

日本放射化学会 10 周年企画

特別講演セッション 9 月 29 日 (火)

2S01 ~ 2S02 : 口頭発表 S 会場 (国際会議場)

若手研究者セッション 9 月 29 日 (火)

2S03 ~ 2S09 : 口頭発表 S 会場 (国際会議場)

【はじめに】放射線は広い分野で利用されていて、その経済効果は平成 17 年度を対象にした調査では 4 兆 1 千億円の規模であり、原子力発電と同じような規模になっている。米国との比較では、農業分野と医療分野で我が国と大きな開きがあり、このような分野における利用の拡大が期待される。ここでは、研究開発分野、工業分野、農業分野、医療分野で今後の発展が望まれる利用などについて示す。

2. 研究開発分野

研究開発分野で用いられる放射線は、放射光、電子線、ミュオンビーム、イオン線、中性子線、RI 起源の放射線などあらゆる放射線が用いられている。これまで利用が比較的限られていた中性子線の利用発展が期待される。たんぱく質などの機能を担う水素の働きを見るにはもっとも適した方法であると考えられている。また、ラジオグラフィーも小型中性子源が用いられるようになれば産業分野での利用の拡大が期待できる。

3. 工業分野

工業分野で経済規模の最も大きな利用は半導体製造である。半導体製造の分野では、ヨーロッパ、日本、韓国、台湾、米国の 5 地域の専門家が参加した国際半導体ロードマップ (ITRS) が半導体産業の主要な動向を予測していて、それによると DRAM Metal ハーフピッチが現在 50 nm であるのが、2019 年には 16 nm と予測している。光リソグラフィによる半導体の集積度を上げるためには、1) レジストの解像性能を上げる、2) 波長の短い光を用いる、3) 屈折率の大きな媒質を用いる、の 3 点が主要開発課題である。とくに重要なのは短い光の波長を用いることである。短い波長の光として、水銀ランプの g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm)、KrF エキシマレーザー (248 nm)、ArF エキシマレーザー (193 nm) と開発されてきた。さらに短くするためには EUV (極短紫外線) (13.5 nm) が必要となるが、まだ、技術的に多くの課題があり、世界で熾烈な競争がなされている。

4. 農業分野

農業分野で経済規模の大きいものは稲の育種である。今後温暖化により我が国の気温が高くなる場合には、環境変化に対応できるような稲の育種が重要な課題となる。国内の地方経済に大きな役割を果たしているものに、不妊虫放飼による害虫駆除がある。ウリミバエの我が国への侵入は大正 8 年に八重山群島、昭和 48 年に沖縄群島、昭和 49 年に奄美群島と拡大してきた。昭和 50 年に久米島で不妊虫放飼による駆除が開始され、平成 5 年に沖縄全県で根絶が確認され、柑橘類やゴーヤなどの本土への移動が可能になった。現在、サツマイモに寄生するイモゾウムシやアリモドキゾウムシの駆除が始まっている。

食品照射は我が国ではジャガイモだけに許可されていて、現在、香辛料に対する許可が検討されている。世界の食品の 1/4~1/2 は、発芽、害虫による食害、腐敗による損耗で失われている。放射線照射によりこれらを防ぐことができれば世界の人口増加に伴う食糧問題に大きな貢献となる。

5. 医療分野

医療分野での利用は、RIの利用と放射線発生装置の利用がある。診断の分野ではX線診断がCTによる3次元画像を用いてより精度の高い診断がなされている。RIを用いた診断ではSPECTやPETを用いて、がんの診断に多く利用されるようになっている。治療分野では、RIを用いたガンマナイフ、患部の周りに多数の小密封線源を挿入する方法、治療ではないが、重要な緩和ケアとして疼痛緩和に放射性医薬品の利用がなされている。発生装置を用いた治療では強度変調放射線治療による患部への集中度を高めたX線治療、陽子線治療、重粒子線治療が行われ、治療効果の成績も他の方法と同等あるいは勝る結果が得られている。

がんの治療では、中性子ボロン補足療法 (BNCT) が注目される。 ^{10}B をがん細胞へ送達し、ボロンの熱中性子捕獲反応で生じるLiと α 粒子でがん細胞を殺す方法で、正常細胞への影響は小さく、がん細胞を選択的に殺すものであり、正常組織の中へがん組織が浸潤している場合でも治療が可能であると考えられる。これまで、原子炉を用いて研究診療がなされてきたが、小型加速器を用いた中性子源が開発できれば病院で治療に用いることができる。

