn, *et al. Acta Cryst.* **D67** (2011) 235–242.

D/H contrast method in neutron protein crystallography toward revealing hydration structures of macromolecules

Toshiyuki Chatake, Satoru Fujiwara
chatake@rri.kyoto-u.ac.jp

# (P24) 納豆菌由来 MK-7 の構造特性および納豆菌のガンマ線耐性の研究

（千科大薬、京大原子炉 [1]、原子力機構 [2]、倉敷芸科学大生命 [3]）○柳澤泰任、髙根光紗、足立達美、茶竹俊行 [1]、齊藤剛 [1]、井上倫太郎 [1]、杉山正明 [1]、松尾龍人 [2]、藤原悟 [2]、大杉忠則 [3]、須見洋行 [3]

１．はじめに： 納豆菌は日本古来の発酵食品である納豆の生産に使用される日本人にとって最も身近な菌である。この菌は、枯草菌の類縁種とも考えられているが、多くの生理活性物質を産生することが特徴である。本研究では、「納豆菌の放射性耐性」と「納豆菌が生産する水溶性ビタミン K2(MK-7)」について京大炉を利用して生物物理学実験を行った。

「納豆菌の放射性耐性」納豆菌を始めとする枯草菌類は、特殊な育成過程を有している。菌体が培地中で飽和すると、芽胞と呼ばれる特殊な細胞構造に変化し、芽胞は植物の種子と似た性質をもち、長期間における高い耐久性を有する。化学耐性については、次亜塩素酸などを用いた滅菌実験の結果が豊富であるが、ガンマ線滅菌については、「通常状態」と「芽胞状態」を区別した実験結果は乏しい。特に、納豆菌は一般的な枯草菌と違い、ジピコリン酸やポリグルタミン酸などを生産することからその耐性機構に興味が持たれる。我々は、京大炉ガンマ棟での納豆菌に対するガンマ線照射の実験系を作成して実験を開始している

「納豆菌が生産する水溶性ビタミン $K_2$ (MK-7)」骨形成に関わるビタミン $K_2$ は単体では脂溶性だが、納豆菌は水溶性のビタミン $K_2$ を産生する。先行研究により、MK-7 は分子量約 10 万の高次複合体であることが判明している。しかしながら、その特性、特に構造情報は殆ど報告されていない。京大炉に設置された動的光散乱装置を使用して、物理化学的特性を測定した。

２．実験：

「納豆菌の放射性耐性」

まず、納豆菌の単一コロニーを取り出すために、千葉科学大学でプレートの作成を行った。使用した菌種は Bacillus subtilis natto Miyagino strain (BSNM)で種菌を 2 日プレカルチャーした後、PBS(-)で希釈して、寒天培地(日本薬局方標準寒天培地)にプレーティングした。1 日後に、図 1 に示すようにコロニーが観測された。プレートを京大炉に運び、コロニーから再度、プレカルチャーとプレーティングを行い、確認を行った。

「納豆菌が生産する水溶性ビタミン $K_2$(MK-7)」

千葉科学大で、培地の膜濃縮液（分子量５万）を用いて、陰イオン交換クロマトグラフィーを(DEAE)3 回行い、MK-7 の単離を行った。京大炉で、最終精製のゲル濾過クロマトグラフィー(Sephacryl S-300)を行い、速やか(12 時間後)に動的光散乱(DLS)測定を行った。また、アッセイは、Bradford 法、BCA 法による蛋白質定量および HPLC による Vitamin K2 活性の測定を行った。

３．結果：

「納豆菌の放射性耐性」

図 1 にプレーティングの結果を示す。左は、種菌からのプレーティング、右は京大炉での確認実験の結果を示す。確認実験においてコロニーが大き過ぎたのは、希釈を LB 液体培地でおこなったためと思われる。この結果から、放射耐性の実験で用いられるコロニーフォーメーションに必要な、BSNM のプレーティングと単一コロニー化に成功したと結論できる。現在、BSNM の成長曲線の作成を行い、照射実験を大腸菌と放射線照射と同様に行う予定である。

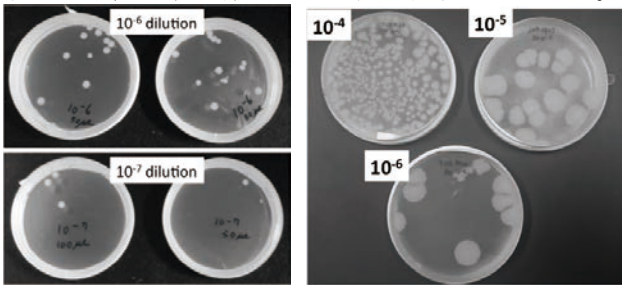



Fig.1 Result of colonization of BNSM (left) and reproductive experiment at RII (right).

「納豆菌が生産する水溶性ビタミン $K_2$(MK-7)」

図 2 に DLS により得られた MK-7 の散乱光強度粒度分布を示す。4 つあるピークのうち、MK-7 に対応するピークは 2 番目および 3 番目である。2 番目のピークは MK-7 単体の大きさを示しており、粒径 27 Å である。一方、3 番目のピークは粒径 478Å であり MK-7 の凝集体であると考えられる。このことから、精製された MK-7 は短時間(12 時間)で、DLS で観測可能な、凝集を起こすことが判明した。

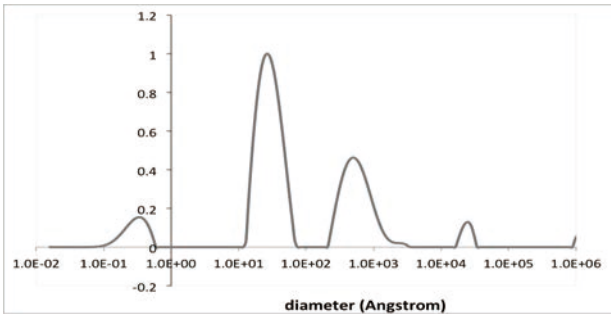



Fig.2 Particle size distribution of the purified MK-7 in dynamic light scattering experiment.

---

Structural Properties of MK-7 and gamma-ray resistance of *Bacillus subtilis natto*

Yasuhide Yanagisawa, Arisa Takane, Tatsumi Adachi, Toshiyuki Chatake, Takeshi Saito, Rintaro Inoue, Masaaki Sugiyama, Tatsuo Matsuo, Satoru Fujiwara, Tadanori Ohsugi, Hiroyuki Sumi
yyanagisawa@cis.ac.jp

# (P25) ナノ組織化した鉄鋼材料表面に形成する潤滑油膜観察に向けて

（京大原子炉 、豊技大 [1]）○足立望、日野正裕、大場洋次郎、戸髙義一[1]

## 1. 緒言

機械部品摺動部におけるエネルギー損失の低減には，摩擦係数 $\mu$ の制御が重要である．μ の制御は，一般に潤滑油基油に対して添加剤を加える事により行われる．我々は，巨大ひずみ加工法により鋼材表面をナノ組織化する事で，添加剤を加える事無く，$\mu$ の制御が可能である実験結果を得た．[1] ここで，ナノ組織が有する高密度格子欠陥と潤滑油分子間の高い相互作用に起因すると予測したが，この予想を裏付けるデータは得られていない．本研究では，$\mu$ に大きな影響を与える因子である表面粗さを極力低減できるイオンビームスパッタ法（IBS）によりナノ組織金属膜を作製し，試料極表面の固体／固体，固体／液体界面の評価が可能な反射率法によりナノ組織材料表面に形成する潤滑油膜観察を試みた．

## 2. 実験方法

供試材は純度 99.99%の純 Fe をターゲットに用い，Si およびガラス基板上に Fe 薄膜の成膜を行った．ここで，Fe 膜の膜厚を変化させることにより，粒径（格子欠陥割合）が制御可能である．膜厚 $t$ の制御は，成膜時間により制御し，6, 60 nm の Fe 膜を作製した．反射率測定は Cu-Kα X 線を用いて行い，作製した Fe 膜の膜厚評価，また，潤滑油を塗布した状態で測定することで油膜の評価を行った．

## 3. 結果・考察

**Fig.1** は IBS により作製した純 Fe 薄膜（6 および 60 nm）の X 線反射率測定結果である．図中の赤線は 2 層モデルでフィッティングした結果を示しており，比較的良く実験結果を再現していることが分かる．モデル計算から，IBS によりバルクに近い密度の Fe 膜が製作できていることが分かる．また，両試料に厚さ 2 nm 程度の酸化膜の形成も示唆された．上述の Fe 膜に対して，Ester 油を塗布し，反射率パターンの変化を調査した．その結果，油を塗布後に反射率が減少し，反射率の振動が消失する現象が観察され，油を拭き取った後には塗布前とパターンが一致した（**Fig.2**）．この現象は 60 nm 膜より 6 nm 膜に顕著に観察されており，結晶粒微細化（格子欠陥量増大）がこの現象に影響していると推察される．これは，油膜が観察されたことを示唆する結果であるが，油表面のマクロな形態の変化に起因している可能性も残されており，今後の検証が必要である．

## 謝辞

本研究の一部は，日本鉄鋼協会 第 24 回鉄鋼研究振興助成，ならびに科学技術振興機構(JST)産学共創基礎基盤研究プログラムの支援を受けて行われたものであり，ここに深甚なる謝意を表する．

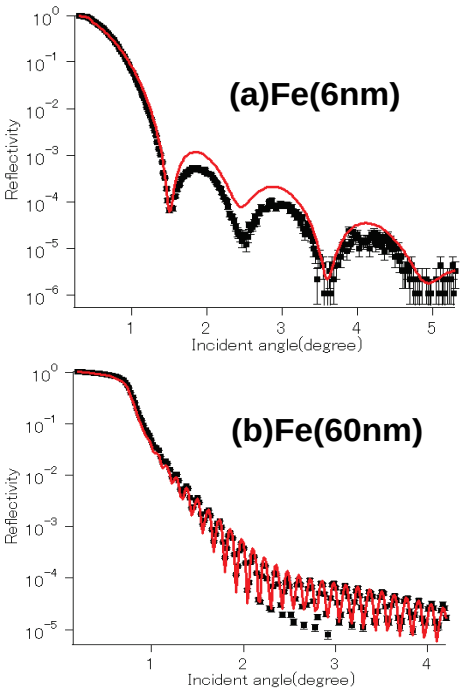



Fig.1 X-ray reflectivity of pure Fe film. Objectived film thicknesses are (a) 6 nm and (b) 60 nm, respectively. Red solid line is a result of profile fitting using bi-layer model.

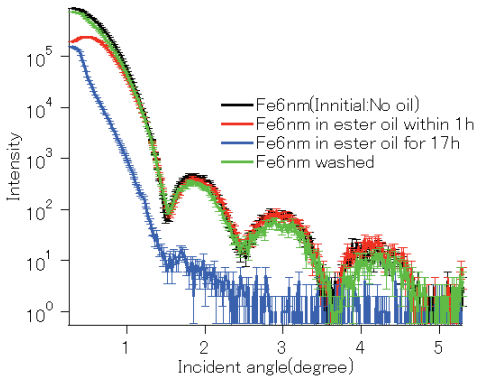



Fig.2 X-ray reflectivity of 6 nm Fe film before and after soaked in Ester oil. X-ray reflectivity of soaked sample after washing oil with ethanol is also shown. Note that same sample was used throughout the experiment.

参考文献

[1] Y. Todaka, K. Toda, M. Horii, M. Umemoto: Tetsu-To-Hagane, 101(2015) 530.

---

Toward observation of lubricant film formed on nano-structured steel

Nozomu Adachi, Masahiro Hino, Yojiro Oba, Yoshikazu Todaka
n-adachi@rri.kyoto-u.ac.jp

# (P26)J-PARC MLF BL06 における TOF-MIEZE 型スピンエコー分光法についての研究

（京大原子炉，KEK 物構研 [1]）○小田達郎，日野正裕，川端祐司，遠藤仁 [1]，山田悟史 [1]，瀬戸秀紀 [1]

**１．はじめに**：中性子スピンエコー法は，中性子スピン固有状態間の位相差を利用して，試料での非弾性散乱による中性子のわずかな速度変化を標識する中性子散乱分光法である．茨城県東海村にある Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (Material and Life Science Experimental Facility; MLF) の有するビームラインの一つ BL06 には中性子共鳴スピンエコー分光器群 ”VIN ROSE” が整備中である．

通常スピンエコー分光器においては，非弾性散乱が起こらない場合，スピン操作を経た後にすべての波長に対して入射ビームの偏極度が再現されるように装置全体が調整される必要がある．共鳴スピンエコー法の一種である Modulation of Intensity by Zero Effort (MIEZE) 法 [1] では，この条件は MIEZE 条件と呼ばれ，構成要素の位置関係に厳しい制約が課せられる．しかし，パルス中性子を用いた飛行時間 (TOF) 法と組み合わせた MIEZE 法 (TOF-MIEZE) は，配置が MIEZE 条件からずれた場合でもシグナルのコントラストはほとんど減少せず，ずれの影響は実効振動数のシフトに現れるという特徴を持っている．この TOF-MIEZE シグナルの特徴を実証するため，我々は中性子ビームのパルス幅を考慮した TOF-MIEZE 法の定式化を行い [2]，J-PARC MLF BL06 において実験を行った．

**２．実験結果**：図 1 に共鳴スピンフリッパーの配置を π/2 (200 kHz)—π/2 (400 kHz) として MIEZE 条件で得られた実効振動数 200 kHz の TOF-MIEZE シグナルを示す．図 1 (a) は周期 12.5Hz の TOF フレーム全体での表示．(b), (c), (d) はいくつかの TOF 範囲 (50μs) を拡大した図である．配置が MIEZE 条件からずれた場合における TOF-MIEZE シグナルの特徴を調べるために，検出器の位置を意図的に MIEZE 条件から 160 mm 下流側にずらした．この場合でも MIEZE の振動は観測され，シグナルをフーリエ変換すると図 2 (a) の実線で示されるパワースペクトルが得られた．MIEZE 条件 (on-MIEZE) の 200 kHz（点線）からシフトした 198.5 kHz の位置に明瞭なピークが観測された．さらに異なる検出器の変位に対して実効振動数のシフトをプロットしたものが図 2 (b) である．図 2 (b) の回帰直線の傾きは，変位に対する実効振動数シフトの変化率を表しており，定式化から予想される変化率とよい一致を示した．

**３．まとめ**：ショートパルスビームを用いた TOF-MIEZE 法の特徴を実証した．この特徴は装置調整において便利なだけでなく，準弾性散乱測定のデータ解析においても利用できると期待される．

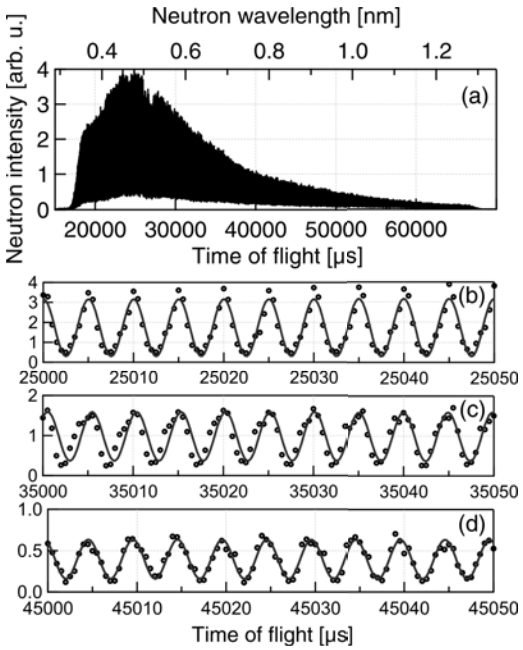



Fig. 1. (a) TOF-MIEZE spin echo signal with a frequency of 200 kHz observed at BL06. Enlarged views in typical TOF ranges: (b) 25—25.05 ms, (c) 35—35.05 ms, (d) 45—45.05 ms.

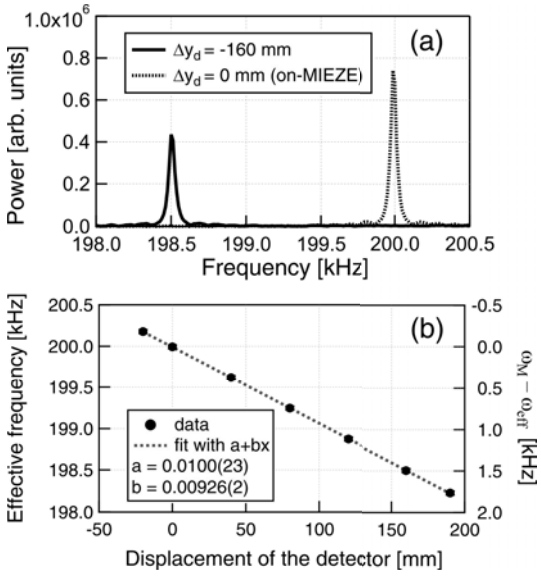



Fig. 2 (a) Power spectra obtained by Fourier transformation of TOF-MIEZE signals at on/off-MIEZE condition. (b) Observed frequency shifts for various displacements of the detector position.

参考文献

[1] R. Gähler *et al.*, Physica B **180**&**181** (1992) 899-902.
[2] T. Oda *et al.*, Rev. Sci. Instrm. **87** (2016) 1051.

Experimental study on TOF-MIEZE type neutron spin echo spectroscopy at BL06 at J-PARC/MLF
Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Yuji Kawabata, Hitoshi Endo, Norifumi L. Yamada and Hideki Seto

t_oda@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P27）α 壊変反跳核 $^{229m}$Th を捕集した試料からの真空紫外光測定

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

１．はじめに： 質量数 229 の Th には 7.8 ± 0.5 eV という非常に低い励起エネルギーを持つ核異性体 $^{229m}$Th が存在し、この値は光では波長が約 160 nm の真空紫外光に相当する[1]。$^{229m}$Th は主に内部転換または γ 線遷移によって壊変すると考えられるが、励起エネルギーが化学結合と同程度の大きさであるために壊変経路そのものが化学状態によって変化するという非常に興味深い現象が予測されている。この現象は実際に内部転換電子測定による観測によって示唆されており[2]、更に $^{229m}$Th からの光子（γ 線）を検出することにより、化学状態による核壊変の変化をより直接的に観測することができる。過去に行われた光子測定では、$MgF_2$ 中に $^{229m}$Th を捕集した試料から半減期約 6 - 12 h の減衰する光子放出成分を観測しており、その光子が $^{229m}$Th の γ 線遷移によるものであると報告している[3]。しかし、この光子の由来として娘核種の壊変によって発生したチェレンコフ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 の脱励起過程の化学状態依存性を観測し、$^{229m}$Th の壊変過程を解明することを目的としている。今回は、反跳核捕集装置[4]と $^{233}$U の電着試料を用いて $^{229m}$Th を $MgF_2$ 中や金属表面に捕集した試料を調製し、光子測定を行ったので、その結果について報告する。

２．実験： 親核種 $^{233}$U の α 壊変に伴い反跳核として飛びだす $^{229m}$Th を反跳核捕集装置によって捕集した。まず $^{233}$U（不純物として $^{232}$U を 0.7 ppm 含む）電着試料（φ30, $^{233}$U: 17.8 ± 0.3 μg/cm$^2$）を反跳核捕集装置内に設置し、捕集台側に $MgF_2$ を置き、真空条件下で $^{229m}$Th を捕集した。また、$^{232}$U の娘核種である $^{228}$Th の沈殿試料（φ18, 約 300 Bq）を $^{233}$U 電着試料の代わりに置くことで $^{224}$Ra 等の $^{233}$U 中に不純物として含まれている $^{232}$U 系列核種のみを $MgF_2$ 中に捕集した試料についても調製した。

次に、反跳核捕集装置中に 1 atm のガスを導入し、ガス中で $^{229m}$Th の捕集を行った。このとき $^{229m}$Th の捕集には銅板を用いた。導入したガスは不活性ガス（$N_2$ または He）のみの場合と不活性ガスで濃フッ化水素酸をバブリングし、HF ガスを導入して化学反応を起こしつつ $^{229m}$Th を捕集した場合について行った。光子測定は約 10°C に冷却した光電子増倍管を用いて 4-10 eV の範囲について行った。

３．結果： $MgF_2$ 中に $^{229m}$Th を捕集した試料の光子測定結果を Fig.1 に示す。先行研究[3]と同様に光子放出の減衰が観測されたが、これは主に 2 成分の半減期成分（半減期約 40 min と約 10 h）を含むことが分かった。また、$^{228}$Th 沈殿を用いて調製した試料からも減衰する光子放出が観測されたが、半減期は 1 成分であり、$^{232}$U 系列核種である $^{212}$Pb の半減期 10.64 h によく一致した。また、γ 線スペクトルの測定結果からも $^{212}$Pb の減衰する様子が観測された。これらの測定結果と $^{233, 232}$U 系列核種の $MgF_2$ 中での原子数の変化についての計算結果から、$^{229m}$Th 試料に対して観測された 2 つの減衰成分を $^{233}$U 系列の $^{213}$Bi (45.59 min) と $^{232}$U 系列の $^{212}$Pb（10.64 h）の半減期を用いてフィッティングを行った(Fig.1 の実線)。フィッティング曲線は測定結果と良い一致を示したことから、$MgF_2$ 中に $^{29m}$Th を捕集した試料から観測された光子は $^{229m}$Th 由来ではなく、$^{233}$U と $^{232}$U の娘核種の壊変（チェレンコフ光）によって発生したものであると考えられる。

ガス中で $^{229m}$Th を捕集した試料からは減衰する微弱な光子成分が得られた。これらの減衰成分も $MgF_2$ 中に捕集した試料と同様に $^{213}$Bi や $^{212}$Pb の半減期に一致した。発表では更に条件を変更して測定を行った結果についても合わせて報告する。

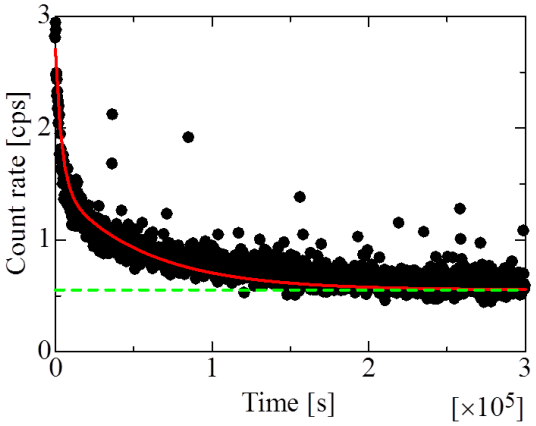



Fig. 1. $MgF_2$ 中に $^{229m}$Th を捕集した試料の光子測定結果　（実線：フィッティング曲線　破線：バックグラウンド）

参考文献

[1] B. R. Beck *et al.*, LLNL-PROC-415170 (2009).
[2] L. von der Wense *et al.*, Nature **533** (2016) 47-51.
[3] X. Zhao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 160801.
[4] Y. Shigekawa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87** (2016) 053508.

---

Search for the ultraviolet photon emitted from the $^{229m}$Th samples collected as alpha-decay recoil products of $^{233}$U

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

# （P28）福島で採取した放射性セシウムを含む微粒子の組成分析

（京大工、京大原子炉 [1]）○西山雄大、高宮幸一 [1]、関本俊 [1]、沖雄一 [1]、大槻勤 [1]

１．はじめに：東京電力福島第一原子力発電所の事故により、大量の放射性物質が環境中へと放出された。大気中へ放出された放射性物質は、ほとんとが可溶性のエアロゾルの状態であったと当初は推定されていた。しかし、大気モニタリングに使用された捕集フィルターの放射能分布をイメージングプレートで測定した際に、点状に局在した放射能が観測され、それらの一部には水に対して不溶性であるものが存在することが報告された。また、 SEM を用いてこれらの放射性物質を観測することで、事故により大気中に放出された放射性物質には、微粒子の状態で放出されたものも存在することがわかっている[1]。その化学状態については、 Spring-8 などにおいて行われた元素分析の結果から、事故を起こした原子炉の燃料や周辺の材料物質からなるガラス状の物質であることが判明した[2]。微粒子が形成された際の炉心の状況によって、その成分状態が異なることも示唆されているため、多数の微粒子の組成分析を行い、その系統性を調査することで、事故発生時の炉心で微粒子が形成された過程を知る手がかりとなることが期待されている。そのためには、より広い範囲で多くの試料を採集し、分析を行う必要がある。

本研究では事故を起こした福島第一原子力発電所の近辺において土壌試料などを採集し、放射性微粒子を弁別して性状分析を行い、微粒子を構成する元素組成や放射性同位元素の組成を測定することを目的として実験を行った。

２．実験：2016 年 6 ～7 月にかけて、福島第一原子力発電所の周辺で環境試料を採集した。試料の種類は、除染が実施されていない表層土壌や、雨樋の排出口や雨水枡に集積した土砂などである。まず、これらの試料から放射性の微粒子を採取するために、イメージングプレート（IP）を用いて放射能の局在が見られる部分を逐次的に弁別した。SEM による形状観察を行う前に、カーボンシールを貼付したピンスタブ上に捕捉した微粒子を、プラスチック袋に封入した水酸化カリウムと共にイメージングプレートにて測定し、存在位置の確認を行った。図 1 に放射線微粒子を捕捉したピンスタブを 30 分間 IP （BAS IP 2025）に曝露して得られた放射能分布を示す。中心付近の放射能強度の弱い円状の部分にピンスタブがあり、その周囲の放射能強度がやや高い部分はカリウム 40 によって曝露された部分である。中心のやや左側の黒点が放射性微粒子によるものと考えられる。また、Ge 半導体検出器による γ 線の測定結果から、試料中の放射能の主成分がセシウム 134 および 137 であることがわかったため、この試料が原子炉事故によって放出された物質であることを確認した。

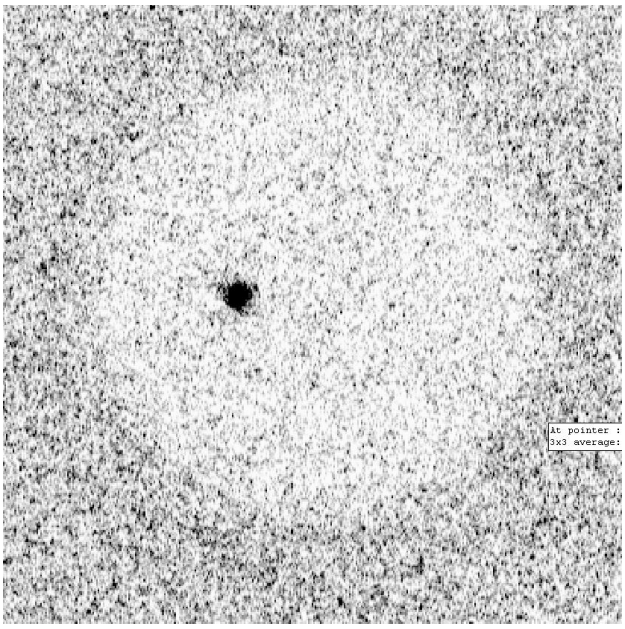



Fig. 1. IP image of a selected radioactive sample mounted on a SEM pin stub.

発表では、SEM および EDX を用いた微粒子の外観観察と元素組成分析の結果、および γ 線スペクトロメトリによって求めた微粒子に含まれる放射性同位元素の組成分析の結果、さらにセシウムについては表面電離型質量分析装置を用いた質量分布の分析結果について報告する予定である。それらの結果を踏まえた上で、微粒子が生成された炉内環境について考察を行う。

参考文献

[1] K. Adachi *et al.*, *Sci. Rep.* **3** (2013) 2554.
[2] Y. Abe *et al.*, *Anal. Chem.* **86** (2014) 8521-8525

Composition analysis of radioactive cesium-bearing microparticles collected in Fukushima

Yudai Nishiyama, Koichi Takamiya, Shun Sekimoto, Yuichi Oki, Tsutomu Ohtsuki
nishiyama.yudai.66u@st.kyoto-u.ac.jp

# （P29）NC 制御加工装置による回転楕円体中性子ミラーの製作 II

（京大原子炉、理研[1]、東京電大[2]）○吉永尚生、日野 正裕、金山 雅哉、細畠 拓也[1]、山形 豊[1]、郭 江[1]、森田 晋也[2]、武田 晋[1]、古坂 道弘[1]、川端 祐司

国内外において中性子集光ミラー開発は盛んであるが、非球面はもとより円筒面でも大きく異なる 2 つの曲率を持つトロイダルミラーのような形状はほとんど実現できていない。我々は JST 光・量子融合連携研究開発プログラムの支援を受けて、2014 年 2 月に中性子光学素子治具製作用 NC 制御加工装置(Mazak 製の立形マシニングセンタ 530CLH)を導入した。本発表では中性子集光ミラーのための金属基板製作の現状について述べる。

１．はじめに：中性子集光ミラーは、粗加工、ニッケルリンメッキ、超精密加工、研磨、洗浄、多層膜コーティングを経て中性子光学素子として完成する。集光ミラーの製作は精密な加工と形状評価が必須であり、研磨までの各工程で形状評価が行われ修正加工により精度を確保する。本装置の導入は一連の工程の中で主に最初の粗加工とその計測評価を担う。

２．中性子集光ミラーの製作について：加工するミラー面は長軸半径 1.25m、短軸半径 65.4mm の回転楕円体の一部である（Fig. 1.）。

中心部より長さ左右に 45cm(全長 90cm)、約 60° の幅を持つ。材料には板材生産時に残留する熱応力を除去したと謳う 52S アルミニウム（アルハイス III）を使用し、板材の固定には真空チャックを使用する等、精密形状加工が出来るように配慮した。さらに材料表面の劣化や形状の経時変化を避けるために板材の表面、裏面を切削してしばらく静置したのち仕上げ加工する等、様々な加工を施した。

ミラーは３つのミラーセグメントから構成される。後工程の超精密切削にはヤトイと呼ばれる部品も必要となるため、粗加工の工程で併せて製作する。ヤトイはミラーセグメント毎に 1 セット必要となるため、途中でミラーセグメントの一部およびヤトイを

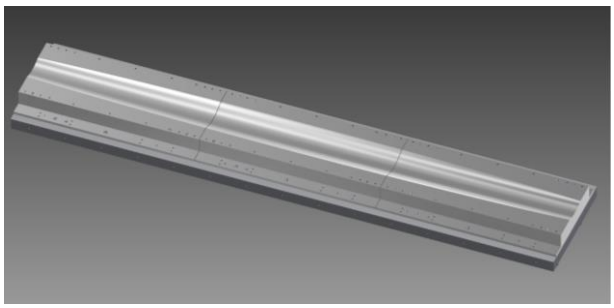


Fig. 1.　光学素子の製作図面。ミラー面は回転楕円体（長軸；1250㎜、短軸；65.4㎜）

脱着しながら切削加工を進め、粗加工として充分な 0.01㎜程度の精度での加工に成功した。通常粗加工の仕上げは直径 5㎜ のボールエンドミル（R2.5）で仕上げるが、後工程となる超精密加工で使用する単結晶ダイヤモンドバイト（newD バイト）による切削にも挑戦した。以下はその結果を述べる。

３．結果：ボールエンドミルによる仕上げ切削はミラーセグメント、およびヤトイを脱着しても後工程で問題となる形状誤差は見られなかった。続けて newD バイトで切削したところ、先に加工したミラーセグメントと後から取付けて加工したヤトイとで目視で確認できるほどの段差が生じていた。主軸への newD バイトの固定はシェーパリング加工（オーリング取付け溝の加工など）用のホルダーを使用した。主軸の軸心から切削工具の軸心をダイヤル調整によって連続的にオフセット固定できる構造になっているが、長時間の偏った加工により取付精度に問題が発生したものと考えた。この結果をうけて工具の固定方法の変更を検討している（Fig. 2.）。

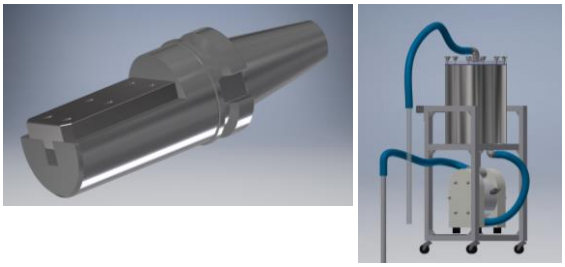


Fig. 2.開発中の工具ホルダー（左）、および切り粉除去装置（右）

また、切削液には切削工具と被切削物間の冷却と潤滑剤として常時かけ流しのクーラント（エマルジョン型）を使用しているが、長時間の加工により潤滑剤としての性能が劣化してくる。原因はマシニングセンタ内部を循環するうちにクーラントタンク壁への付着による減少や、切り粉への吸着による減少などが考えられる。このうち、濃度の減少については定期的な原液の補給によって対策できるが、劣化したクーラント液を頻繁に交換するのは手間となるため劣化の原因となる切り粉の除去を効率的に行える切り粉除去装置を開発している（Fig.2.）。

３．まとめ：回転楕円体の曲面を有する金属基板の粗加工を実施した。粗加工といってもその精度は高く、また集光ミラー開発工程においても充分な精度を達成できた。さらに超精密加工に準ずる高精度加工を目指したが、工具ホルダーの精度向上、および切削液の管理について改善すべき点が見つかった。本発表では加工の現状と改善策、今後の展開について述べる。

---

Development of 2 dimensional curved surface of neutron optical device by NC machine II

Hisao Yoshinaga, Masahiro Hino, Masaya Kanayama, Takuya Hosobata, Yutaka Yamagata, Kou Kaku, Shinya Morita, Shin Takeda, Mitihiro Kosaka, Yuuji Kawabata
yosinaga@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P30）サンゴ由来レクチン４糖複合体の結晶構造

（京大原子炉、北里大海洋生命 [1]、北大院水産科学 [2]、東工大院物質理工 [3]、横浜薬大 [4]、京大院理 [5]）
○喜田昭子、神保充 [1]、酒井隆一 [2]、森本幸生、武内良太 [3]、田中浩士 [3]、高橋孝志 [4]、三木邦夫 [5]

１．はじめに：サンゴは，共生する褐虫藻の光合成産物を栄養源として生息している．軟サンゴ *Sinularia lochmodes* から共生する褐虫藻を分離培養すると，褐虫藻は「遊泳細胞」から「栄養細胞」と呼ばれる全く異なった形態へと変化する日周を繰り返して増殖する. サンゴ内では褐虫藻は「栄養細胞」の状態で生育する．「遊泳細胞」に *S. lochmodes* が産出するガラクトース結合レクチン，SLL-2 を作用させると，細胞は「栄養細胞」へと誘導され，日周を示さずに増殖する．また，免疫組織化学的な観察より，褐虫藻の表面に SLL-2 が付着していることが明らかになった．これらのことから，SLL-2 は，サンゴ内で褐虫藻を「栄養細胞」へと誘導することで共生を維持する化学因子であると考えられる[1-3]. フォルスマン抗原５糖糖鎖(GalNAc! 1 - 3GalNAcβ1 - 3Gal! 1 - 4Galβ1 - 4Glc - ceramide)が SLL-2 に結合することと，褐虫藻表面に存在するフォルスマン抗原様の糖鎖が存在することが明らかになったことより, SLL-2 と褐虫藻表面のフォルスマン抗原様糖鎖が相互作用して褐虫藻の形態変化を引き起こすと考えられる[4].

我々は，SLL-2 の糖鎖認識機構を明らかにし，その作用機構について情報を得るために，SLL-2 と糖鎖の複合体の結晶化と構造解析を進めており，これまでに，SLL-2，および SLL-2 と *N*-アセチルガラクトサミン(GalNAc)複合体の結晶構造を明らかにした[5]. SLL-2 はアミノ酸残基数 94 の単量体３個が疑似３回軸で関係づけられる３量体を作り，さらに３量体が疑似２回軸で関係づけられた亜鈴状の６量体を形成する．単量体毎に１箇所，N-結合型糖鎖（N-sugar）の結合部位がある．SLL-2 と GalNAc との複合体の結晶構造では, GalNAc 結合部位は２つの単量体の境界に存在した（図１左）．また，単糖程度の大きさをもった, 不明な電子密度が分子末端部分に存在した. 我々は，フォルスマン抗原の SLL-2 への結合様式を知るために両者の複合体の結晶化を行い，フォルスマン抗原４糖糖鎖((GalNAc! 1 - 3GalNAcβ1 - 3Gal! 1 - 4Galβ1 - ceramide)以下，FSM4）と SLL-2 との複合体の結晶構造を決定した.