放射性医薬品による診断が普及している中で、放射性医薬品に用いるRIのほとんどが輸入に頼っている現状がある。核医学診断で最も多く用いられている $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (半減期 6.0 時間) は ^{99}Mo (半減期 66 時間) から生成されるが、半減期が短いにもかかわらず、その全てが輸入されている。世界で ^{99}Mo を製造しているのは、カナダ、オランダ、ベルギー、フランス、南アフリカの研究炉であるが、これらの炉は初臨界からすでに 40~50 年を経た老朽化した炉であり、これまでもトラブルで輸入に支障が出ているが、今年になり、最も供給量の多いカナダの炉が停止した。現在、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を用いた診断に大きな影響が出ている。また、医薬品の医療には薬事承認が必要であるが、放射性医薬品の場合、トレーサー量で診断を行うことからその薬効による副作用は無視できるレベルであり、放射線の被ばくの観点からの安全性が慎重に検討されなければならない。現在、通常の医薬品と同じ基準で審査されているのは必ずしも合理的でない。さらにPET薬剤を製造する装置についても薬事承認が必要であるが、基準がより厳しくなっている。現在、保険適用がなされているFDG以外のPET検査を進めるためにも合理的な基準で審査がなされるべきである。

我が国におけるRIの供給体制について問題の多いことから、日本学術会議 基礎医学総合工学合同 放射線・放射能の利用に伴う課題検討分科会では提言「我が国における放射性同位元素の安定供給体制について」を平成 20 年 7 月に発表した。(日本学術会議のホームページからダウンロードできます。) この中で、現在、日本原子力研究開発機構の JMTR が平成 23 年に稼働再開を目指し改修中であることから、JMTR による RI の製造を進めることを強く提言している。

5. まとめ

- 1) これまで比較的利用の少なかった中性子やミュオンの利用が期待される。
- 2) 温暖化に伴う食糧問題は重要な課題で、放射線利用により少しでも寄与できれば大きな貢献となる。
- 3) 小型加速器による中性子源の利用は産業分野や医療分野での将来の発展が期待される
- 4) 我が国における RI の供給体制の確立は重要な課題で、喫緊の課題である。
- 5) 放射性医薬品や PET 薬剤製造装置の薬事承認では合理的な基準でなされるべきである。

Utilization of Radiation – Present and Future Perspective
SHIBATA,T.

原子力は持続可能なエネルギー源であり、地球環境問題解決とエネルギーセキュリティ確保の観点で極めて重要である。現在我が国では 53 基の原子力発電所があり合計設備容量は 47.9GWe、電力供給の約 3 割を供給している。世界では、約 440 基、約 390GWe、電力の約 15%である。原子力は燃料製錬、ウラン濃縮、燃料製造などのフロントエンドや、使用済燃料の処理、放射性廃棄物の処理処分などのバックエンドと一体として考えることが重要である。このこともあって、開発初期から放射化学研究者が果たしてきた役割は大きい。

平成 21 年 6 月に政府発表された温室効果ガス発生削減の中期目標では、2020 年の温室効果ガス発生量を 2005 年比-15%にするという数値が示されている。この削減目標は決して容易なものではないが、そこでは 9 基の原子力発電所の新設と、81%の設備利用率が仮定されている。将来の電力需要に大きな伸びが期待できない状況においては、夜間電力の有効利用や、投資環境整備などの方策が有効であろう。わが国の原子力発電所設備利用率は中越沖地震の影響で柏崎刈羽原子力発電所が停止していたことがあるにしても他国に比べて極めて低い状況である。設備利用率を高めるために新検査制度がスタートし、予防保全の考え方で、運転中の検査や、次期定期検査までの運転時期を延ばせるなどの制度ができた。

2005 年に作成された「原子力政策大綱」においては、2030 年以降も総発電量の 30-40%程度かそれ以上を原子力発電にて行う、リサイクルを基本路線とする、及び 2050 年ごろに商用高速増殖炉の導入を目指すとなっている。現在 13 基の原子力発電所の新增設計画があり、3 基が建設中である。中期目標達成のための 2020 年 9 基新設とともに、2030 年 13 基導入というのは重要な意義がある。燃料リサイクルではその第一歩として 16-18 基の原子力発電所でのプルサーマルを 2015 年(2010 年から最近目標達成の年度を変更)までに行う計画である。同時に六ヶ所再処理工場の早期の操業開始と、J-MOX 工場の予定通りの操業が望まれる。六ヶ所再処理工場においてはホット試験の最後の段階であるガラス溶融で問題が生じたが、技術開発、技術移転のありかた、また、基礎研究者の関与の重要性が認識された。

現在世界の原子力発電所の主流は軽水炉である。より安全性、経済性を高めた次世代軽水炉の研究開発が国を挙げて行われている。目標としている次世代軽水炉では、濃縮度 5%超えの燃料使用、免震構造の採用、新材料使用によるプラント寿命 80 年などがある。