２．実験：SLL-2 と，蒸留水に溶解した FSM4 を共存させ，４℃で一晩静置した後，ポリエチレングリコールを主たる沈殿剤として結晶化を行い，板状結晶を得た．Photon Factory で，シンクロトロン放射光を用いた回折実験を行い，3.4 Å 分解能の反射強度データを得た．結晶の空間郡は $P2_12_12_1$ で，格子定数は $a$= 96.5 Å, $b$= 99.9 Å, $c$=274.0 Å であった. SLL-2 の６量体構造をモデルとした分子置換法で解を得た．現在，構造の精密化を進めており，3.4Å 分解能の反射に対する結晶学的 R 値は 23.4%である.

３．結果 : SLL-2-FSM4 複合体結晶の非対称単位内には６量体分子が２個含まれる．合計１２箇所ある糖鎖結合部位のうち，結晶内隣接分子による立体障害のない９箇所において，SLL-2-GalNAc 複合体での GalNAc 結合部位を基点とし, 分子表面に沿って伸長して第３糖で分子中心方向に向きを変える FSM4 の結合様式が観測された（図１右）． FSM4 の第４糖の位置が, SLL-2-GalNAc 複合体における分子末端部の不明な電子密度位置に近接していた．この結果から, フォルスマン抗原５糖糖鎖は, その４糖は FSM4 と同じように，第５糖は SLL-2 の末端部の電子密度部位に伸びて結合すると考えられる.

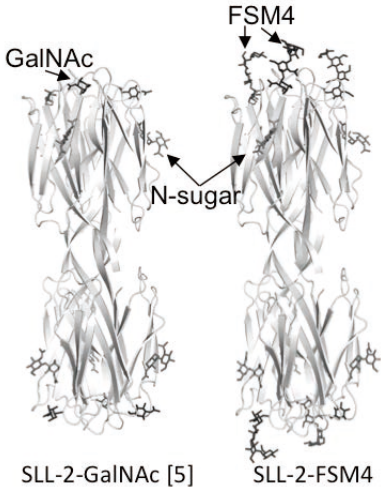



Fig.1. Crystal structures of complexes between SLL-2 and saccharides.

参考文献

[1] M. Jimbo, *et al*., Comp. Biochem. Physiol. B, Biochem. Mol. Biol. **125** (2000) 227–236.
[2] K. Koike, *et al*., Biol. Bull. **207** (2004) 80–86.
[3] M. Jimbo, *et al*., Biochem. Biophys. Res. Commun. **330** (2005) 157-162.
[4] M. Jimbo, *et al*., J. Exp. Mar. Biol. Ecol. **439** (2013) 129–135.
[5] A. Kita, *et al*., Glycobiology **25** (2015) 1016-1023.

---

Crystal structure of the complex between lectin from octocoral and tetrasaccharides

Akiko Kita, Mitsuru Jimbo, Ryuichi Sakai, Yukio Morimoto, Ryota Takeuchi, Hiroshi Tanaka, Takashi Takahashi and Kunio Miki

kita@rri.kyoto-u.ac.jp

# （P31）Th 水酸化物固相の溶解度積に及ぼす温度影響の解釈

（京大院工、京大原子炉[1]）○西川将吾、小林大志、佐々木隆之、上原章寛[1]

1. 緒言：高レベル放射性廃棄物の地層処分では、地熱やガラス固化体の発熱の影響により、処分後およそ 1000 年近くにわたって緩衝材内外の温度が 60°C 以上になると想定される[1]。4 価アクチノイド水酸化物の溶解度は処分環境の温度条件に左右され、例えば、溶液温度を 90°C に上昇させると溶解度が低下するとともに、溶解度制限固相であるアモルファス状水酸化物の状態が変化することが報告されている[2]。しかし、このような温度による固相状態と溶解度の変化を定量的に関連付けることは、これまで殆どなされていないのが現状である。本研究では、4 価アクチノイドであるトリウム(Th)の水酸化物に着目し、25°C、40°C 及び 60°C 熟成時の見かけの溶解度ならびに固相粒径を pHc 2~10 において測定し、Th 水酸化物の溶解度積の温度依存性を解釈することを試みた。

2. 実験：硝酸トリウム試薬($Th(NO_3)_4・5H_2O$)を超純水に溶解し、NaOH 水溶液を加えることでアモルファス水酸化物沈殿 ($Th(OH)_4(am)$) を調製した。$Th(OH)_4(am)$沈殿を pHc とイオン強度($I$) を調整した溶液に初期固相として添加し、試料溶液とした。pHc は $HClO_4$ または NaOH により pHc 2～10、イオン強度は $NaClO_4$ により $I$=0.5 に調整した。試料は恒温振とう器内でゆるやかに振とうして熟成させた。熟成時の温度($T_a$ )は 25°C、40°C および 60°C とした。所定期間の熟成後、同温度で試料溶液の pHc 測定及び上澄み液の限外ろ過(分画分子量 3kDa フィルタ)を行い、ろ液に含まれる Th 濃度を ICP-MS で定量した。また、Th 濃度が定常状態に達した後、数日間、試料を熟成時よりも低い温度環境下に置き、その温度環境下での pHc と溶解度を測定することで各熟成固相の溶解度積($K_{sp}$)の温度依存性を調べた。また、いくつかの試料は、固相を遠心分離し、常温で乾燥させ、X 線回折(XRD)により分析した。Sherrer の式を用いて、観測されたピークの半値幅から結晶子の粒径を求めた。

3. 結果・考察：pHc 測定及び限外ろ過時の温度を $T_m$ とする。$T_a$ =25～60°C の各固相について、$T_m$ =25°C での溶解度を図 1 に示す。熟成温度が上昇するとともに溶解度が低下する傾向を示した。得られた溶解度から溶解度積を求めたところ、$T_a$ =25, 40, 60°C の各固相について、それぞれ $\log K_{sp}^{o}$=-49.06±0.16, -50.00±0.36, -50.31±0.30 となった。XRD による固相分析の結果、25°C で熟成した固相についてはスペクトルに明確なピークが見られず、初期のアモルファス状水酸化物から固相が変化していないことが示唆された。一方で 40°C 及び 60°C で熟成した固相のスペクトルには $ThO_2(cr)$に相当するピークが現れた。このことから、温度上昇に伴って $Th(OH)_4(am)$の結晶化が進行し溶解度が低下することが示唆された。

既往研究では、固相中の結晶粒子の界面自由エネルギーと表面積との関係を基に $K_{sp}$ の低下と固相の結晶化に関する半経験的な説明が試みられてきた[3]。本研究の $T_a$ =40, 60°C の各固相の実験結果を既報値と比較したところ、今回得られた $K_{sp}$ は結晶子の粒径から予想されるよりも約 1 桁高く、結晶子粒径だけでは $K_{sp}$ の値の説明は困難と考えられた。今後、$K_{sp}$ の $T_m$ 依存性から各固相の溶解反応の $\Delta H$ と $\Delta S$ を算出することで各熟成固相の状態をさらに考察する。

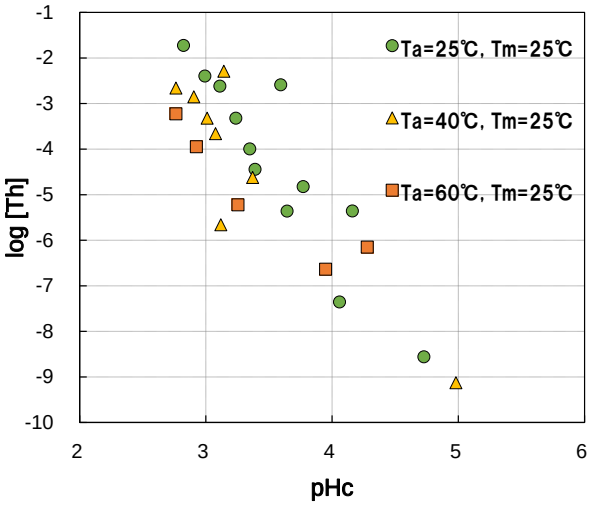



Figure 1. Solubility of thorium hydroxide aged at 25°C, 40°C and 60°C. Aliquots of the supernatants were filtrated through 3kDa membranes. pH measurement and filtration were done at 25°C.

参考文献

[1] 核燃料サイクル開発機構、“地層処分研究開発第 2 次取りまとめ—分冊 1”、1999.
[2] D. Rai *et al.*, “Thermodynamic model for the solubility of thorium dioxide in the $Na^+$-$Cl^-$-$OH^-$-$H_2O$ system at 23°C and 90°C” Radiochim. Acta 88 (2000) 297-306.
[3] M. Rand *et al.*, “Chemical Thermodynamics of Thorium” Elsevier. Amsterdam, 2009.

Interpretation of temperature effect on the solubility and solid phase of thorium hydroxide
Shogo Nishikawa, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Akihiro Uehara
nishikawa.shogo.88a@st.kyoto-u.ac.jp

# （P32）ストロンチウム及びカルシウムの化学交換法における同位体分別研究 III

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

１．**はじめに：**ストロンチウムの核種移行に伴う同位体分別研究として、同位体効果が見やすく取扱いも容易な同族元素のカルシウムを用いて、質量分析計により、大環状ポリエーテル（各種クラウンエーテル）等による液液抽出・化学交換法に対する同位体分別効果、特にフィールドシフト、マスシフト、核スピン効果等、質量に依存しない同位体効果も含めた依存性の検証を行う。

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

３．**結果：**表１にこれまでの Sr 及び Ca の単位質量当りの分離係数の主な実験結果一覧（昨年・一昨年度報告と併せ、最新結果を網羅）を示す。総じて、Sr・Ca 共に、クラウンエーテルはイオン交換法と比較して数十倍の分離係数を与え、同位体効果に留まらず分離に応用可能な能力を有しているといえる。

| ε /△M [$\times 10^{-5}$] | Method and system | Temp. (℃) | Ref. |
|---|---|---|---|
| 51~17 (Sr) | Liquid-liquid extraction (LLE) with dicyclohexano-18-crown-6 (DC18C6). 2.3M-0.5M Sr in aqueous phase. | 20±0.5 | [1] |
| 100 (Ca) | LLE with DC18C6. 0.07M $CHCl_3$ | 25 | [2] |
| 3.7 (Ca) | SLC with ion exchange resin (Dowex1,50). | — | [3] |
| 5.3 (Ca) | SLC with ion exchange resin (Dowex50W). | — | [4] |
| 11 (Ca) | SLC with ion exchange resin (Dowex) with $NH_4$ α-hydroxyisobutyrate | — | [5] |
| 51 (Ca) | SLC with ion exchange resin (ANKB-50) with iminodiacetate | — | [6] |
| 13~87 (Ca) | SLC with ion exchange resin (PK-1) with counter-current | 24-82 | [7] |
| 2~5.2 (Ca) | SLC with ion exchange resin (Asahi LS-6) | 25 | [8] |
| 12 (Ca) | SLC with ion exchange resin (AG50WX4) | 25 | [9] |
| 88 (Ca) | SLC with crown-ether resin (18C6, dimethyl-sulfoxide) | 88 | [10] |
| 36 (Ca) | SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mmφ,1m) | 35 | [11] |
| 30 (Ca) | SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). 9M HCl (0.8mmφ,200m) | 35 | |
| 75 (Ca) | SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). Methanol | 25 | [12] |
| 38 (Ca) | SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). 8M HCl25%+Ethanol75% | 40 | [13] |
| 13~24 (Ca) | Ion Exchange Electromigration | 20,25,40 | [14] |
| 48/43=3# | Multi-channel counter-current electrophoresis | <100 | [15] |
| 46 (Ca) | SLC with crown-ether resin (benzo-18C6). $CH_3COOH$95%+$H_2O$5% (0.8mmφ,1m) | 25 | [16] |
| 150 * (Ca) | LLE with DC18C6 0.07M $CHCl_3$ | 20 | This work |
| 175 * (Ca) | LLE with DC18C6 0.07M $CHCl_3$ | 2 | This work |

Table 1. Unit mass enrichment factors of Sr and Ca isotope separation. #: Enrichment factor for $^{48}Ca/^{43}Ca$. *: Preliminary

参考文献

[1]K.Nishizawa *et al.*,J.Nucl.Sci.Technol., **32**(1995)1230.
[2]B.E. Jepson *et al*., J. Inorg. Nucl. Chem.**38**(1976)1175.
[3]D.A. Lee, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**(1976) 161.
[4]W.A. Russell *et al*., Anal. Chem. **50**(1978)1151.
[5]J. Aaltonen, J. Suomen Kemi **B44**(1971)1.
[6]V.V.Gutsykov *et al*., Russ.J.Phys.Chem.**55**(1981)1667.
[7]N. Kobayashi, J. Chromatogr. **252**(1982)121.
[8] T. Oi *et al*., Sep. Sci. Technol., **28** (1993) 1971.
[9]B.E.Jepson *et al*., Sep. Sci. Technol., **22** (1984) 1029.
[10]B.E.Jepson *et al*., Sep. Sci. Technol., **28**(1993) 507.
[11]S.Umehara *et al*.,Prog.Theor.Exp.Phys.**2015**,053C03.
[12]S.Nemoto *et al*.,Isotopes Envir.Heal.Stu.**49**(2013)257
[13]S. Okumura *et al*., J. Chromatogr. **A1415**(2015)67.
[14]Y. Fujii *et al*.,Z. Natureforsch, **40a** (1985) 843.
[15]T.Kishimoto *et al*.,Prog.Theor.Exp.Phys.**2015**,33D03
[16]S.Umehara *et al*.,Austin Chromatogr. **3** (2016)1040.

Study of Isotope Separation of Strontium and Calcium via Chemical Exchange Reaction III
Ryuta Hazama, Takaaki Yoshimoto, Yoichi Sakuma, Toshiyuki Fujii, Satoshi Fukutani, Yuji Shibahara
hazama@due.osaka-sandai.ac.jp

# (P33) KUR B1 孔を利用した低速陽電子ビームライン輝度増強部の開発

（京大原子炉、産総研[1]、鹿児島大工[2]）○葛谷　佳広、大島　永康[1]、木野村　淳、籔内　敦、佐藤　紘一[2]、徐　虬

１．はじめに：陽電子（$e^+$）は電子（$e^-$）の反粒子であり、電子と対消滅を起こし、γ線に変換される性質を持つ。その特異な性質を利用した様々な材料分析方法が考えられてきた[1]。総じて陽電子消滅分光法と呼ばれるが、特に極微な「空孔型欠陥」の検出およびサイズの評価を得意とする手法である。

京都大学原子炉実験所では、2012 年より、KUR-B1 孔を利用した高強度低速陽電子ビームラインの開発を進めてきた[2, 3]。試料に対して任意のエネルギー（0–30 keV）で陽電子の打ち込みが可能であるため、表面（近傍）や薄膜測定が可能となる。また、高強度を活かした高計数率の試料測定が可能となる。

これまでに（2014 年 4 月）、1 MW 運転時に、$1.4\times10^6$ $s^{-1}$ の陽電子生成を確認している[3]。本発表では輝度増強部開発の状況について述べる。

２．輝度増強部の開発：原子炉ベースの陽電子ビームラインでは高強度な陽電子が得られるが、初期ビーム径が比較的大きくなる（KUR では~30 mm）。陽電子消滅分光で一般的に用いられる試料サイズは一辺 10 mm 角程度であるため、計測のためにはビーム径を小さくすることが望ましい。一方、陽電子強度は計測時間に強く影響を与えるため、ビーム集束の際にビーム強度損失を抑えたい。そこで、輝度増強部の導入を行った。

輝度増強部は、加速ギャップ、磁界レンズ、再減速材、輸送用ソレノイドコイル（SC）から構成される（図 1）。上流より磁場輸送されてきた陽電子を~5 keV まで加速し、磁場の弱い領域へと引き出した後、磁界レンズにより再減速材に集束させる。再減速材には単結晶の Ni 箔（150 nm）を利用する。Ni は陽電子に対して負の仕事関数を持つため、入射した陽電子の一部は反対側の面から再放出される。再放出効率は 10–20%であるが、ビームの断面積および発散角が小さくなるため、単位面積当たりで考えれば陽電子数を増やすことが出来る。結果的に大幅な輝度増強が期待できる。

輝度増強部の設計は産総研の同システムを参考にして行った。産総研と KUR のシステムの違いは、輝度増強後の陽電子輸送方式にある。KUR では輝度増強後にパルス化を行うため、陽電子を低速のまま輸送可能な磁場輸送方式を取り入れた。以上を踏まえて、特に磁界レンズの設計を行い、輝度増強部をビームラインに導入した。

５．輝度増強部の光学特性

陽電子ビームによる実験を行う前に、輝度増強部の光学特性を電子ビームによりテストした（図 1）。磁界レンズの上流約 1.2 m で生成された電子を磁界レンズ手前まで磁場により輸送し、5 keV まで加速する。その後、磁場の弱い領域に引き出し、磁界レンズにより再減速材位置に集束させる。本テストでは、再減速材位置に出し入れ可能な Micro Channel Plate（MCP）に取り付けられた蛍光板に可視化されたビームをカメラで撮影した。撮影した画像の輝度値からヒストグラムを作成し、半値幅（FWHM）からビーム径を見積もった。

各コイルのパラメータを調整した結果、初期ビーム径 15 mm の電子ビームを 2.9 mm に集束できることが分かった。荷電粒子軌道計算コードである GPT による軌道計算からも同様な結果（3.1 mm）が得られた。講演会では、計算結果と実験結果を比較しながら、輝度増強部の光学特性について報告する。

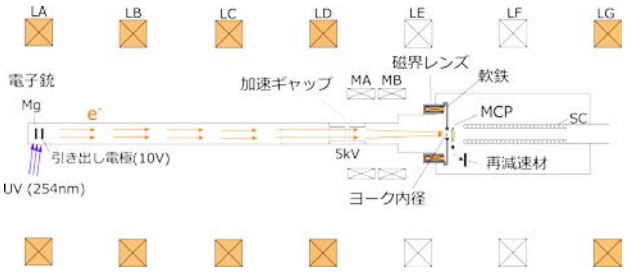



**Fig. 1.** A schematic view of the brightness enhancement system.

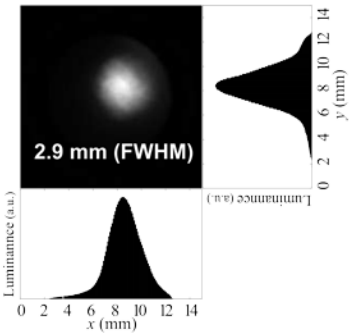



**Fig. 2.** The intensity profiles of the beam spot.

参考文献
[1] 日本アイソトープ協会 (1993) 陽電子計測の科学 丸善株式会社
[2] Q. Xu et al, *J. Phys. Conf. Ser.* 505 (2014) 012030.
[3] K. Sato et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B **342** (2015) 104.
[4] N. Oshima et al., *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 094916

Development of a brightness enhancement system for the slow positron beamline at KUR B1 hole
Yoshihiro Kuzuya, Nagayasu Oshima, Atsushi Kinomura, Atsushi Yabuuchi, Koichi Sato, Qiu Xu
kuzuya.yoshihiro.52e@st.kyoto-u.ac.jp

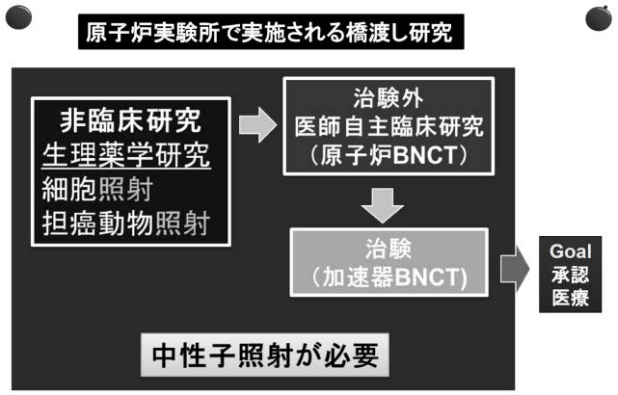
# (PJ2) BNCT 実用化に向けた橋渡し研究

（京大原子炉、京大院理[1]、藍野大学[2]、大阪医大脳神経[3]、川崎医大[4]、筑波大・医[5]、明治薬科大[6]、大阪医大・腎・泌尿器外科[7]、東工大・生命環境[8]、大阪府立大・生命環境[9]、神戸学院大[10]、兵庫県立がんセンター[11]、筑波大院数理[12]、産総研ナノシステム[13]、奈良医大・口腔[14]、京大院・人間環境[15]、広大院工[16]、北大院医[17]、国立ガンセンター[18]、広島国際大・保健[19]）○鈴木　実、高垣雅緒[2]、宮武伸一[3]、平塚純一[4]、櫻井英幸[5]、柳衛宏宣[6]、東治人[7]、中村浩之[8]、谷森紳治[9]、安藤　徹[10]、藤本卓也[11]、長崎幸夫[12]、石川善恵[13]、山川延宏[14]、小松直樹[15]、田中憲一[16]、石川正純[17]、中村哲志[18]、林慎一郎[19]

## １．はじめに

ホウ素中性子捕捉療法（Boron neutron capture therapy, 以下 BNCT）は、加速器中性子源 BNCT 照射システムの開発成功により、重要な転換期を迎えている。

医学研究で「橋渡し研究（トランスレーショナルリサーチ)」という言葉が使用される。この場合、橋の向こうにあるのは、承認医療である。原子炉実験所研究炉（KUR）で 500 件を超える BNCT が実施されてきた。しかし、研究炉が医療機器として承認されることはありえない。その点から、KUR を使用する原子炉 BNCT は承認医療とはならない。一方、上述した加速器を中性子源とする照射システムは、医療施設への導入が可能である。その点から、加速器 BNCT 照射システムが広く普及すれば、多くのがん患者に BNCT を提供できるという観点から、加速器 BNCT は承認医療として認可される可能性がある。現在、その承認を得るための再発悪性神経膠腫、頭頸部腫瘍に対して、新規ホウ素薬剤とあわせた治験が、前者は 2012 年 10 月から、後者は 2014 年 4 月から開始されている。加速器 BNCT という承認医療のゴールが設定されて、初めて下図に示す KUR の中性子を使用する BNCT の基礎、臨床研究は「橋渡し研究」と定義することが可能となった。




本プロジェクト研究は、上図で示すところの、非臨床研究と治験外医師自主臨床研究（原子炉 BNCT）から構成される。以下に３つの研究項目（PR1-3）を示す。

PR1: 新規ホウ素薬剤、新規ドラッグデリバリーシステムの基礎研究（細胞、担癌動物の照射実験が中心）

PR2: BNCT にかかわる医学物理研究

PR3: KUR を用いた医師主導の BNCT 臨床研究

最終ゴールである BNCT の承認医療を目指し、これら、３つの研究分野を、１つの大きなベクトルを持って、有機的に結びつけて進めていく必要がある。現在までも、この３分野の共同利用研究が粛々と進められてきたが、加速器 BNCT の開発成功をうけて、より各研究分野の結びつきと、その研究速度を加速度的に進める必要がある。現在、日本の BNCT グループが、基礎研究、臨床研究の両面において、世界を牽引している。このリードをさらに拡げるためにも、本プロジェクト研究は意義があると考えている。

しかし、2014 年 4 月から開始される 3 年間において、KUR の起動期間は、2014 年 5 月までの、わずか 2 ヵ月間であった。その状況下で、2014 年度、2015 年度で、研究報告がされてきた。その概要を本稿で報告する。最終レポートは 2016 年度の報告を含めた PROGRESS　REPORT を参照いただきたい。

## ２．研究成果の概要

### PR1: 新規ホウ素薬剤、新規ドラッグデリバリーシステムの基礎研究

**2014 年度（5 報告）**

・採択課題番号 26P14-18：悪性腫瘍におけるホウ素中性子捕捉療法に関する基礎研究（阪大・歯）多田、他 10 名

産総研で開発された新規ホウ素ナノ化合物である $B_4C$ の BNCT 適用に関する基礎研究である。ヌードマウスにヒト舌癌の細胞株で腫瘍を作成し、$B_4C$ を局注し、中性子照射実験を実施した。

$B_4C$-BNCT 群が他の 2 対照群と比較して有意に腫瘍の増大を長期間にわたり制御することを報告した［1］。

・採択課題番号 26P14-19：悪性末梢性神経鞘腫および明細胞肉腫に対するホウ素中性子捕捉療法の検討（兵庫県立がんセンター）藤本、他 5 名

ヒト明細胞肉腫の細胞株を、ヌードマウスの肺に局注することにより肺転移モデルマウスを作成し、全肺を照射する中性子照射実験を実施した。その結果、BNCT 群のみ腫瘍を重篤な有害事象なしに縮小させることに成功した［2-4］。

・採択課題番号 26P14-22：中性子捕捉療法の一般外科領域難治性癌への応用に向けた DDS の基礎的研究　（明薬大）柳衛、他 12 名

ホウ素薬剤 BSH を water-in-oil-in-water (WOW)emulsion を薬剤到達の担体とする新規 Drug delivery system の基礎研究を実施した。VX-2 肝腫瘍を家兎に移植し、肝動脈から BSH-WOW emulsion を投与し、肝腫瘍に選択的に emulsion が集積することを明らかにした。

・採択課題番号　26P14-20：高い腫瘍選択性を有するボロン化合物ナノ粒子の創製と中性子捕捉療法への展開　（筑波大院・数理）高、他6名

ホウ素クラスターと活性酸素（ROS）の scavenger を組み合わせた新規ホウ素ナノ薬剤を開発し、担癌マウスに投

与し中性子照射実験を実施した。その結果、新規ホウ素ナノ薬剤での BNCT 照射群は、腫瘍縮小効果と、BPA-BNCT 群で観察された炎症を示唆する白血球増加が示されなかった［5］。

・採択課題番号　26P14-16：中性子捕捉療法のための新規ホウ素薬剤の開発（東工大・資源研）中村、他4名

高濃度のホウ素含有のリポソーム作成にあたり、カウンターカチオンとして spermidinium を使用することにより、高い収率（98%）かつ 13867ppm のホウ素濃度のリポソームを作成に成功した。また、担癌マウスに投与し、抗腫瘍効果も確認した［6］。

**2015 年度（1 報告）**

・採択課題番号 27P8-18：中性子捕捉療法の一般外科領域難治性癌への応用に向けた DDS の基礎的研究　（明薬大）柳衛、他 12 名

BSH-WOW emulsion の家兎の肝腫瘍への集積を 2 種の界面活性剤を用いて、動注 1 日後、3 日後、7 日後と肝腫瘍、正常肝、血液のホウ素濃度を測定した。投与、1 日、3 日目で、腫瘍内に選択性をもって高い集積が有ることが確認された。

**PR2:　BNCT にかかわる医学物理研究**

**2014 年度(4 報告)**

・採択課題番号26P14-29: BNCT における吸収線量分布測定のためのポリマーゲル3 次元線量計の開発と特性評価 (広国大・保健医療)　林、他4名

標準的なポリマーゲルである methacylic-acid-based polymer gel (MAGAT)をホウ素付加の有無で、中性子照射による重合反応を MRI の transverse relaxation rate ($R_2$ = 1/$T2$)により評価した。その結果、ボロン付加のゲルの重合反応は熱中性子の分布に相関していることが明らかになった。

・採択課題番号26P14-26：ＢＮＣＴ用照射場における電離箱およびボナーボールを用いたＱＡ／ＱＣの確立　（京大原子炉）　櫻井、上田、他5名

ボナー球を用いたスペクトル評価を行う場合、球内に入れる検出器の位置のずれ(ここでは±3㎜)も考慮してスペクトル評価をする方が、スペクトルの形状についてはより正確な結果が得られるが、絶対値については誤差が大きくなることを明らかにした［7］。

・採択課題番号 26P14-28: イメージングプレートを用いた BNCT 照射場ビーム成分ごとの 2 次元分布品質保証　(広島大・工)　田中、他 4 名

BNCT に使用される中性子ビームのコンポーネントである熱中性子、熱外中性子、高速中性子、γ 線の成分を弁別して測定する Twin Imaging Plate (IP)システムを考案して、その計算結果を報告した。

・採択課題番号 26P14-27: BNCT のための即発ガンマ線によるリアルタイム線量評価システムに関する研究（京大・原子炉）田中、他 8 名

BNC 照射中に、患者からの即発γ線を測定するシステム開発の最大の障壁は、照射室内のγ線のバックグランドが高いことである。システム開発に当たり、照射室のγ線の分布を評価した。その結果コリメーターの背側に外側に向かってモニターを配置することが最も望ましいことが明らかになった。

**2015 年度（3 報告）**

採択課題番号 27P8-26 : BNCT における吸収線量分布測定のためのポリマーゲル3 次元線量計の開発と特性評価 (広国大・保健医療)　林、他5名

BNCT のゲル線量計として、Li を負荷する基礎研究を X 線照射により実施した。その結果、LiCl, $LiSO_4$ が候補となることが明らかになった。

・採択課題番号 27P8-26：BNCT用照射場における電離箱およびボナーボールを用いたQA／QCの確立 (京大原子炉)　櫻井、他7名

BNCT の QA/QC システムとして、中性子のエネルギースペクトラムの測定に、多層性のボナーボールを考案した。最適化計算を行い、3 層性のボナーボールを提案した[8, 9]。

・採択課題番号 26P14-28：イメージングプレートを用いたBNCT 照射場ビーム成分ごとの2 次元分布品質保証 (広島大・工)　田中、他６名

2014 年度に引き続き、Twin Imaging Plate (IP)システムの検討を行った。中性子ビームの各ビームコンポーネントと IP シグナルの相関について、エネルギーと減衰時間に着目して検討した［10,11］。

**PR3:　KUR を用いた医師主導の BNCT 臨床研究**

**2014 年度（3 報告）**

・採択課題番号 26P14-5: 頭頸部悪性腫瘍におけるホウ素中性子捕捉療法の臨床的研究（阪大２口外）加藤、他 20 名

6 名の他の治療手段がない頭頸部腫瘍の症例に対して BNCT を実施した結果を報告した。局所効果は、CR,PR,PD がそれぞれ、2 例、2 例、2 例であった［12］。

・採択課題番号 26P14-4: 熱外中性子を用いた悪性脳腫瘍に対する非開頭中性子捕捉療法の臨床的研究（大医大・脳外）宮武、他 13 名

2014 年 3 月から 5 月の間、11 例の BNCT を実施した。その内訳は、再発膠芽腫 3 例、再発退形成星細胞腫 2 例、悪性髄膜腫 4 例、頭頸部腫瘍 1 例、頭蓋骨肉腫 1 例であった。頭蓋骨に発生した骨肉腫に対する BNCT は、特に有害事象なく腫瘍を劇的に縮小させることに成功した［13-15］。

・採択課題番号 26P14-8: 中性子捕捉療法の一般外科領域難治性癌への展開に向けた臨床的研究（明薬大）柳衛、他 12 名

右乳癌術後に、右鎖骨上窩リンパ節転移を有する症例に 18F-BPA-PET 検査を実施した。腫瘍/血液のホウ素濃度の集積比は 2.26 であった。このデータをもとに治療計画を実施すると、40 分の照射時間で、リンパ節転移の腫瘤に対して、最大、最小、平均線量は、38.5, 19.9 , 30.6 Gy-Eq であった［16］。

2015 年度(2 報告)

・採択課題番号 27P8-15: 乳癌に対する硼素中性子捕捉療法の検討（兵庫県がんセンター）藤本、他 4 名

乳癌の左腋窩リンパ節転移に対する BNCT の症例を報告した。患者を苦しめていた強い痛みが、BNCT 実施後、早期に消失し、画像上も腫瘍の縮小が確認された。

・採択課題番号 27P8-7： 中性子捕捉療法の一般外科領域難治性癌への展開に向けた臨床的研究（明薬大）柳衛、他12名

乳癌症例の画像を治療計画装置にとりこみ、3 つの照射方法の線量分布を比較した。その結果、2 方向からの照射が、腫瘍により高い線量を照射が可能であることを明らかにした。

参考文献


［1］T. Iwagami *et al.*, J Nucl Med Radiat Ther,5(2014)2
［2］T. Andoh *et al.*, Appl Radiat Isot.,88(2014)59-63
［3］T. Andoh *et al.*, Appl Radiat Isot.,106(2016)195-201
［4］T. Fujimoto *et al.*, Appl Radiat Isot.,106(2016)220-225
［5］Z. Gao *et al.,* Biomaterials.,104(2016)201-212.
［6］S. Tachikawa *et al.*, Chem Commun (Camb).,50(2014)12325-12328
［7］H. Ueda *et al.*, Appl Radiat Isot.,104(2015)25-28
［8］Y. Sakurai *et al.*,Med Phys.,42(2015)6651-6657
［9］H. Ueda *et al.*, Appl Radiat Isot.,106(2015)107-110
［10］K. Tanaka *et al.*, Appl Radiat Isot.,88(2014)143-146
［11］K. Tanaka *et al.*, Appl Radiat Isot.,115(2016)212-220
［12］M. Suzuki *et al.*, J. Radiat. Res.,55(2014)146-153
［13］S. Miyatake *et al.*, Neurol Med Chir (Tokyo).,56(2016)160-167
［14］G. Ftutagami *et al.*, Radiat Oncol.,9(2014)237
［15］S. Miyatake *et al.*, Radiat Oncol.,6(2014)6
［16］H. Yanagie *et al.*, Appl Radiat Isot.,88(2014)32-37



Translational Reseach on BNCT for Clinical Application
Minoru Suzuki, Masao Takagaki, Shin-Ichi Miyatake, Junichi Hiratsuka, Hideyuki Sakurai, Hironobu Yanagie, Haruhito Azuma, Hiroyuki Nakamura, Shinji Tanimori, Tooru Andoh, Takuya Fujimoto, Yukio Nagasaki, Yoshie Ishikawa, Nobuhiro Yamakawa, Naoki Komatsu, Kenichi Tanaka, Masayori Ishikawa, Satoshi Nakamura and Shin-ichiro Hayashi
msuzuki@rri.kyoto-u.ac.jp

# (N2)照射誘起結晶性回復の観測とモデリング

（京大原子炉）　○木野村淳

１．はじめに：高エネルギー粒子（イオン、中性子、電子）を結晶材料（単結晶または多結晶材料）に照射すると原子の弾き出しを起こして、格子欠陥を形成し材料の特性に影響を与える。材料中に形成される弾き出し原子数は、高エネルギー粒子の照射条件から正確に計算することができるが、実際に照射後の結晶材料中に残留する変位原子数を調べると、計算で求めた弾き出し原子数よりも少ないことが広く知られている。これは、原子の弾き出しで形成される点欠陥（原子空孔と格子間原子）の再結合消滅を含めて、結晶性の回復（格子欠陥の縮小、消滅）が起きていることを示している。

実際に、シリコン単結晶などに予めイオン照射で形成した照射損傷層に異なる条件で追加イオン照射を行うことにより、照射損傷層が縮小する現象が観測されている。この現象はイオンビームアニーリングとして知られている。Fig.1(a)にイオンビームアニーリングの概念図を示す。イオンビームアニーリングよりもさらに結晶性回復が顕著に現れるのがイオンビーム誘起結晶成長である[1]。Fig.1(b)に示すように、シリコン単結晶中にイオン照射などにより非晶質・単結晶界面を形成し、そこを通過するような形でイオン照射を行うと、界面でエピタキシャル結晶成長が誘起され、非晶質層が縮小し、結晶性回復が起きる。

さらに、イオンビーム誘起結晶成長が起きる条件で、基板温度を下げていくと、非晶質・単結晶界面の移動（エピタキシャル結晶成長）が起きない温度が存在し、その温度を下回ると、あたかも負の結晶成長のように layer-by-layer で非晶質層の厚みが増していく現象が観測される。これはイオンビーム誘起非晶質化と呼ばれ、熱励起だけは起きない現象である。このような現象が観測されることは、材料科学の観点から非常に興味深い。

イオン照射により結晶性回復のメカニズムを解明するために様々な研究が行われてきたが、その理解は進んでいない。特にイオンビーム誘起結晶成長についてはその現象の特異さや応用面の重要性から、多くの研究が行われ、現象を定性的に記述できるようなモデルの構築が試みられたが、まだ成功していない。例えば、イオンビーム誘起結晶成長には温度依存性があり、結晶成長速度の温度依存性のアレニウスプロットを作成すると、その傾きから反応の律速段階となる活性化エネルギーが算出できると長く考えられてきた。そのような考え方の背景には、反応の律速段階は一つであり、単一の活性化エネルギーが観測されることを仮定している。しかし、過去に発表された実験結果から得られる活性化エネルギーには幅があり、必ずしも単一の値が得られていない。その後、複数のイオン種を用いて行った系統的な実験からは、複数の活性化エネルギーが観測され、反応の律速段階は複数あることが示唆された[2]。このように、温度依存性の定量的な記述ですら難しい状況である。

さらには、イオンビーム誘起結晶成長と同様の現象は電子ビーム照射でも起きることが発見された。照射下で非晶質・単結晶界面が移動してエピタキシャル結晶成長が起きる点では同じであるが、電子ビームの場合は、イオンビームとは異なり室温以下でも結晶成長が観測され、その活性化エネルギーもイオンビームの場合よりもはるかに小さい値であるという報告が出ている。

このような背景から、イオン照射下の結晶性回復過程の理解を進めるために、照射粒子を変えた場合に現象がどのように現れるかを調べることは重要な知見を与える。このため、イオンビームと類似のカスケード損傷を形成するが、カスケード間の分布が大きく異なる中性照射ではどのように現象が進むかについて調べることは意義がある。本報告では、中性子照射による結晶性回復の実験を中心に記述する。

２．実験：イオンビーム照射による結晶性回復は様々な材料で観測されているが、最も研究が行われているシリコンを対象として実験を行った。試料として

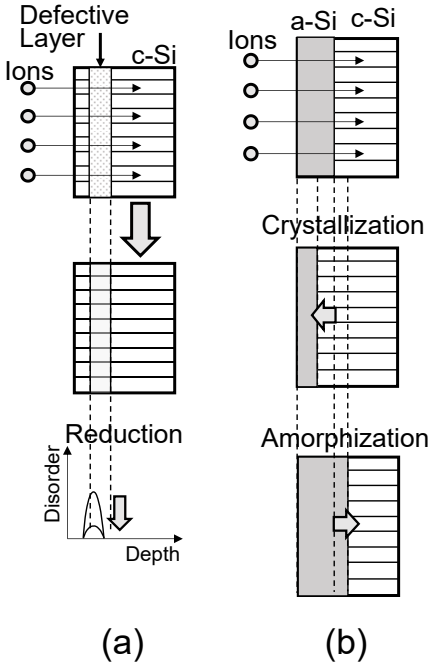



Fig. 1. Schematic diagram of irradiation-induced crystalline recovery: (a) ion beam annealing; (b) ion beam induced epitaxial crystallization and ion beam induced amorphization.