ウランの資源的問題も重要である。現在の確認埋蔵量で軽水炉による利用では後 100 年程度といわれている。海水中のウランの回収が経済的になれば魅力的であるが、現在まだそのレベルに達していない。吸着能力が高く、繰り返し利用にも劣化の少ない吸着材の開発が期待される。世界規模での原子力の拡大、特に、発展途上国での導入を考えるとときに重要なものは、燃料の安定供給と、使用済燃料の措置、および放射性廃棄物の処分である。また、このとき、核不拡散、核セキュリティ、原子力安全にも十分注意する必要がある。多国参加の燃料供給システムが検討されている。燃料フロントエンドではウラン濃縮がキーとなる施設である。現在は遠心分離法が主流であり、フランス、日本をはじめ、新型機の開発と実用

化への段階である。また、GE-日立ではレーザー濃縮の研究開発が進んでおり、実プラントの構想もあるようである。

使用済燃料措置については、核不拡散上の観点から、プルトニウムの単独製品を出さないことや、核分裂生成物や Np, Am, Cm などのマイナーアクチニド入りの低除染燃料などが考えられる。燃料再処理や燃料製造などではアクチノイド元素の放射化学を十分に知る必要がある。保障措置の観点では計量管理を高度に行う必要がある。核物質を精度よく測定する技術には最先端の科学と工学が求められる。核セキュリティという観点では港湾などにおける検知が重要となるがここにおいても基盤となる科学が重要である。

高レベル放射性廃棄物はガラスに固化された後、周りを炭素鋼などのオーバーパックで囲み、ベントナイトで囲った状態で地下 300m 以深の安定な地層中に埋設する計画である。安全評価においては長期的な材料の劣化、地下水の流れ、およびそれに伴う放射性核種の移行挙動が重要である。文献調査地区の公募に始まる制度が開始されており、東洋町の失敗を踏まえて、申し入れ制度との併用ができるようになった。このようなサイト選定に関する作業を着実に進めていくと同時に、処分技術の開発や、性能評価精度を高めるための核種移行に関する研究を広く進めておくことが重要である。この分野において放射化学研究は極めて重要である。

高レベル放射性廃棄物の長期的毒性を減らすために、分離変換という概念がある。マイナーアクチニドや長半減期核分裂生成物を高レベル廃液から分離後、中性子などの放射線をあてて半減期の短い核種や安定な核種に核変換するというものである。マイナーアクチニドを高速増殖炉の MOX 燃料に添加したり、高速増殖炉(FBR)でターゲット燃料として燃焼させるというのは核変換の一つの方策である。また、加速器駆動システム(ADS)にてプロトンによる破砕中性子を利用してエネルギー発生と核変換を行うという概念もある。これらの分離変換は FBR による MA の燃焼以外では研究開発の初期段階であるが、将来原子力エネルギーの利用が拡大し、分離変換がより有効にできる方法ができた段階では魅力的な手段である。分離については、MA を選択的に分離できる吸着材の開発が重要である。核変換では、中・高速中性子と物質との相互作用の評価や、より効果的な中性子発生方法など課題が多い。

将来のウラン資源の枯渇を見通して、日本、フランス、インド、中国、ロシアなどが国を挙げて研究開発を進めているのが高速増殖炉サイクルである。わが国では 2025 年ごろの実証炉の運転開始、2050 年ごろの商用炉の導入を目標としている。わが国で中心的に研究開発を進めているのはナトリウム冷却、MOX 燃料使用のループ型炉である。高速増殖炉サイクルは、まさに炉、再処理、燃料製造が一体となって研究開発されないといけない。優秀な放射化学研究者の関与が必要である。

このように原子力エネルギーの利用や、新型炉サイクルの研究開発、さらに核不拡散、核セキュリティの向上などにおいては、基礎となる放射化学の理解と、それに基づく革新的アイデアの提案、さらには政策への反映が重要である。

近年、周期表の最下段に誕生した新元素（超重元素，原子番号 $Z \geq 104$ ）の未知の化学的性質やその特異な電子状態を解明することを目的として，超重元素の化学研究が脚光を浴びている[1,2]. 我々のグループでは，Fig. 1 に示したように，理研重イオンリニアックに既設の気体充填型反跳核分離装置（GARIS）の焦点面にガスジェット搬送装置を設置し，物理的に前段分離された超重元素を液体クロマトグラフやガスクロマトグラフなどの化学分析装置に導入する新しい化学分析システムの開発を進めている[3-7]. これまで，それぞれ $^{169}\text{Tm}(^{40}\text{Ar},3n)$ ， $^{208}\text{Pb}(^{40}\text{Ar},3n)$ ， $^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne},5n)$ ， $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)$ ならびに $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)$ 反応によって生成する ^{206}Fr ， ^{245}Fm ， ^{255}No ， ^{261}Rf ， ^{265}Sg を GARIS によって質量分離し，ガスジェットによって化学実験室に引き出し，回転式連続 α 線測定装置（MANON）を用いて α 線スペクトロメトリーを行ってきた。その結果，多核子移行反応などで生成する大量の副反応生成物は GARIS によって分離除去され，目的の核種を低バックグラウンド下で計測することができた。また，ビームがガスジェットチャンバー内を通過する従来法では，ビーム強度の増大とともにガスジェット効率が激減するという問題が生じていたが，本システムではビームが GARIS によって分離されるため，数 μA の大強度でも 50%を超える高い搬送効率を達成できた。本システムは，将来，生成率が極めて小さくかつ短寿命の超重元素の化学研究において，極低バックグラウンド下における化学実験，大強度ビームの利用とガスジェット搬送効率の増大，さらに多彩な化学反応系の実現など，数々のブレイクスルーをもたらすものとして期待できる。