Cz 成長の(100)面単結晶シリコンを用いた。予め照射損傷層を導入するために、200keV $Si^+$ 照射を室温で行った。照射量は $5\times10^{14}$、$1\times10^{15}$、$2\times10^{15}$ $cm^{-2}$ の 3 通りとした。シリコンへのイオン照射では、照射量があるしきい値を超えると急激に非晶質化が進むが、照射量 $5\times10^{14}$ $cm^{-2}$ は、非晶質化のしきい値を下回っており、結晶性の残った重損傷領域である。それより照射量の多い $1\times10^{15}$、$2\times10^{15}$ $cm^{-2}$ の場合は、非晶質化が起きる領域である。

中性子照射は京都大学研究用原子炉(KUR)を用いて以下の二つの照射設備により行った。

①精密制御照射管(KUR-SSS)：中性子線量は $3.8\times10^{13}$ $n/cm^2s$ で、試料温度を 400℃に保持しながら 5MW 運転で 1 週間（75.7h）の照射を行った[3]。

②長期照射設備（炉心照射設備）：中性子線量は $6.3\times10^{13}$ $n/cm^2s$ で、温度制御を行わず 5MW 運転で 12 週間（1 週あたり約 70h)の照射を行った。照射温度については、過去の形状記憶合金を使った実測や熱拡散方程式による計算などから、照射損傷層に与える影響が小さい 90℃以下であることが確認されている[4]。

イオン照射損傷の計算は TRIM コード（現在は SRIM コード）で、中性子照射損傷の計算は SPECTER コードで行った。

照射後の試料はチャネリングを併用したラザフォード後方散乱法(RBS/C)を用いて評価した。若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器のビームラインで 2MeV $He^+$ビームを用いて、散乱角 140° または 135° で測定した。

３．結果：Fig. 2 の RBS/C スペクトルは $5\times10^{14}$ $cm^{-2}$ で損傷導入した試料に対する精密制御照射管を用いた 400℃中性子照射の結果を示している。未照射試料（三角)、熱処理のみの試料（丸)、中性子照射した試料（塗りつぶした丸）に加えてランダムスペクトル（実線)、単結晶のスペクトル（点線）がプロットされている。熱処理のみの試料については、中性子照射時間と温度が同じになる様に電気炉で熱処理している。横軸はエネルギーであるが、表面からの深さに対応する（深い部分ほど散乱イオンのエネルギーが低い)。ランダムスペクトルは非晶質レベルを示しており、損傷ピークがこのレベルまで達すれば、非晶質化したことを示す。Fig. 2 の結果から、未照射の試料の損傷ピークは非晶質化に近いレベルまで損傷を受けているが、熱処理だけでも、単結晶に近いレベルまで回復が起きる。しかし、中性子照射試料は熱処理だけの場合よりもさらに結晶性回復が進んでいることが示された。このことから、イオンビームアニーリングと同等の現象が中性子照射でも観測されることが分かった。

さらに、$2\times10^{14}$ $cm^{-2}$ 照射試料に対しても 400℃中性子照射を行い RBS/C 測定を実施した。本報告にはデータは示さないが、試料中に形成された非晶質層の両端で若干の結晶性回復が見られた。しかし、これはイオンビーム誘起結晶成長のようなエピタキシャル結晶成長が起きたというよりも、非晶質層の両端に残留した非晶質化していない重損傷層が結晶性回復したものと考えられる。

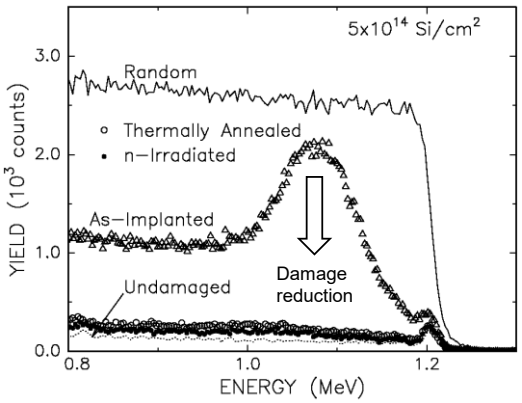



Fig. 2. RBS/C spectra indicating the reduction of damage peaks after thermal annealing and neutron irradiation at 400 ºC.

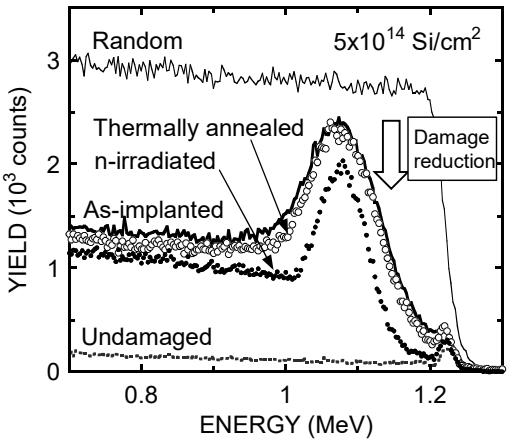



Fig. 3. RBS/C spectra indicating the reduction of damage peaks after thermal annealing and neutron irradiation at the reactor-core temperature.

Fig. 3 の RBS/C スペクトルは $5\times10^{14}$ $cm^{-2}$ で損傷導入した試料に対する長期照射設備を用いた炉心温度での中性子照射の結果を示している。未照射試料（実線)、熱処理のみの試料（丸)、中性子照射した試料（塗りつぶした丸)、ランダムスペクトル（細い実線)、単結晶のスペクトル（点線）がプロットされている。照射温度は 90℃以下であるが、この温度域では、シリコンの重損傷層の回復量は小さく、温度依存性は無視できる程度である。熱処理のみの試料の処理温度は 90℃とした。また、長期照射による中性子照射では、KUR の運転パターンとして、毎週炉心温度が室温から照射温度まで増加と減少を繰り返すが、それと同等のパターンで熱処理をした。RBS/C スペクトルを見ると、400℃の場合と異なり、結晶性回復の度合いは大きくなく、未処理の試料の損傷ピークに近い高さのピークが残っている。その一方で、熱処理のみの試料に比べて、中性子照射した試料の方が低い損傷ピークが得られており、中性子照射による

結晶性回復効果があったことが分かる。

このように、KUR を用いた中性子照射により、イオンビームアニーリングと同様の照射を用いた結晶性回復が中性子照射でも起きることが初めて示された。

照射による結晶性回復は弾き出し損傷により点欠陥の形成を元に進むと考えられているが、弾き出し損傷量（あるいは弾性衝突エネルギーの付与量）に対する結晶成長量をイオンビームアニーリングの場合と比較検討した。イオンビームアニーリングの結晶成長量のデータは過去に他のグループから発表された論文から得た。それぞれの実験の結晶成長量は照射条件から弾き出し損傷量で正規化した。このようにして、変換したデータをアレニウスプロットしてみると、中性子照射のデータとイオン照射のデータはほぼ同じ傾向を示すことが示された[4]。

カスケード損傷の分布は大きく異なるものの、イオンと中性子は結晶性回復に関しては同等の寄与を材料に与えることが分かった。このことは、電子ビームによる結晶性回復の特異性を際立たせることになり、電子ビームとイオンや中性子照射との間にある差は、弾き出し損傷量に対する電子励起の量（あるいは非弾性衝突エネルギーの付与量）が相対的に大きいことが原因ではないかと予想される。ちなみに、上記のイオンおよび中性子照射による結晶性回復の場合でも、電子励起はもちろん起きるが、実験した範囲では、電子励起の影響は大きくないと判断された。

４．今後の展開：中性子照射による結晶性回復の実験に関しては、KUR によるこれ以上の実験の実施は難しいと考えているが、電子顕微鏡で照射を受けた層の微細構造を調べてイオン照射と比較検討すれば新たな知見が得られる可能性がある。

また、これまでシリコンなどの半導体試料を対象としてきたが、金属材料での照射誘起結晶性回復を明確に示した研究報告はないものの、半導体の場合と同等の効果が見られる可能性を示唆する論文や予備実験の結果があり、金属材料への展開も検討したい。

評価手法としては、現在整備を進めている低速陽電子ビームラインの利用も検討している。陽電子消滅分光法により、イオン散乱では分からない新たな知見を得ることが期待される。

さらに、非晶質化していない重損傷層の照射誘起結晶性回復のモデリングには、反応速度論を用いたアプローチが可能であると考えられ、この方向の研究も進めたい。

５．まとめ：イオンビーム照射により誘起される結晶性回復現象をこれまで研究し、その延長として、KUR を使った中性子照射により誘起される結晶性回復の観測にも成功した。イオンビームを含めた高エネルギー粒子による照射誘起の結晶性回復の研究を総合的に進め、反応機構の理解とモデリングを行うことに挑戦していきたいと考えている。

謝辞：本研究を遂行するにあたりご協力を頂いた以下の方々に感謝します（括弧内は研究実施時の所属）：義家敏正、徐虬、佐藤紘一、林禎彦、中野幸廣（京都大学）、J.S. Williams（Australian National University）、 藤井兼栄、堀野裕治、茶谷原昭義、杢野由明、坪内信輝、鈴木良一（産業技術総合研究所）、伊藤慶文、安田啓介、石神龍哉（若狭湾エネルギー研究センター）。

参考文献

[1] R.G. Elliman et al., Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B19/20 (1987) 435-442.
[2] A. Kinomura et al., Phys. Rev. B 59 (1999) 15214-15224.
[3] A. Kinomura et al., Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 241921-1 – 241921-3.
[4] A. Kinomura et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 334 (2014) 48-51.

Measurements of irradiation-induced crystalline recovery and its modelling

Atsushi Kinomura
akinomura@rri.kyoto-u.ac.jp

# (T4) 中性子散乱を利用したリチウムイオン電池研究の最前線

（京大原子炉）○森一広

１．はじめに：リチウムイオン電池（LIB）は、現代社会の基盤を支える重要なキーテクノロジーの１つであり、その用途は、携帯電話やパソコンのような小型機器から電気自動車や家庭用蓄電システムなどの大型機器へと広がっている。このような背景から、LIB の大容量化、高出力化および安全性の向上がより一層求められている。LIB は、3V を超える起電力を発生するため、高いエネルギー密度を得ることが可能である。しかしながら、LIB の電解質は主に可燃性の有機電解液であることから、発火や漏洩の危険性を常に孕んでいる。このような問題を解決する方法として、電解質の無機物化（不燃性固体電解質の利用）による全固体 LIB が検討されている。

全固体 LIB 用固体電解質の有力候補として、古くから $Li_2S$–$SiS_2$ 系ガラス、$Li_2S$–$GeS_2$ 系ガラスおよび $Li_2S$–$P_2S_5$ 系ガラスなどの硫化物系超イオン伝導ガラスが知られているが、ここ十数年の間に、$Li_2S$–$GeS_2$–$P_2S_5$ チオリシコン系物質群、$Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスおよび $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 結晶といった新しい硫化物系超イオン伝導体が次々と発見されている。これらのイオン伝導度は、室温付近で $10^{-3}$～$10^{-2}$ S/cm と従来の有機電解液に匹敵する値を示し、電位窓も広い。そのため、硫化物系超イオン伝導体のイオン伝導機構を解明することは、学術的な興味に加えて、全固体 LIB の性能向上においても極めて重要である。中性子散乱は，原子・分子の配置（構造）やその動き（ダイナミクス）を直接観測できることから、近年 LIB 研究においても強力な測定プローブとして注目を集めている。また、結晶性超イオン伝導体において、リートベルト法や最大エントロピー法（MEM）は、結晶構造やイオン伝導経路を調べるための強力なツールとして広く知られている。一方、非晶質系超イオン伝導体の場合、リートベルト法や MEM の利用は難しいため、別の解析手法が求められる。最近、リバースモンテカルロ（RMC）モデリングによって得られた３次元構造情報から bond valence sum（BVS）解析を応用して非晶質系および結晶系超イオン伝導体中のイオン伝導経路を可視化する方法が注目を集めている。

今回は、全固体 LIB 固体電解質材料の有力候補である $Li_2S$–$P_2S_5$ 系ガラスおよび $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスに関する中性子散乱を利用した研究例や最近の蓄電池研究の動向について紹介する[1,2]。

２．試料作製および電気伝導特性：メカニカルアロイング（MA）法によって、異なる $^7Li$ 濃度をもつ $(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラス（$x$ = 50, 60, 70）を作製した。ここで、$^7Li$ はリチウムの同位体であり、試料による中性子の吸収を抑えるために使用している。また、$(^7Li_2S)_{70}(P_2S_5)_{30}$ ガラスを約 240ºC で熱処理することで $^7Li_7P_3S_{11}$ 準安定結晶を作製した。これらの試料に対して交流インピーダンス測定を行い、電気伝導度および活性化エネルギーを求めた。図１に、$(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラス（$x$ = 50，60，70）および $^7Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスの室温での電気伝導度 $\sigma_{RT}$ を示す。ガラス領域において、$x$ の増加に伴って $\sigma_{RT}$ が急激に上昇し、$(^7Li_2S)_{70}(P_2S_5)_{30}$ ガラスでは $10^{-4}$ S/cm まで達した。さらに、$^7Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスの $\sigma_{RT}$ は、$(^7Li_2S)_{70}(P_2S_5)_{30}$ ガラスよりも１桁高い $10^{-3}$ S/cm を示した。

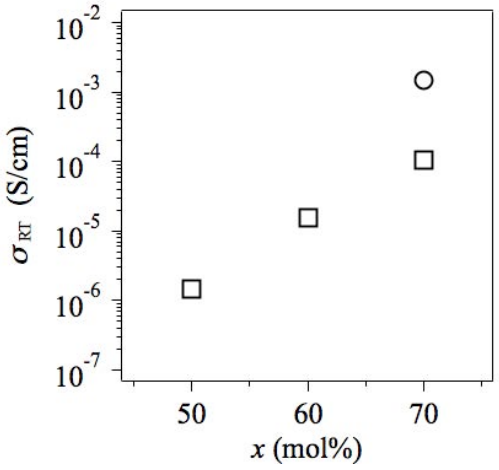



Fig. 1. Electrical conductivities of $(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ glasses ($x$ = 50, 60, and 70) (□) and $^7Li_7P_3S_{11}$ metastable crystal (○) at room temperature.

３．構造とリチウムイオン伝導経路：パルス中性子回折実験は、大強度陽子加速器施設／物質・生命科学実験施設（J–PARC/MLF）に設置されている高強度全散乱装置 NOVA（BL21）を用いて行った[3]。また、放射光 X 線回折実験は、大型放射光施設（SPring–8）に設置されている非晶質物質用二軸回折計（BL04B2）を用いて行った[4]。RMC モデリングを行うため、回折データ $I(Q)$に対して吸収補正、多重散乱補正、非干渉性散乱補正等を行い、構造因子 $S(Q)$を求めた。また、$^7Li_7P_3S_{11}$ 準安定結晶においては、式(1)より二体分布関数 $g(r)$を求めた。

$$g(r)=1+\frac{1}{2\pi^2 r\rho}\int_0^\infty Q\left[S(Q)-1\right]\sin(Qr)\,dQ \quad (1)$$

ここで、$Q$ は散乱ベクトルの大きさ、$r$ は原子間距離、$\rho_0$ は原子数密度である。$(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラス（$x$ =

50，60，70）については *S*(*Q*)データを、$^7Li_7P_3S_{11}$ 準安定結晶については *g*(*r*)データを用いて RMC モデリングを行った。ここで、RMC セル（立方体）の一辺のサイズは約 46 Å、原子の総数は約 5000 個である。Fig. 2 に RMC モデリングの結果について示す。これらの解析結果から、$(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラス（$x$ = 50，60，70）および $^7Li_7P_3S_{11}$ 準安定結晶の３次元構造を得ることができた（Fig. 3）。

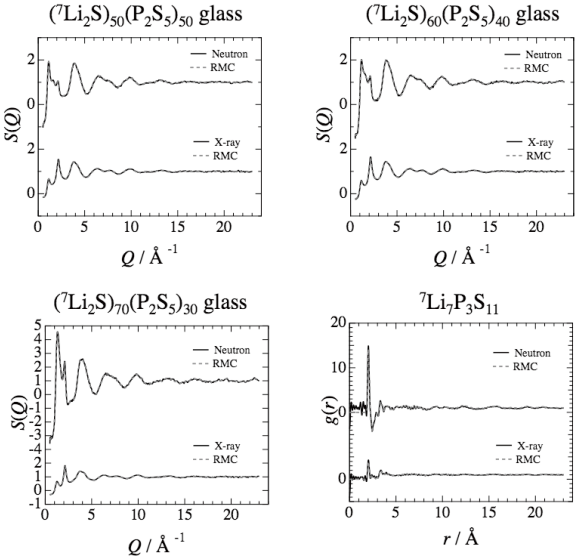



Fig. 2. *S*(*Q*) data of $(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ glasses ($x$ = 50, 60, and 70) and *g*(*r*) data of $^7Li_7P_3S_{11}$ metastable crystal obtained from neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction experiments, together with *S*(*Q*) and *g*(*r*) data obtained from the RMC modeling.