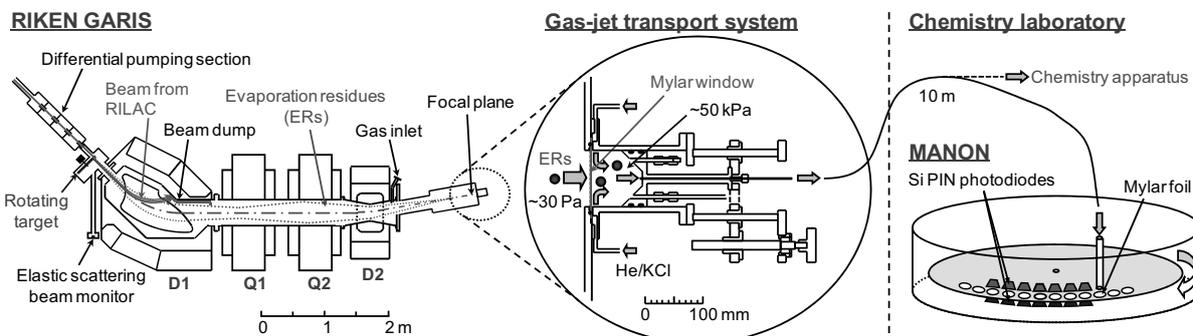


Fig. 1. Gas-jet transport system coupled to the RIKEN gas-filled recoil ion separator GARIS and a rotating wheel apparatus MANON for α spectrometry placed at a chemistry laboratory.

参考文献

- [1] M. Schädel (Ed.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
- [2] M. Schädel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 368 (2006).
- [3] H. Haba *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **8**, 55 (2007).
- [4] H. Haba *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **45**, 81 (2007).
- [5] H. Haba *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **9**, 27 (2008).
- [6] H. Haba *et al.*, *Chem. Lett.* **38**, 426 (2009).
- [7] H. Haba, 7th Workshop on Recoil Separator for Superheavy Element Chemistry (TASCA08), 31 Oct., 2008, Darmstadt, Germany.

Superheavy element chemistry -Frontiers opened by a recoil separator-
HABA, H.

2S04

J-PARC MUSE でのミュオン利用の展開

(原子力機構・先端研)○二宮和彦

日本原子力研究開発機構と高エネルギー加速器研究機構が共同して建設を行ってきた大強度陽子加速器施設 (J-PARC: Japan Proton Accelerator Research Complex) では、稼働が始まったことをうけて、7月に完成式典が盛大にとり行われた。J-PARC は線形加速器、3 GeV 陽子シンクロトロン、50 GeV 陽子シンクロトロンの3つの加速器からなっており、3 GeV シンクロトロンのビームは物質・生命科学実験施設 (MLF: Material and Life Science Experimental Facility) へと導かれ、まずミュオン生成ターゲットに照射され、次いで下流側で中性子の生成に供される。J-PARC ミュオン施設 (MUSE) では 2008 年 9 月にミュオンのファーストビームが得られ、現在すでにビーム供用実験が始まっている。ミュオンは質量が $207 \text{ MeV}/c^2$ のレプトンで、正もしくは負の電荷をもった 2 種類があり、それぞれ物質中で軽い陽子もしくは重い電子としてふるまう。ミュオンはスピンをもっており、パイ中間子の崩壊によって得られるミュオンのスピンは 100 % 偏極しているために、このスピン偏極を利用した局所場観察による物性研究 (μSR 法) が盛んにおこなわれている。J-PARC MLF では 1 MW (3 GeV, 333 μA) 運転を予定しており、これは世界最高強度のパルス状ミュオン源となり、下流側の中性子実験施設とあわせて物質研究の世界的な拠点として期待されている。

MUSE では現在 D1 および D2 の 2 本の実験ポートが整備されている。D1 ポートは運動量 50 MeV/c までの正負のミュオンが利用でき、固定の装置として μSR の検出器システムが設置されている。これを用いることで 2 K までの低温実験や磁場下での実験も可能であり、正のミュオン (主に表面ミュオン) を用いた μSR 実験がすでいくつかの物質でおこなわれており、磁性体や超伝導体などの物性物理の分野で成果を出している。D2 ポートについては 120 MeV/c までの正負のミュオンを得ることができる。D2 ポートは現在据え置き検出器は設置されていないが、それゆえに配置に自由度が大きく種々の実験、すなわちビームプロファイルの測定や、負のミュオンを用いた元素分析の基礎研究などがおこなわれている。