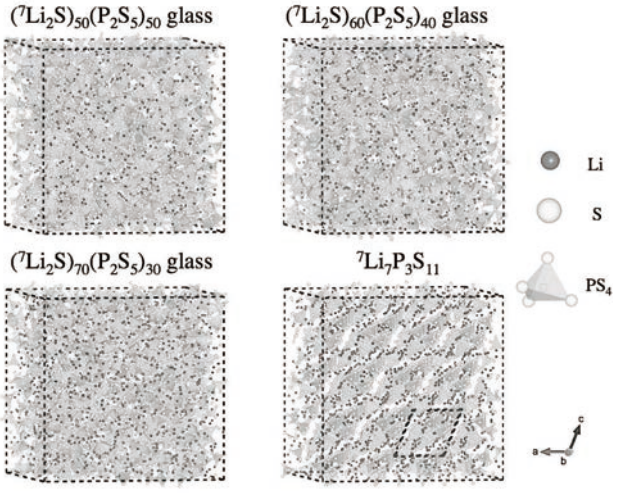



Fig. 3. Three-dimensional structures of $(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ glasses ($x$ = 50, 60, and 70) and $^7Li_7P_3S_{11}$ metastable crystal obtained from the RMC modeling.

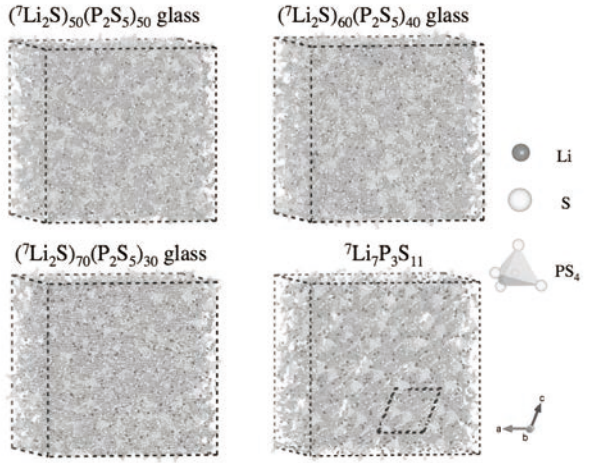



Fig. 4. Predicted conduction pathways of Li ions in $(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ glasses ($x$ = 50, 60, and 70) and $^7Li_7P_3S_{11}$ metastable crystal.

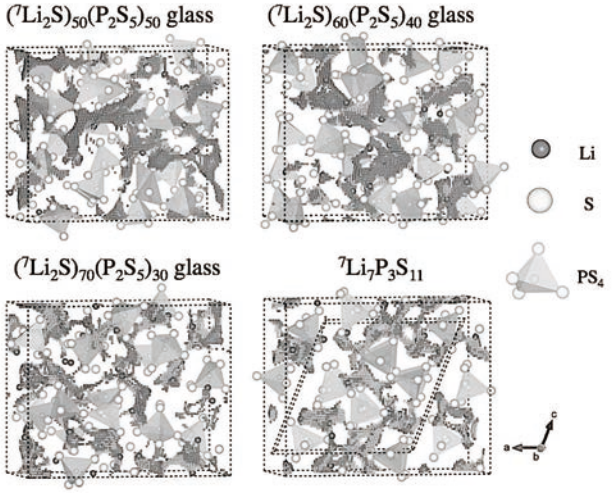



Fig. 5. Lithium stable (light gray) and metastable (dark gray) regions in conduction pathways of Li ions (enlarged for clarity).

次に、BVS 解析により、$(^7Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}$ ガラス（$x$ = 50，60，70）および $^7Li_7P_3S_{11}$ 準安定結晶のリチウムイオン伝導経路の可視化を行った（Fig. 4）。得られたリチウムイオン伝導経路は、Li イオンが十分安定に存在できる「安定領域」とやや不安定な領域（ポテンシャルエネルギーがやや高い領域）である「準安定領域」をそれぞれ含んでおり、両者を区別することは容易である。Fig. 5 に、リチウムイオン伝導経路の拡大図を示す。図中において，安定領域を薄い灰色、準安定領域を濃い灰色で区別している。図からわかるように、$(^7Li_2S)_{50}(P_2S_5)_{50}$ ガラスでは準安定領域が大半を占めているが、$x$ の増加に伴って準安定領域が減少し、代わりに安定領域が増加している。さらに、準安定結晶化に

よって安定領域が大半を占めるようになる。このように、$Li_2S$ 濃度の増加と準安定結晶化によって、Li イオンが移動しやすい環境が固体中に形成されていることがわかる。

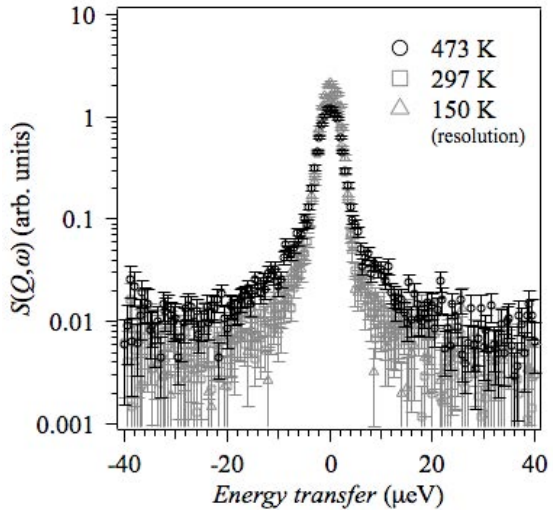



Fig. 6. $S(Q,\omega)$ spectra ($Q$ = 0.32 Å$^{-1}$) for $^7Li_7P_3S_{11}$ metastable crystal collected at 150, 297, and 473 K.

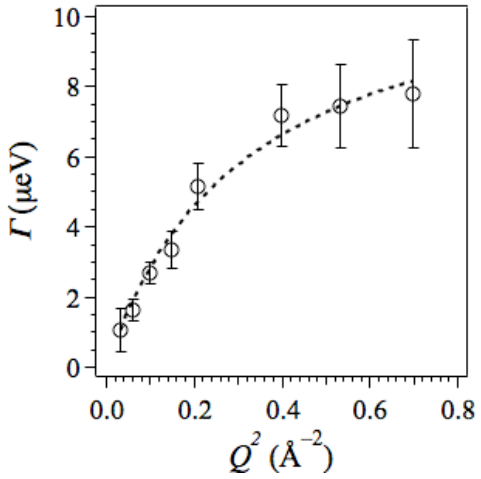



Fig. 7. HWHM $\Gamma$ of the Lorentzian component $L(\omega, \Gamma)$ with respect to $Q^2$ at 473 K. The dashed blue line represents the least-squares fit obtained with the jump diffusion model.

４．リチウムイオンのダイナミクス観測：さらに、Li イオンの動きを直接観測するため、ダイナミクス解析装置 DNA（BL02）を利用し[5]、温度を変えながら中性子準弾性散乱実験を行った。Fig. 6 に示すように、473 K において Li イオンの一部が固体中で動き始めたことを示す準弾性散乱成分を観測することに成功した。さらに、準弾性散乱成分をローレンツ関数 $L(\omega,\Gamma)$によって記述し、$S(Q,\omega)$ スペクトルに対するフィッティングから得られたローレンツ関数の半値半幅$\Gamma$を用いて、Jump diffusion モデルに従って Li イオンの平均ジャンプ距離<$l$>を求め。その結果、Li イオンが平均 4.3 Å でリチウムイオン伝導経路内をジャンプしながら移動していることを明らかにした。

５．最近の蓄電池研究の動向：新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING 事業：平成 21 年度～平成 27 年度）の一環として、蓄電池の実動作環境下による測定（オペランド測定）を主目的とした中性子回折装置「特殊環境中性子回折装置（SPICA）」が、J–PARC/MLF に建設された[6]。Fig. 8 に SPICA 本体を示す。また、中性子の高い透過能力を利用し、SPICA を用いた実電池のオペランド測定によって、正極・負極の構造変化をリアルタイムで観察できるようになっている[7]。

Fig. 8. Special environment neutron powder diffractometer, SPICA, installed at the BL09 beam port in J–PARC/MLF [6].

参考文献

[1] K. Mori *et al.*, Chem. Phys. Lett., **584** (2013) 113-118.
[2] K. Mori *et al.*, Phys. Rev. Applied, **4** (2015) 054008 (pp. 1–6).
[3] 大友季哉，鈴谷賢太郎，日本結晶学会誌，**50** (2008) 29−34.
[4] S. Kohara *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **467−468** (2001) 1030−1033.
[5] K. Shibata *et al.*, JPS Conf. Proc., **8** (2015) 036022 (pp. 1–7).
[6] M. Yonemura, K. Mori *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser., **502** (2014) 012053 (pp. 1–4).
[7] S. Taminato *et al.*, Scientific Reports, **6** (2016) 28843 (pp. 1–12).

The front line of the lithium-ion battery study using neutron scattering

Kazuhiro Mori
kmori@rri.kyoto-u.ac.jp

# （PJ3）多元素メスバウアー分光法の凝縮系研究への高度応用

（京大原子炉、慶応大理工[1]、帝京大理工[2]、大阪市大理[3]、東大総合文化（現トヨタ理研）[4]、九大理[5]、同大理工[6]、大阪府大 21 世紀[7]、京大工[8]、東邦大理[9]、愛媛大理工[10]、筑波大数理物質[11]、千葉大理[12]）
○瀬戸　誠、北尾真司、小林康浩、齋藤真器名、窪田卓見、増田　亮、黒葛真行、神原陽一[1]、中村真一[2]、篠田圭司[3]、小島憲道[4]、横山拓史[5]、小寺政人[6]、山田幾也[7]、藤田晃司[8]、高橋正[9]、松下正史[10]、山本泰彦[11]、横田紘子[12]

## １．はじめに

メスバウアー分光法は、原子核をプローブとしてそのプローブ原子核周辺の電子状態を、原子核と電子系との相互作用による“原子核のエネルギー準位への影響”として測定するものである。そのため、物質内の特定元素についての性質を明らかにすることができる非常に有効な測定法である。プローブとしては通常の場合、安定同位体を用いることから、元素の壊変などが生じたりイオンの打ち込みなどによる試料の損傷などがない。よって、物性に影響を与えることなく非常に多くの試料での測定が可能であり、$^{57}$Fe を中心とした多くの研究がなされている。

メスバウアー分光法では、安定同位体を含む測定試料に対して、外部の放射性同位体（RI）線源からγ線を照射し、そのγ線の吸収エネルギー依存性を測定することによってメスバウアースペクトルを得るが、長寿命な RI 線源が入手可能な $^{57}$Fe などの元素以外の場合には、原子炉や加速器などで短寿命 RI 線源を作製することによって、測定が可能となる。このような測定対象となるメスバウアー核種を増やすことによって、現代の物質・生命科学研究で必要とされる多くの元素での測定が可能となる。

そこで、多元素によるメスバウアー分光法の確立を目的の一つとしてプロジェクトを構築したものである。また、近年導入した強磁場下メスバウアー分光装置は、磁性等の研究において非常に強力なツールである。これらの様々な分野での有効活用を図るためにはプロジェクトとして研究を立ち上げて推進していく必要がある。本プロジェクト研究は、多元素測定や強磁場下測定などの強力な分光法を用いることで、メスバウアー分光法の高度な応用研究と新しい方法論の構築を多様な研究分野において確立することを目指したものである。

プロジェクト内の各研究のテーマと分担代表者は以下のとおりである。
○多元素メスバウアー分光法を用いた新規材料の物性研究（北尾真司）（2014～2016）
○新規誘電体関連材料のメスバウアー分光（中村真一）(2014)
○$^{197}$Au メスバウアー分光法による金ナノクラスター（$Au_n(SeR)_m$, etc.）の構造および電子状態の解明（小島憲道）(2014)
○ペロブスカイト関連鉄系超伝導体の磁性（神原陽一）(2014)
○メスバウアー分光による金属酸化物上に吸着した金(III)イオンの触媒的還元反応の状態分析（横山拓史）(2014)
○パーオキソ二核鉄(III)とトリオキソ二核鉄(IV)の相互変換に関するメスバウアースペクトルによる研究（小寺政人）(2014)
○磁鉄鉱定方位単結晶と単粒結晶のメスバウアースペクトル測定（篠田圭司）(2014)
○メスバウアー分光法を用いた異常高原子価 Fe ペロブスカイト酸化物の電子状態解明（山田幾也）(2014)
○メスバウアー分光法による新規極性酸化物磁性体の局所構造と磁気構造の評価（藤田晃司）(2014)
○輝石単結晶の定方位試料のメスバウアースペクトル測定（篠田圭司）(2015)
○マルチフェロイック Fe 酸化物の磁場中メスバウアー分光（中村真一）(2015～2016)
○$^{197}$Au メスバウアー分光法による超原子価アンチモン中心と金中心の相互作用の研究（高橋正）(2015)
○高エネルギーイオン照射された Fe-Ni インバー合金の局所磁場分布の解析（松下正史）(2015)
○メスバウアー分光による金属酸化物に吸着した金硫化物錯体の状態分析（横山拓史）(2015～2016)
○混合アニオン層状磁性体のスピン密度波に関する研究（神原陽一）(2016)
○半導体検出器を用いた顕微メスバウアー分光法の有効性及び手法の検討(篠田圭司) (2016)
○ミオグロビンのヘム鉄の電子状態と酸素親和性との相関の解明（山本泰彦）(2016)
○希土類 Er 元素メスバウアー分光手法の確立(横田紘子) (2016)
○$^{67}$Zn メスバウアー分光の開発（齋藤真器名）(2016)

本プロジェクトは、2014 年度から 2016 年度までであるが、2014 年度の初めに KUR の運転が停止したため、KUR 運転が必須となっているいくつかの研究課題については実施することができなかった。なお、2016 年度は課題が現在進行中であり、2016 年度末には KUR 運転再開が見込まれているため、さらなる研究成果も予想されるが、次節以降にこれまで得られた主な研究成果を紹介する。

## ２． 主な研究成果

### 1) 鉄系超伝導体 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の $^{57}Fe$ メスバウアー効果による研究

（京大炉　北尾真司）

鉄系超伝導体は、その比較的高い超伝導転移温度と、これまで磁性元素であるため超伝導にはならないと考えられていた鉄が超伝導を担う新規な超伝導体として注目を集めており、その超伝導発現機構の解明に向けた研究が急速に進展している。$^{57}Fe$ メスバウアー分光法は鉄のみの電子状態や磁性の情報を抽出でき、また強磁場下の測定により、この超伝導体の発現機構解明の鍵となる磁性についての情報が得られると期待されている。

$BaFe_2As_2$ はこの超伝導体の母物質であり、超伝導を示さないが約 140 K で反強磁性を示す。一方、K をドープすることにより超伝導体となり、$x$ = 0.4 では約 40 K で超伝導転移を示す。また $x$ = 0.2 では超伝導と磁気秩序が共存する領域が存在することが示唆されている。本研究では、これらの $^{57}Fe$ メスバウアー分光を実施し、超伝導相や磁気秩序相の電子状態や磁性について明らかにすることを目的として研究を行った。$BaFe_2As_2$ では Fig.1 のように約 140 K より低温において磁気分裂を生じた磁気秩序相が観測されたが、$x$ = 0.4 では低温でも常磁性相のみであった。すなわち、$x$ = 0.4 の超伝導相では磁気秩序を生じないことを示す結果が得られた。一方、$x$ = 0.2 では超伝導を示すが、磁気秩序相も生じており、共存する相が存在するという結果が得られた。また、磁気秩序を示す相では、少し高温側の温度領域において線幅の広がりが観測された。これは、ネマティック秩序状態として予想されている相を観測したものと推測される[1]。さらに本研究では、強磁場下メスバウアー測定により磁性についてのより詳細な情報を得ることを目指した。

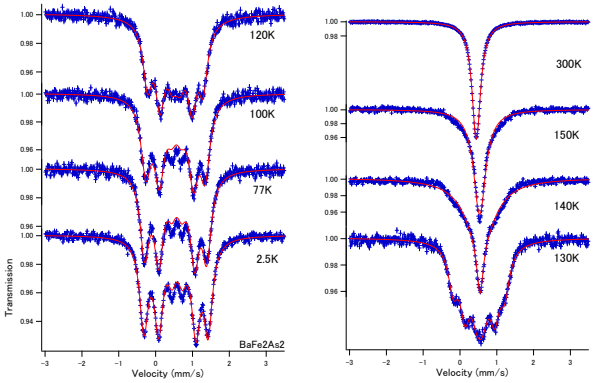



Fig. 1. Typical Mössbauer spectra of $BaFe_2As_2$.

Fig.2 は $BaFe_2As_2$ の磁場下でのメスバウアースペクトルである。磁気転移点より低温の磁気秩序状態では、磁場中における反強磁性体の振舞いを示すスペクトルの形が観測されたことから、磁気秩序が反強磁性であることが確認された。また磁気転移点より高温では、常磁性の振舞いを示すことの確証を得ることができた。また、磁気転移点よりやや高温側の線幅の広がりが生じる領域では、線幅の広がりは四極子分裂に起因することを示す結果が得られ、ネマティック秩序状態が構造の小さな異方性に起因するという予想とも矛盾しない結果を得ることができた[2]。

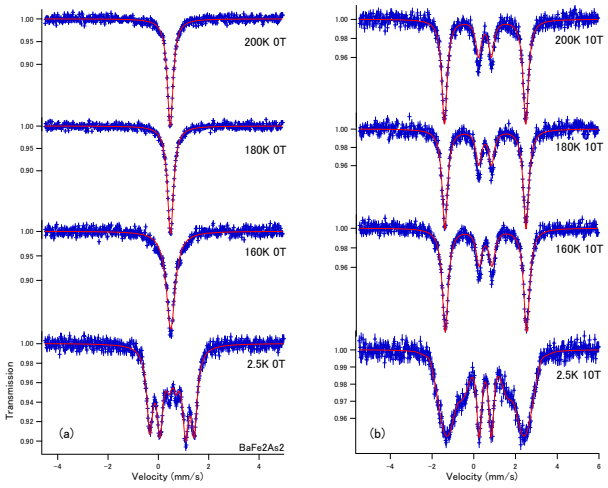



Fig. 2. Typical Mössbauer spectra of $BaFe_2As_2$. (a) without applied magnetic field and (b) with applied magnetic fields of 10 T.

### 2) $^{61}Ni$ メスバウアー分光測定の試み

（京大炉　小林康浩）

Ni はその測定についての需要が大きいにもかかわらず、長寿命線源が得られないため、これまであまりメスバウアー分光が行われていなかった。そこで、KUR においてその測定方法の確立を行った。本研究

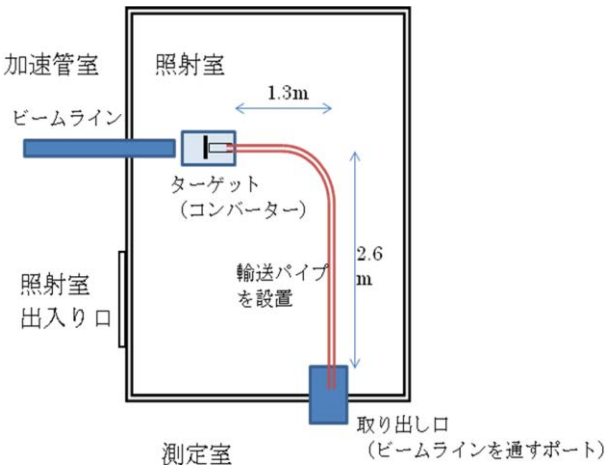



Fig. 3. ライナック照射室から測定室への輸送パイプの設置。

では、ライナックの電子線照射により γ 線をコンバータを用いて発生させ、(γ, n)反応、(γ, 2n)反応、(γ, p)反応などを用いて、メスバウアー分光で線源とする核種の生成の実証を行った。極少量の試料（～8 mg）に対して照射を行い、目的の核種が効率的に得られることの確認を行った。$^{61}$Ni メスバウアー分光用の線源としては、$^{61}$Co と $^{61}$Cu の 2 核種があり、それぞれ $^{62}$Ni(γ, p)$^{61}$Co 反応、$^{63}$Cu(γ, 2n)$^{61}$Cu 反応で生成する。$^{61}$Cu はメスバウアーγ 線を放出する分岐比が 3 %と小さいが半減期が 3.3 時間とやや長い、$^{61}$Co は γ 線の分岐比が 96 %と高いが半減期が 1.6 時間しかなく、それぞれ一長一短があるため両方を作製して比較を行った。これらの核種の半減期が短いため、Fig.3 のようなライナック照射室から測定室へ、照射試料を迅速に輸送するためのパイプを設置することで、短い半減期の試料を効率よく測定することができるようになった。ライナック照射で作成した $^{61}$Co および $^{61}$Cu 線源を半導体検出器で測定したところ、どちらも目的の核種が生成していることが分かった。$^{61}$Cu は複雑な崩壊様式を反映して多数の γ 線が観測されたのに対し、$^{61}$Co ではほぼ目的とする γ 線のみの線源となっており生成量も十分であることが確認できた。また、メスバウアー分光の線源とするためには線源が磁気分裂などの超微細構造を持たないことがほぼ必須であるため、磁性を持たない $Ni_{86}V_{14}$ 合金の状態で照射を行いメスバウアー分光測定の障害となる γ 線を放出する核種が V から生成しないことを確認した。これらによって、KUR における今後の Ni メスバウアー分光の可能性が大きく開かれたものと考えられる。

3)白金一次元錯体の $^{129}$I メスバウアー分光による研究

（東北大　井口弘章、京大炉　北尾真司）

本研究は、擬一次元ヨウ素架橋白金複核錯体(MMX 錯体)の白金の電子状態を $^{129}$I メスバウアー分光によって明らかにすることを目的とした研究である。白金(M)とヨウ素(X)の電子状態は、以下の 4 種類の状態があり、配位子などの周囲の環境によって変化することが知られている。

(a)-$M^{2.5+}$-$M^{2.5+}$-X-$M^{2.5+}$-$M^{2.5+}$-X-

(b)-$M^{2+}$-$M^{2+}$-X-$M^{3+}$-$M^{3+}$-X-

(c)-$M^{2+}$-$M^{3+}$-X-$M^{2+}$-$M^{3+}$-X-

(d)-$M^{2+}$-$M^{3+}$-X-$M^{3+}$-$M^{2+}$-X-

しかしながら、これらの内のどの状態にあるのかを特定することは難しかった。本研究では、MMX 錯体についてヨウ素の電子状態からどのような価数分布になっているのかを推定することで、電子状態を特定することに成功した。

$K_2$(cis-$H_3NCH_2CH$=$CHCH_2NH_3$)[$Pt_2$(pop)$_4$I]·$4H_2O$(**1**·$4H_2O$)およびその無水物(**1**)においては、Fig.4 のような $^{129}$I メスバウアースペクトルが得られた。ここで(pop) = $P_2H_2O_5^{2-}$である。スペクトルからヨウ素の価数が-0.14 の一つのサイトであることが観測され、白金の価数が電荷密度波状態（(b) の状態）になっていることが明らかになった。

さらに、類似の化合物についても測定を行い、その電子状態の特定や、ヨウ素の価数と白金-ヨウ素間の距離の関係についての知見を得ることができた[3]。

4)$CeFe_{1-x}Cr_xPO$ の強磁性量子臨界点の $^{57}$Fe メスバウアー効果による研究

（慶応大　神原陽一）

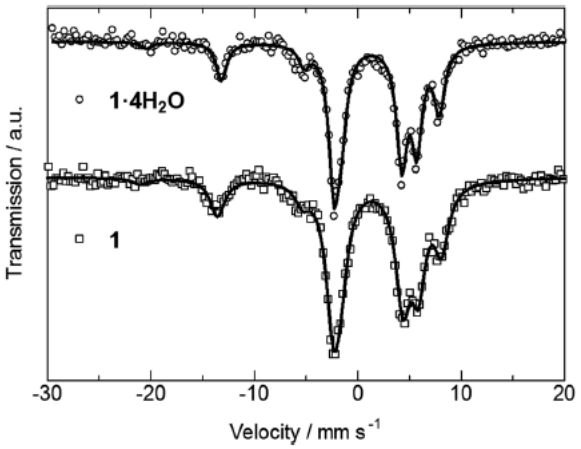



Fig. 4. $^{129}$I Mossbauer spectra of $K_2$(cis-$H_3NCH_2CH$=$CHCH_2NH_3$)[$Pt_2$(pop)$_4$I]·$4H_2O$(**1**·$4H_2O$) and dehydrated sample (**1**) at 14K.

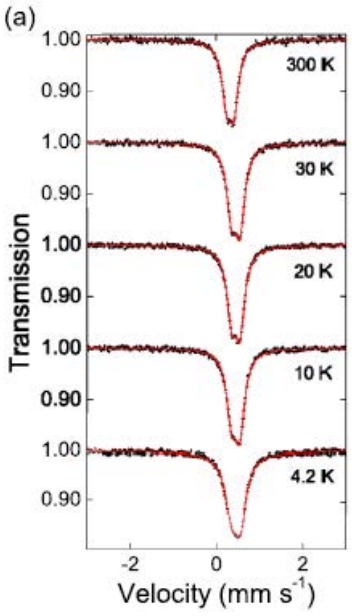



Fig. 5. $^{57}$Fe-Mossbauer spectra of $CeFe_{0.8}Cr_{0.2}PO$.

鉄系超伝導体関連物質である $CeFe_{1-x}Cr_xPO$ は低温で強磁性的な振舞いが見られるが、その磁性の起源についてはよくわかっていない。本研究では、$^{57}Fe$ メスバウアー分光により鉄の電子状態の特定を行った。Fig. 5 に $x = 0.2$ のメスバウアースペクトルを示す。4.2 K の低温まで鉄は磁気分裂を生じていないことから、磁気転移を示していないことがわかる。4.2K においてはわずかな線幅の広がりと四極子分裂の変化が見られたが、Ce の強磁性転移を反映していると推測される。これらのことから、$CeFe_{1-x}Cr_xPO$ の強磁性的な性質は鉄から生じているものではなく、主として Ce により生じていることが推測され、この系で示唆されている強磁性量子臨界点についての議論を進展させることができた。[4]

5) マルチフェロイック物質 $GaFeO_3$、$CuFeO_2$、$CuFe_{0.965}Ga_{0.035}O_2$ の $^{57}Fe$ メスバウアー効果による研究

（帝京大　中村真一）

磁気秩序と強誘電秩序の性質を併せ持つマルチフェロイック物質である $GaFeO_3$ について、低温強磁場下の $^{57}Fe$ メスバウアー分光を行った。c 軸方向に磁場をかけた時には Fe の四極子分裂が大きく増加したが、これは磁場印加によって b 軸方向に Fe 原子の位置がずれたためと考えられる。b 軸方向に磁場をかけた時にはこのずれが生じないため、四極子分裂の大きな変化は観測されなかった[5]。

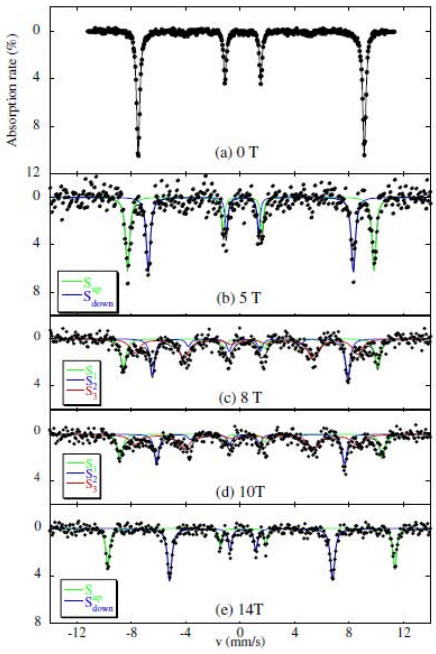



Fig. 6. $^{57}Fe$-Mossbauer spectra of $CuFeO_2$ at 4.2 K with applied magnetic fields.

$CuFeO_2$ および $CuFe_{0.965}Ga_{0.035}O_2$ についても低温強磁場下 $^{57}Fe$ メスバウアー分光測定を行った。Fig.6 に $CuFeO_2$ の 4.2 K での磁場下メスバウアースペクトルを示す。7～13 T の外部磁場下で生じる強誘電不整合相（FEIC）では(110)面内で c 軸から約 20,95, 160 度の角度でスピンが分布しているモデルで解釈することができた。このスピン配置は理論的に提案されている“complex noncollinear (CNC)”スピン配置モデルと類似するものであった。FEIC 相では、外部磁場が 7 T 以下の collinear 4 sublattice 相 (4SL)や、13 T 以上の collinear 5 sublattice 相 (5SL)より、アイソマーシフトが大きく、四極子分裂や平均内部磁場は小さくなることが分かった。また外部磁場を変えることによる内部磁場の変化も観測された。これらの変化はおそらくスピン軌道相互作用による $Fe^{3+}$イオンの電子状態の変化を反映しているものと考えられる[6]。

参考文献

[1] S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, M. Saito, S. Seto, KURRI Prog. Rep. 2014, p.81.
[2] S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Kobayashi, S. Seto, KURRI Prog. Rep. 2015, p.41.
[3] H. Iguchi, S. Kitao, M. Seto, S. Takaishi, M. Yamashita, Dalton Trans. **43** (2014) 8767.
[4] T. Okano, S. Kitao, M. Seto, T. Atou, M. Itoh, M. Matoba, Y. Kamihara, J. Appl. Phys. **117** (2015) 17E123.
[5] S. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, A. Fuwa, J. Phys. Conf. Ser. **592** (2014) 012122.
[6] S. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, A. Fuwa, N. Terada, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 024719.

Advanced applications of multi-element Mössbauer spectroscopy to condensed matter

Makoto Seto, Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Makina Saito, Takumi Kubota, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Yoichi Kamihara, Shinichi Nakamura, Keiji Shinoda, Norimichi, Kojima, Takushi Yokoyama, Masahito Kodera, Ikuya Yamada, Kouji Fujita, Masashi Takahashi, Masafumi Matsushita, Yasuhiko Yamamoto, Hiroko Yokota
seto@rri.kyoto-u.ac.jp

## （S1）　蛋白質中の D-アミノ酸を指標とした老化の基礎研究
## （L-アミノ酸ワールドにおけるパラキラリティ-の概念の重要性）

（京大原子炉）○藤井紀子

**１．はじめに：**蛋白質は 20 種類のそれぞれ性質の異なるアミノ酸が重合し、固有の立体構造を有することにより多様な機能（生体内化学反応の触媒としての酵素、酸素を運搬するヘモグロビン、抗体やホルモン、コラーゲンなどの支持体としての機能、アクチン、ミオシンなどの運動をつかさどるもの、核酸結合蛋白質など。）を担っている。蛋白質構成アミノ酸のうち、グリシンを除いた 19 種類のアミノ酸には L-体と D-体の鏡像異性体が存在する。L-体と D-体は左手と右手のような関係にあり、互いに重ね合わすことはできない。これらは光学的性質を除き物理的化学的性質は全く同じである。生命が誕生する前の原始地球上では L-体、D-体のアミノ酸が等量合成されたと考えられているが、化学進化の過程で D-アミノ酸は排除され、L-アミノ酸のみが重合して蛋白質となり、今日の生命世界が生まれたと考えられている。なぜ、D-アミノ酸が排除され L-アミノ酸が選択されたのかは生命の起原において最大の謎である。しかし、アミノ酸から原始蛋白質への進化の過程では、L-体、D-体のアミノ酸が混然一体となったポリペプチドでは無数のジアステレオマーが形成されてしまうので、立体構造形成には不利であり、どちらか一方の片手構造（ホモキラリティー)の確立が必須であったことは容易に理解できる。原始地球上では L-アミノ酸の選択→L-アミノ酸の重合→L-アミノ酸のみからなる小さなペプチド→L-アミノ酸のみの原始蛋白質→→蛋白質→生命の誕生と進化したと考えられている。したがって、生命科学の研究領域ではアミノ酸といえば L-体が当たり前であり、D-アミノ酸は生体には無縁なものと定義され 30 年ほど前には、ほとんど研究対象にはなっていなかった。

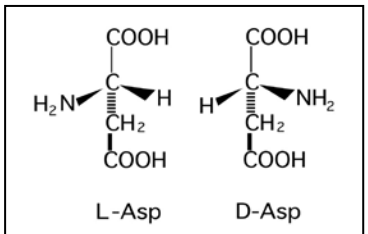


図 1　L-Asp と D-Asp

筆者は東京医科歯科大学で博士の学位を取得後、筑波大学化学系の原田馨教授の研究室で 3 年間の任期付きポストの職を得た。ここで開始した研究が筆者のライフワークとなった蛋白質中の D-アミノ酸の研究である。原田研究室においては不斉合成、隕石の中の遊離アミノ酸の光学異性体分析、ミラーの放電実験のような化学進化研究を行っていた。研究室のメンバーは有機合成、分析化学、地球化学をバックグラウンドにしている人たちで、生化学を専門にするものがいなかった。原田教授からは、研究室のテーマと合致するような生化学研究を立ち上げてほしいと言われた。「3 年という任期付きポストなのにその様な漠然としたことを言われても….」と思い、しばらくテーマ設定に悩んでいた。しかし、研究室内に歯や骨の化石中の D-アミノ酸量を測定して年代測定をしている人がいたのがヒントになった。蛋白質中のアミノ酸は生きている間はすべて D-体であるが、死んで化石になると長い年月をかけて D-体が増加し、その量は年数に対して比例しており、反応は一次反応として取り扱うことができ、反応速度定数を算出できる。彼らはこれを利用して年代測定をしていた。博士課程で蛋白質の先端研究をやっていた筆者にとっては、「目から鱗」で、生命体＝L-アミノ酸の片手構造世界といういわば当たり前のことに初めて気が付いた。しかも化石研究ではアミノ酸の種類によりラセミ化(ここでは､L-体から D-体への変化)の速度定数が異なるのを利用して、何十万年前の化石試料の年代を測定するときはラセミ化速度の遅いロイシン、千年前くらいの時はラセミ化速度の速いアスパラギン酸(Asp)というようにアミノ酸の種類を使い分けて測定していた。Asp のラセミ化は全アミノ酸の中で最も速く、100 年くらいでも数％の D-Asp は検出できそうであった。そうなると、80-100 歳くらいのヒトの加齢組織の蛋白質でも D-Asp が検出できる可能性がある。ただ、生きているヒトの蛋白質では新陳代謝で古い蛋白質は入れ替わってしまう。そこで､代謝のない組織の蛋白質を分析すれば、D-Asp を検出できるかもしれないと考え、代謝がなく、蛋白質の量が豊富な眼の水晶体を試料として、これを分析しようと検討を開始した。ところが、筆者が考えるようなことは誰もが考えつくことで、アメリカの化石学者が、ヒトの眼の中の D-Asp を検出してその速度定数を発表していたことがわかった。これには落胆したが、彼らは水晶体を丸ごとすりつぶして加水分解し、得られたアミノ酸の光学異性分析をしただけで研究を終わらせていた。化石試料とは異なり、生きている間は蛋白質の種類、蛋白質中の Asp 残基の部位に依存して、ラセミ化のしやすさは各々異なるはずである。それを明らかにするためには水晶体を丸ごとすりつぶし、化石学者の報告のような全蛋白質を加水分解した分析方法では、水晶体中のどの蛋白質のどの Asp がラセミ化しやすいのかはわからない。それを明らかにするためには水晶体の蛋白質を単離精製し、その蛋白質を構成するアミノ酸を 1 残基ごとにラセミ化しているかどうかを分析すべきであると考えた。