J-PARC は運用が始まったとはいえ、各種の改良や建設作業が今現在も進められている。加速器グループにより、1 MW 運転に向けてビーム電流の向上の調整や改良が進んでいるだけでなく、MUSE においても、MLF のダブルパルスをもつ 2 つのシングルパルスに分離して、D1 と D2 の両方のビームラインに同時にビームの取り出しを行うためのビームキッカーの建設が行われており、また超低速ミュオンの供給や表面ミュオン取り出しの新しいビームラインの建設が計画されている。

前述の通り、MUSE ではすでに共同利用実験が始まっている。今後ますます充実していく MUSE での実験に学会員諸君も積極的に参加してほしい。

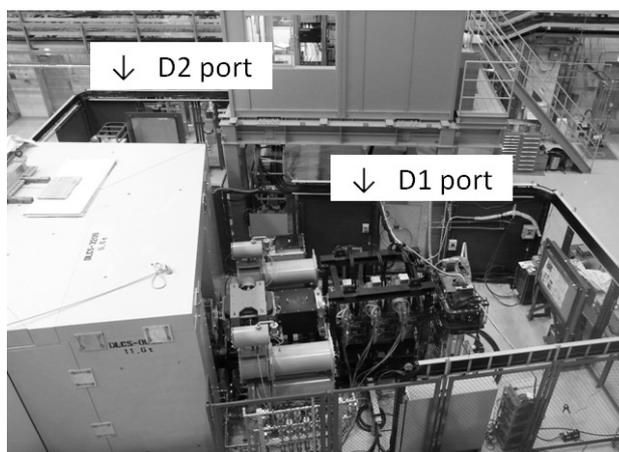


図 : J-PARC MUSE の実験ポート
現在 D1 及び D2 の 2 本が運用されている

Status and perspectives of muon science at MUSE in J-PARC
NINOMIYA, K.

2S05

放射光を用いたアクチノイドの溶存化学種の解明

(独)日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニット 池田 篤史

アクチノイドの溶液・錯体化学に関する研究は、熱力学的研究に始まり、その後発展した各種分光分析法によって飛躍的に広がった。さらに近年では、広範囲なエネルギーの光を大強度で発生させる事が出来る放射光施設の実用化により、既存の研究手法では明らかに出来なかつた様々な知見が得られている。

放射光を利用する事で発展した研究の一つとして、溶液内溶存化学種の構造解析が挙げられる。即ち、紫外・可視・赤外分光や NMR といった既存の分析手法では、溶液内化学種の構造に関する情報は間接的に得られるのみであったが、放射光施設が発生させる大強度 X 線を利用した X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy) 法や X 線散乱 (X-ray scattering) 法等により、溶存錯体の結合距離や配位数といった構造情報が直接得られるようになった。これら溶存化学種の構造情報は、様々な化学現象を理解する上での重要な基礎的知見であり、アクチノイドに関連した研究分野においても、溶液・錯体化学から地球・環境化学の分野まで、基礎～応用研究に放射光 X 線分光法が幅広く利用されるようになってきている。

上述のように、放射光 X 線分光法は、溶存錯体を始めとした様々な化学種の構造同定に非常に強力な分析手法である。一方、放射光という特殊な施設を利用する事に付帯する様々な実験上の制約があるのも事実であり、これらの諸制限のため、研究者が“本当に観察したい化学組成”の試料を“本当に観察したい化学環境下”で測定出来るとは限らない。しかしながら、研究者が対象としている化学現象を正確に把握するためには、“実試料 (real samples)”を“実際の化学環境下 (*in-situ*)”で測定出来る事が望ましいのは言うまでもない。

以上のような背景から、発表者の所属する研究グループは近年、低濃度 ($\sim\mu\text{M}$) 試料測定用 XAS システムや分光電気化学セル等、可能な限り実試料に近い組成の試料を *in-situ* で測定するための測定システムの開発を進めている。本講演では、これらの新しい放射光 X 線分光測定システムを幾つか紹介すると共に、当該システムを利用したアクチノイド化学研究の今後の展望について述べていきたい。