## 2. 水晶体蛋白質中の D-Asp

### 2-1 研究の開始時：成果の出ない 3 年間

試料は入手しやすいマウスの眼を使って実験することにした。マウスの水晶体をすりつぶして D-Asp が本当に老化によって増えているかどうかを確かめようとしたが、結果はネガテイブであった。マウスの寿命が短いこと、1 つの水晶体から得られるサンプルが微量であることも実験を困難にした。大した成果も出ないまま、最初の 3 年間の期限が切れた。しかし、この 3 年間に蛋白質中の D-アミノ酸の分析法を確立させたので、蛋白質含量の多いウシの水晶体を材料として実験を行えば、何とかデータが得られるはずと考え、任期付ポストを終了後、研究生として 2 年間この研究を継続することにした。

### 2-2 D-Asp が存在する蛋白質を突き止める。

ウシの水晶体に存在する複数の蛋白質から、一つ一つの蛋白質に分離して、蛋白質ごとにアミノ酸の D-型と L-型の比率を調べるという力業で地道な実験を続けた。誰もやっていないので、参考とすべき論文もない。出口があるのかどうかも不明な手探り状態の実験であった。そしてウシの水晶体で研究を始めてから約 2 年後に水晶体内に D-アミノ酸が蓄積されているというデータが得られた。しかも D-アミノ酸が蓄積されている蛋白質を追跡していくと、それは水晶体内の主要な蛋白質である α-クリスタリン（Cry）であることが明らかとなった。これはかなり、ラッキーな結果であった。Cry は水溶性で扱いやすく、蛋白質量も多く分析しやすい蛋白質であり、研究蓄積が豊富である。ちょうどそのころ、筑波大学内のプロジェクトで 5 年間の任期付き助手のポストを得ることができた。そこで更に実験を発展させるために、ヒトの水晶体中の D-アミノ酸分析を計画した。ヒトの試料の入手は大変困難であったが、知人を通じて 40 個の水晶体の供与を受けることができた。それまでにウシで D-アミノ酸を含む蛋白質が α-Cry であることが明らかとなっていたので、ヒトの水晶体でも α-Cry を中心に分析を行った。その結果、Asp のラセミ化は水晶体内の蛋白質で、一様に起こるのではなく、水晶体の主成分である α-Cry のサブユニットである αA-、αB-Cry に特異的に生じていることが明らかとなった。筑波大学での約 10 年の期限が終わりに近づいた頃である。

### 2-3 Cry 内での D-Asp の部位を突き止める。

研究の本丸は、これからというときに、また期限がやってきて筑波大学から退職を迫られた。これで、この研究も終わり、万事窮すと思ったとき、当時、筑波にあった武田薬品工業（株）の研究所で 3 年間の契約社員としてこの研究を継続してよいという話があり、移動した。先端的な機器、豊富な研究費、周囲の優秀な研究員との討論など、恵まれた環境下で仕事は飛躍的に進み、ヒト α-Cry のサブユニットである αA-、αB-Cry 中の D-Asp 残基の部位を特定できた。αA-Cry では 58 番目 と 151 番目の Asp が[1]、αB-Cry では 36 番目と 62 番目の Asp が特異的に D-型になっており[2]、他の部位の Asp は D-型になっていないということがわかった。特に 80 歳のヒトの αA-Cry 中の 58 番目 と 151 番目の Asp では、通常は L-型の方が圧倒的に多い生体内において、逆に D-型の方が L 型より数倍も多く単純なラセミ化反応ではない反転反応であることがわかった[1]。このときの身が震えるような興奮は今でも忘れられない。
同時に何かの間違いではないかと何度も実験を繰り返し、貴重なサンプルを無駄遣いして後悔したほどである。次いで、この画期的な成果を豊富なデータとともに論文にし、自分としては相当な自信をもって、生化学の分野で権威のある J. Biol. Chem.に投稿したが、この Journal には合致していないというわけのわからない理由で reject された。結局、別の論文に投稿し publish されたが、生体内のような穏やかな環境で、アミノ酸が加齢に伴い徐々に L-型から D-型に変化するという結果は、部位を決定し、精密な実験を積み重ねても常識に縛られた生化学者の理解は得られなかったのだろうと思われた。

### 2-4 蛋白質中での D-Asp 生成の機構を突き止める

研究開始後 13 年で、とにかく、Cry 中で D-体化しているアミノ酸を特定できた。次の段階としてはなぜ、同じ Asp なのに、D-体化が生じているところとそうでないところがあるのか？というところを突き止めたい。しかし、武田薬品との契約はここで終了。次の就職先のあてもなく、いよいよ、これで終わりかとあきらめかけたとき、人生最大級の幸運が舞い込んだ。科学技術振興事業団（JST）の「さきがけ研究 21」の「場と反応」領域の研究者に 3 年間採用されたのである。JST は何の後ろ盾もない無名研究者の「蛋白質中での Asp 残基の反転機構を解明する」という提案を採択してくれたのである。十分な研究費と支援、年に数回の刺激的な報告会が研究を進める上で大いに役立った。そして 3 年後には蛋白質中での Asp 残基の反転機構を解明できた。すなわち、これは Asp 残基に特異的に生じる反応であったのである。通常アミノ酸が生体内で D-体化するには α 炭素に結合している H が引き抜かれなくてはならないが、生体内のような温度ではこの反応は起こらない。しかし、Asp は他のアミノ酸とは異なり、側鎖にカルボキシル基を有するために 5 員環イミドを形成する。このイミド体からは H が容易に引き抜かれるの

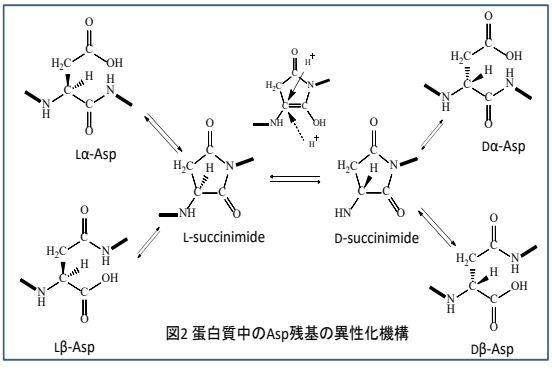


図2 蛋白質中のAsp残基の異性化機構

でここで、L 体から D 体へと反転する。両イミド体から容易に Dβ-, Dα-, Lβ 体へと異性化し、4 種類の異性体が生じる　(図 2)。本反応は Asp 残基の隣接残基が小さいアミノ酸の時　(Gly, Ser, Ala など)、および Asp 残基が蛋白質の表面に位置しているときに生じやすいということが分かった[3]。

### 3　蛋白質科学における D-アミノ酸学の創生

「さきがけ研究 21」終了後も路頭に迷いそうであったが、運良く京都大学原子炉実験所の助教授公募に応用し採用された。学位取得後 16 年目にして初めてのパーマネントポストで、こんなに嬉しいことはなく、当時の人事選考委員や赤星教授に心より感謝している。自分の研究がこの先、定年まで継続できるという幸福感をしみじみと感じた。その後、教授として、現在までにスタッフや多くの学生、所内外の共同研究者など多くの人々の支援と協力によって途切れることなくこの研究を続けることができた。現在は、白内障、加齢性黄斑変性症、皮膚硬化、アルツハイマー病のような蛋白質のフォールデイング異常を伴う加齢性疾患は D-Asp の生成がきっかけで蛋

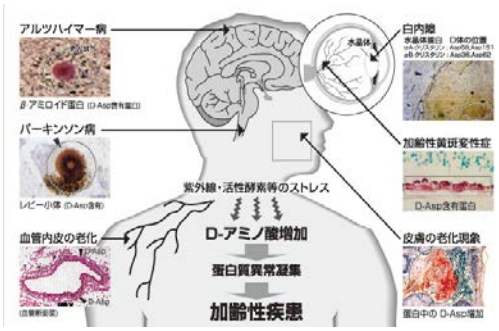



図 3　種々の老化組織の D-アミノ酸含有蛋白質　(赤、または赤褐色)

白質が異常凝集化し、発症したものと考えて研究を行っている。D-Asp 含量が多い蛋白質は不溶化し機能が低下していることなどが明らかになった[4]。また、紫外線[5-6]や放射線照射[7]でこの反応が促進することも明らかとなった。

さらに、蛋白質中での Asp の異性化速度は当初予測していたよりも速く、数年以内に数十%も異性化する部位もあることなどが明らかとなった[8]。これらの結果は生体内での Asp の異性化反応は水晶体に限らず、あらゆるところで生じている可能性も示唆していた。今まで報告例がなかったのは、そもそも「D-アミノ酸は生体内には存在しない」という思い込みがあったということに加えて、結合型 D-アミノ酸分析は煩雑で、分析しにくいという欠点があり、異分野研究者が参入しにくかったためと考えられた。そこで、筆者らは、液体クロマトグラフ質量分析装置（LC-MS）を用いた新たな分析手段で蛋白質中の Asp 残基の異性体部位を同定する方法を考案し、従来法よりも大幅に試料の必要量を少なくし、分析時間も短縮させることに成功した[9]。その方法を簡単に述べる。蛋白質は単離精製する必要はなく混合物であってもよい。蛋白質の混合物をトリプシンという酵素で切断し、得られたペプチド断片を LC-MS に導入する。ペプチドの同定は LC-MS に付属する MS/MS 分析によって行い、データベースと照合することによって簡単に行える。Asp 残基は図 2 で示したように 4 つの異性体が存在する。これら 4 つの異性体を含むペプチドは質量が同一であるが、図 4 に示すように逆相クロマトグラフを用いた液体クロマトグラフ(LC)上で4つのピークに分離する。つまり、質量が同一で複数のピークに分離しているのが異性体を含むペプチドであると判定できた。どのピークがどの Asp 異性体ペプチドに該当するのかは 4 つの異性体ペプチドを合成し、LC 上での溶出時間の比較、

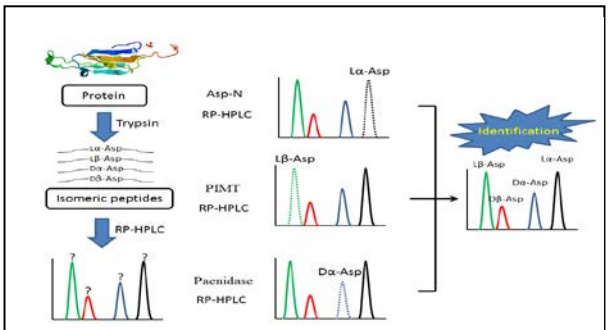



図 4　LC/MS/MS による蛋白質中の Asp 異性体分析

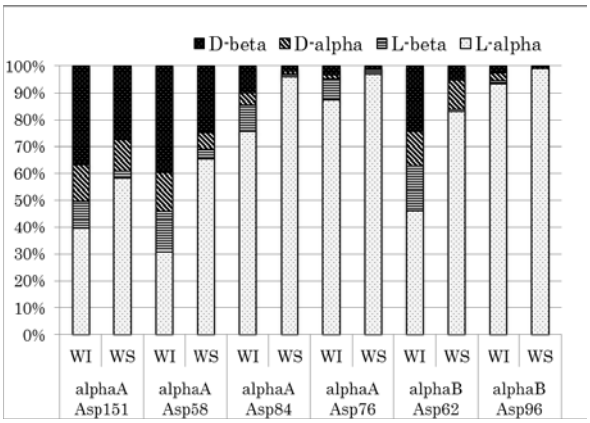



図 5　64 歳白内障患者の水晶体の可溶性 (WS) 画分, 不溶性 (WI) 画分中の αA-,αB-クリスタリン中の Asp 異性体の部位とその相対量

または図 4 に示すようにそれぞれの Asp 異性体を特異的に認識する酵素を用いることによって分析できた[10]。そのような方法を用いて得た結果を図 5 に示した。図 5 で示すように αA-クリスタリン中では Asp58,151 が, αB-クリスタリン中では Asp62 が著しく異性化していた。これは従来法で得た結果と一致した。新分析法ではこれらの残基に加えて αA-クリスタリン中の Asp76,84, αB-クリスタリン中の Asp96 の異性化部位が明らかとなった。さらに、いづれの残基においても WI 画分中のクリスタリンの方が、WS 画分のクリスタリンよりも異性化率が高かった。この結果は Asp の異性化が Cry の不溶化や凝集を引

き起こしたことを強く示唆している。また、異性体の中では D-β-体が多く存在することが明らかとなった。これは D-β-体が化学的に安定であるためだからということもわかった[8]。

一つの分野の研究の進展は分析法の進展に依存することが多い。近年、筆者らのグループ以外からも質量分析を利用した D-アミノ酸分析の報告数が大幅に増えている。もはや、加齢組織における D-アミノ酸含有蛋白質の蓄積は常識となった。当該分野の研究者人口は著しく増加していることから、今後、種々の組織からの D-アミノ酸含有蛋白質の報告が増えることが期待できる。

次段階として、代謝、防御機構の解明が必須である。体内で蓄積している D-アミノ酸含有蛋白質は L-アミノ酸ポリマーである酵素には分解されないはずである。従って、D-アミノ酸含有蛋白質は全く代謝されずに組織内に蓄積されているのか、あるいは一部代謝されて、ペプチドとして存在するのか、不明点が多い。最近、筆者らは D-アミノ酸含有ペプチドを血中で検出した。これはある蛋白質の一部分の配列を有していた。つまり、このペプチドは D-アミノ酸が含まれるためにそれ以上代謝されずに血中に存在していたものと考えられた。D-アミノ酸含有蛋白質の代謝研究なども防御機構と合わせて次の世代の興味深い研究対象となると思われる。

## 4. おわりに

D-アミノ酸は蛋白質中だけではなくて、遊離型でも存在することが知られている。遊離型の D-アミノ酸は神経回路網の活動調節、ホルモンの合成、分泌の調節などを行っている。ペプチド中では D-アミノ酸がその生理活性に必須であるペプチドが発見されている。D-アミノ酸はもはや、非天然型のアミノ酸とはいえない。こうした背景のもと、筆者は 2004 年に多くの研究者仲間とともに D-アミノ酸研究会(現 D-アミノ酸学会)を立ち上げた。以来、本学会は今日に至るまで毎年、学会を開催し、化学、工学、農学、医薬、食品化学、酵素学、細胞生物学など、多様な分野の研究者が参加し盛況を極めている。2009 年には D-アミノ酸国際会議も主催した。その後、国際会議も数年ごとに開催し、本分野は大いなる注目を集めるようになった。その間に多くの人々と D-アミノ酸関連の本も出版した[11]。生化学の中で D-アミノ酸が学問分野として認められるようになり、国際的にも新たな学問の潮流となりつつある。30 年前と比べると隔世の感がある。

本研究により進化の過程で獲得した蛋白質の L-アミノ酸ホモキラリティーは一個体の老化の過程で破たんしていることが明確になった。今後の生命科学においては、D-アミノ酸というもう一方のキラリティーも考慮したパラキラリティーの概念を導入することが生命活動、健康、老化について、より深い洞察を可能にすると思われる。従来の L-アミノ酸という一方のキラリティーだけの世界観では“片手落ち”で、解決できなかったことが D-アミノ酸を考慮することにより問題解決が図れる可能性があるからである。D-アミノ酸研究は生命を構成する分子の片手構造樹立の謎にも迫る意義深い研究である。パラキラリティーの概念は生命科学におけるパラダイムと考えられる。

D-アミノ酸を指標に生命活動、加齢や病態を理解する。その応用として疾患の予知・予防法を開発し、高齢化社会における健康寿命の伸長に貢献したいと考えている。


## 謝辞

本研究は多くの人々のご協力、ご支援と幸運に恵まれ、進展させることができました。筑波大学、武田薬品工業株式会社、さきがけ研究 21、原子炉実験所の皆様、研究室のスタッフ、学生の皆様、共同研究者の皆様方に心より感謝申し上げます。


参考文献


[1] N. Fujii *et al.,* J. Biochem, **116**, 663-669, (1994).
[2] N. Fujii *et al.,* Biochim. Biophys. Acta, **1204**, 157-163 (1994).
[3] N. Fujii *et al.,*Biophys. Biochem. Res. Commun. **263**, 322-326 (1999).
[4] N. Fujii *et al* . Amino Acids **32**, 87-94 (2007)
[5] Y. Mori *et al*.J. Chromatogr. B 879, 3303-3309 (2011)
[6] N. Fujii *et al* Biochem. Biophys. Res. Comm.**294**, 1047-1051 (2002)
[7] N. Fujii *et al* Photochem. Photobiol. **74**, 477-482 (2001)
[8] K. Aki *et al*. PLoS One. 2013; 8 (3):e58515 doi:10.1371/journal.pone.0058515.
[9] N. Fujii *et al.,* J Biol Chem. **287**, 39992-40002, (2012).
[10] H. Maeda, *et al.* Anal Chem, **87**, 561-568, (2015).
[11] Eds; H. Bruckner and N. Fujii “D-Amino Acids in Chemistry, Life Sciences, and Biotechnolgy “(2011) Wiley-VCH (Zurich, Switzerland)


Fundamental aging research using a protein-bound D-amino acid. (The importance of the idea of “Parachirality” in L-amino acid world)


Noriko Fujii
nfujii@rri.kyoto-u.ac.jp

# あ と が き

京都大学原子炉実験所では、毎年１月下旬頃に、学術講演会を開催しています。主に原子炉実験所における共同利用・共同研究成果の一部を、所員、所外の共同利用研究者はもちろん、一般の方々にお知らせすることが開催の趣旨です。第５１回京都大学原子炉実験所学術講演会は、平成２９年１月２６日と２７日の２日間にわたって開催されます。その内容は、

| | | |
|---|---|---|
| １） | トピックス講演 | ４件 |
| ２） | 新人講演 | ２件 |
| ３） | プロジェクト研究成果報告 | ３件 |
| ４） | 特別講演（定年退職教員による） | １件 |
| ５） | ポスター講演 | ３３件 |

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

平成２８年１２月

学術公開チーム

茶竹俊行（チーム長）、田中浩基（副チーム長）、沈 秀中、窪田卓見、八島 浩、北村康則、大場洋次郎、真田悠生、近藤夏子、田中良明、井本明花、高木秀之、鈴木倫代、横田香織

KUR REPORT OF
KYOTO UNIVERSITY RESEARCH
REACTOR INSTITUTE

発行所　京都大学原子炉実験所
発行日　平成 28 年 12 月
住所　　大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
　　TEL（072）451- 2300

掲載された論文等の出版権、複製権および公衆送信権は原則として京都大学原子炉実験所に帰属する。
本誌は京都大学学術情報リポジトリに登録・公開するものとする。 http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/