【はじめに】 化学のみならず物理や生物の分野で幅広く研究されている錯体化学はボトムアップ化学としての反応や合成あるいは構造といった興味だけでなく、その機能性の観点からも基礎的あるいは応用的観点から非常に注目されている物質群である。その機能性は、金属錯体のスピン状態や酸化状態などの動的電子状態に由来することが多く、動的電子状態を詳細に調べることは、学術的知見を得ることのみならず、新たな機能発現の指針を得ることができる。また動的電子状態を有する金属錯体は、スピントロニクス、混合原子価、サーモクロミズム、原子価異性、磁性、伝導性などの様々な機能性を発現する可能性を秘めており、とりわけスピントロニクス錯体や混合原子価錯体は鉄化合物における研究が盛んであり、 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いてそれらの動的電子状態を研究することは非常に有意義である。本講演ではスピントロニクス錯体と混合原子価錯体を中心に、そのメスバウアー分光法の重要性および今後の展開を議論する。

【実験】 化合物は鉄(II)および鉄(III)スピントロニクス錯体と鉄(II,III)混合原子価錯体であり、これらの磁気特性などを磁化率、単結晶構造解析およびメスバウアースペクトルなどを測定することにより詳細に物性評価を行った。

【結果と考察】 鉄(III)スピントロニクス錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BPh}_4$)は、Maeda らによって非常に詳しく研究されている化合物であり、それらのスピントロニクス錯体は高スピン状態と低スピン状態間をメスバウアータイムスケールと同程度くらいに比較的速くスピン状態間で緩和していることがメスバウアースペクトルの温度変化より分かる(Fig. 1)。これらのスピン状態間の緩和速度は、一般的に鉄(II)スピントロニクス錯体よりも 10^2 以上速いことが知られている。しかしながら近年では鉄(III)スピントロニクス錯体においても、その緩和速度が比較的遅い化合物も見出されてきている。例えば $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$)や $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}$)などが挙げられ、それらの錯体は鉄(III)では非常に珍しい光誘起スピン転移(LIESST)挙動を示すことが分かった。一方、鉄(II,III)混合原子価錯体はビフェロセンや三核錯体において Katada や Nakashima らによって詳細に研究されており、電子移動における局在化および非局在化などの電子状態がメスバウアースペクトルにより調べられている(Fig. 2)。これらの電に移動により分子のダイポールの変化が生じるため、電子移動に伴うダイポールの変化に伴う、新たな概念の強誘電性発現の可能性を秘めていることが分かる。

Application of Mössbauer spectra in the metal complexes
HAYAMI, S.

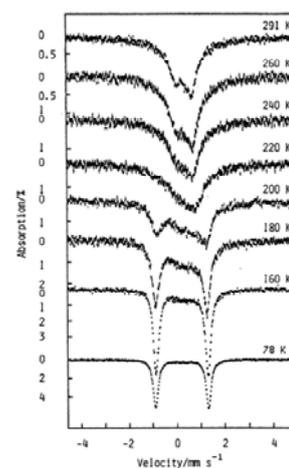


Fig. 1 Temperature dependence of the Mössbauer spectra for $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ absorbed on SD(A).

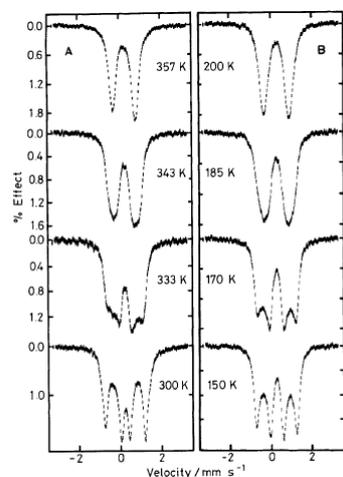


Fig. 2 Variable-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra for: (A) biferricenium tri-iodide (1); (B) biferricenium dibromiodide (2).

【はじめに】 東北大学多元物質科学研究所では放射性廃棄物の処分や使用済核燃料の再処理といった核燃料サイクルのバックエンド工学分野の課題に対する基礎研究を進めている。この工学分野は対象物がアクチノイドや核分裂生成物等の放射性物質であることから、現象理解や分析を行う上で、放射化学は研究を支える重要な基礎学問となっている。本講演では現在進行している研究の中から、アクチノイド溶液化学の基礎研究であるアクチノイドイオンと有機酸の錯生成熱力学量の測定、処分安全評価のための地下水中の放射性核種の移行挙動に影響を与える天然有機物質（フミン物質）と金属イオンの反応評価のためのシンプルな錯生成モデルの構築、および省エネルギーかつ廃棄物発生量の少ない硫化反応を用いた新しい半乾式処理法の開発研究について紹介する。

【熱量滴定法によるアクチノイドとカルボン酸の錯生成熱力学量の測定】 水溶液中でのアクチノイドイオンの有機酸との錯生成反応は基礎化学、化学分離のみならず、放射性廃棄物地層処分の安全評価の面からも重要である。この反応について、これまでの研究では主に古典的な分析化学手法により平衡定数（ギブス自由エネルギー）を求め、これを種々の分光法により決定した錯体構造と組み合わせて論じられてきた。錯生成反応の平衡を支配しているのはエンタルピー変化とエントロピー変化であり、この両者をそれぞれ分解して評価できれば、反応がどのような機構に支配され起こっているのかがより明らかになる。そこで本研究では、構造原子や炭素鎖長や芳香環の有無などが異なる種々のカルボン酸の錯生成反応の自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを熱量滴定により直接測定し、得られた反応の熱力学量(ΔG , ΔH , ΔS)を分光情報や量子計算から得られた構造等と比較することにより、反応機構について議論した。

【フミン物質と金属イオンのシンプルな錯生成モデルの構築】 放射性廃棄物の地層処分の安全評価においては、地下環境中に存在する不均質な構造を持つ有機コロイドである、フミン物質が放射性核種等の金属イオンとどの程度相互作用するかを評価し、この反応が地下水で起こる他の様々な反応（吸着、加水分解、酸化還元等）と同時に起こったときに、着目核種の化学形や溶解度がどのように変化するかを明らかにする必要がある。この目的のために、実験により得られたフミン酸と金属イオンの相互作用の実測結果を必要最小限のパラメータで反映させることが可能かつ、この相互作用を化学種平衡計算に容易に組み込むことが可能な、見かけの錯生成定数を用いた反応表現モデルを提唱した。このモデルを Ca(II) を用いた錯生成滴定実験結果や他の研究グループが報告したアクチノイドを含む様々な金属イオンとの錯生成実験の結果に適用することにより、本モデルの有効性を検証した。

【選択硫化反応を用いた新しい再処理法の開発】 核燃料サイクルの再処理工程におけるウランの分離回収、廃棄物低減および省工程化に優れる新しい乾式湿式ハイブリッド再処理法として、選択硫化と硫化物の酸溶解に基づく方法を提案し開発している。本プロセスはイオウの化学特性を利用し、核分裂生成物のみをオキシ硫化物または硫化物にし、ウランおよびプルトニウムは酸化物に保つことにより酸溶解性や磁性といった化学的および物理的性質の差を生じさせて核分裂生成物を核燃料物質から分離するという再処理法である。本プロセスの成立性を探るために、ウランや核分裂生成物の硫化および相解析を行い、分離のために最適な硫化条件を探った。

【はじめに】

環境放射能とは、人間や生物等の身の回りに存在する放射性核種に由来するものであり、大きく分けると自然起源および人為起源がある。自然起源には、宇宙線により大気中で生成する放射性核種および地球生成時から存在する放射性核種がある。人為起源のものには、大気中核実験によるグローバルフォールアウト、チェルノブイリ原発事故、および産業・軍事・医療・研究施設に由来するものがある。

【安全研究への貢献】

環境放射能研究は、放射性核種の環境中分布およびその移行挙動を解明することを中心に行われてきた。核実験は人類にとって不幸な出来事であったが、それに伴い環境中に放出された放射性核種の分布調査が行われ、物質の地球化学的知見を知る上でのトレーサとしても役に立った。その大気中核実験が停止されて40年以上、チェルノブイリ原発事故から20年以上が経過し、現在その影響を見ることは困難になりつつある。他方、原子力施設周辺住民の安全性確認のためのモニタリングや事故時の放射線影響評価として、環境放射能研究が重要である。核実験由来放射性核種の研究がグローバルな移行挙動に関するのに対し、原子力施設周辺地域での影響評価では、局所的な環境での放射性核種移行挙動に関する知見が必要である。そこでその地域に固有な核種移行予測モデルが整備され、その検証・高度化の過程において、従来の環境放射能研究の成果が集約され、環境中の放射性核種移行・挙動のメカニズム理解も進んでいる。また放射性核種だけでなく安定同位体比に着目することで、物質が環境中を移行する際の相互作用やその起源に関する情報を得て、モデル化に資することも行われている。

【今後の展望】

環境中の放射性核種から住民が受ける被ばく線量は、その環境動態と密接に関わりあうため、原子力施設等から環境へ放出される放射性核種の挙動を明らかにしておくことが常に求められる。そのためには放射性核種をさらに精度良く分析する技術が必要である。測定装置の進歩により、従来の放射能分析に依らず、質量分析による放射性核種の精密分析が進歩している。例えば誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による長半減期核種の定量、加速器質量分析装置(AMS)による ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{129}I の定量、希ガス質量分析装置による ^3H 分析などがある。これらの質量分析による放射性核種測定は、従来法より検出感度も高く、供試料量も少ないという長所を有している。しかし現在これらの手法による放射性核種のデータが不足しており、その移行挙動や線量評価を行なうためにも環境データを蓄積していく必要がある。同時に地球化学、宇宙化学分野においても大いに期待されている。

さらに課題として、放射性核種の存在状態を考慮して環境中移行挙動を評価することがある。存在状態が変化すれば環境中での移行挙動に大きく影響を与えるため、移行予測する上でその存在形態に関する情報が必要になってくる。また放射性核種の存在状態が異なれば同じ核種でも与える線量に差異が生じるため、線量を評価する上でも必要である。したがって野外調査から放射性核種の存在形態を知ることはもちろんのこと、比較影響研究として室内実験と結びつけてメカニズムを解明することが重要である。

【核医学とは】核医学は放射性同位体 (RI) を標識した放射性医薬品 (そのほとんどがトレーサー量である) を体内に投与し、臓器の機能を非侵襲的に映像化し、診断および治療に応用する医学である。そのなかでも核医学検査は臨床核医学分野の大部分を占める。Computed Tomography (CT)やMagnetic Resonance Imaging (MRI)や超音波などを用いた形態画像の情報と異なり、 γ 線を検出するSingle Photon Emission Computed Tomography (SPECT)や β^+ 線の放出に伴う511 keVの対消滅放射線を検出するPositron Emission Tomography (PET)を用いて得られた画像は組織の働き具合(機能情報)を提供するため、現在の医療では欠くことのできない存在である。核医学治療では β 線やオージェ電子、 α 線の持つエネルギーを利用し、悪性腫瘍や甲状腺の病気を治療する。その際、放射性医薬品の持つ体内での組織特異的集積性を利用し、患部へ集中的に放射線を照射して治療を行う。診断、治療のいずれにおいてもRIの持つ核特性(放射線の種類、エネルギー、半減期)が重要である。

【核医学診断の最前線】現在の核医学診断で重要な核種は ^{99m}Tc , ^{18}F である。 ^{99m}Tc は年間使用数量で*in vivo*核医学検査の80%以上を占める。 ^{18}F は2-deoxy-2- ^{18}F fluoro-D-glucose (^{18}F -FDG)として悪性腫瘍の診断などに用いられている。 ^{99m}Tc は、壊変様式や半減期、 γ 線のエネルギー、テクネチウムがとり得る種々の酸化状態が、使用数量が多い理由である。対して ^{18}F は β^+ 線とFDGのもつ腫瘍への高集積性が特長である。しかしFDGはすべての腫瘍を描画できるものではない。そこで新たなPET用核種として ^{64}Cu , ^{89}Zr , ^{124}I などが注目されている。なかでも ^{89}Zr は抗体への標識法が確立され、FDGを補完する新たなRIとして注目されている。

【 β 放射体を用いた核医学治療の最前線】臨床現場で実際にヒトに投与されているRI治療薬の全てが β 放射体である。国内では ^{89}Sr , ^{90}Y , ^{131}I の放射性医薬品が認可されており、国外では ^{32}P , ^{153}Sm , ^{186}Re などが知られている。 ^{131}I はヨウ素の甲状腺特異的集積性を利用した甲状腺機能亢進症や甲状腺ガンの治療に、 ^{32}P や ^{89}Sr , ^{153}Sm , ^{186}Re は骨特異的集積性を利用して転移性骨腫瘍等の疼痛緩和剤として用いられている。 ^{90}Y はB細胞性リンパ腫の膜抗原CD20に対するモノクローナルIgG抗体にMX-DTPAを介して標識したものを非ホジキンリンパ腫の治療に用いる。治療用に用いる核種の β 線はその特徴として生体組織内飛程が長く(1-10 mm)、比較的大きな腫瘍細胞への適応が期待される。仮に全ての腫瘍に抗原が発現していなくても、飛程の範囲内の腫瘍に対して β 線を照射することができる(cross-fire効果)。今後臨床応用が有望な核種として ^{67}Cu , ^{117m}Sn , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{177}Lu , ^{188}Re などがある。

【 α 放射体を用いた核医学治療の最前線】 α 線は生体組織内飛程が短く(50-90 μm)、LET(60-230 keV/ μm)が大きいため細胞に与える生物学的作用は大きく、その結果RBEが大きくなる。また標的傍の正常細胞が受ける被ばく線量は少なくなる。この特徴から α 線は播種性の癌や放射線感受性の高い組織(ex. 骨髄)付近の癌の治療に対して有効である。臨床および研究レベルで利用されている核種は ^{149}Tb , ^{211}At , ^{212}Bi , ^{213}Bi , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{226}Th , ^{227}Th , ^{230}U がある。いずれも、原子炉あるいは加速器により製造可能な核種である。特に、 ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{227}Th , ^{230}U は複数の壊変に伴って複数の α 線が放出されるため、*in vivo* generatorとして利用ができる。ヒトに使用経験のある核種は ^{211}At , ^{213}Bi , ^{223}Ra , ^{225}Ac である。この中でも ^{223}Ra を用いた骨転移の治療は欧米で第3相臨床試験中であり、今後放射性医薬品としての認可が期待される。

Radionuclide therapy: A interdisciplinary field of nuclear medicine and radiochemistry
WASHIYAMA, K.