

アイソトープ総合部門

部門長 中島 覚

アイソトープ総合部門をご利用いただいている皆様やいつもご支援いただいている皆様に感謝しながら、ご挨拶させていただきます。私たちは一貫して、放射性同位元素を用いた全学の教育研究支援を行うとともに、全学の放射線安全管理に務めるために日々活動を行ってまいりました。この場では、平成 25 年度の活動の一部を紹介するとともに今後アイソトープ総合部門がどうあるべきかについて述べます。

私たちの活動は放射性同位元素教育研究部と放射性同位元素管理部の二つの部で行っています。それぞれの部には 1 名ずつ専任教員が配置されており、その教員が中心になって業務を積極的に行っています。活動はそれぞれの部の活動報告にまとめられていますのでそちらをご覧ください。ここでは、特に平成 25 年度に取り組んできたことをご紹介します。私たちは、私たちの RI 施設だけでなく、東広島キャンパス内の他 RI 施設の安全管理に関しても貢献していきたいと考えています。具体的には、学内他施設の教育訓練に私たちがさらに貢献し、また空間線量などの測定に関してもできるだけ貢献できるように努力しております。このようなアイソトープ総合部門の活動については部門会議で検討しますが、学内他 RI 施設の方にもメンバーに入っていただいていますので、平成 26 年度も引き続いて学内の放射線施設の在り方や、それにアイソトープ総合部門がどのように貢献できるかについて検討を進めたいと考えています。

広島大学では、「放射線災害復興を推進するフェニックスリーダー育成プログラム ―放射線災害による人と社会と環境の破綻からの復興を担うグローバル人材養成―」が平成 23 年度、文部科学省「博士課程教育リーディングプログラム」に採択されました。このプログラムでは、分野横断的・実践的学問領域である「放射線災害復興学」を確立し、放射線災害からの復興の核となる「放射線災害から生命を護る人材」、「放射能から環境を護る人材」、「放射能から人と社会を護る人材」を育成します。そのために、本プログラムは、放射線災害医療コース、放射能環境保全コース、放射能社会復興コースの三つのコースからなります。私どものアイソトープ総合部門は放射能環境保全コースの支援をさせていただいています。また、アイソトープ総合部門はこのプログラムのトレーニングセンターとなり、アイソトープ総合部門を使用して実習が開始されました。この点に関しましてもなお一層貢献したいと考えています。

これまで、支援センターであることに重きを置いて活動してきました。アイソトープの利用はピーク時より減少したこともあり、支援だけでは評価されません。支援センターの教員であっても各自の研究を進めることは大学人として当然であります。スタッフ全員がこのことも忘れず研究活動を展開していかなければならないと考えています。今年度から理学研究科化学専攻の宮下直特任助教が私たちのグループに入り、部門独自の研究も大変活発になりました。今後も、アイソトープ総合部門での研究を積極的に行っていきます。

私たちは日本アイソトープ協会、日本放射線安全管理学会、大学等放射線施設協議会、アイソトープ総合センター長会議等を通して全国の RI 施設と連携を取りながら活動していま

す。この中では、理事や支部長として全国的にも地域的にも広島大学の代表、中国四国地方の代表との意識を持って活動しております。今年度は特に、日本放射線安全管理学会原発由来放射性物質に関する調査・対策委員会化学除染小委員会委員長等を通して汚染米発現の機構について福島支援を行ってきました。さらには、関係学協会等と協力して中学の先生方への放射線教育にも努めてきました。これからも、このような活動に努めてまいりたいと考えています。

私たちは全学的な放射線安全管理と放射線利用教育研究の推進に努めるとともに我々独自の研究も強く進めてまいります。それと同時に、放射線災害からの復興の核となる人材の育成にも、微力ですが努めてまいりたいと思います。さらに、学外での活動においても積極的に貢献したいと考えています。ぜひ関係各位のご理解を賜りたいと思います。

【専任教員の研究紹介】

フルバレンで架橋した二核錯体の酸化的付加反応 中島 寛

酸化的付加と還元的脱離は有機金属化学において大変重要な反応である。ジカルコゲニド試薬の酸化的付加反応によって得られる二核 Cp-Ru 錯体は触媒活性を持ち、その程度は二つの Cp-Ru の位置関係に大きく依存する。この酸化的付加反応の機構がわかれば、目的とする触媒のデザインにつながる。そのため我々は典型的な硫黄架橋の二核ルテニウム触媒が形成される機構を明らかにするため研究を開始した。

実験では、Fv(フルバレン)-Ru 錯体にジスルフィド試薬 $RSSR$ ($R = \text{alkyl, aryl}$) を反応させてその反応を追跡した。その結果、酸化的付加が起こる前に、ジスルフィド結合を保ったまま Ru と結合した中間体が存在することを明らかにした。その反応の中間体は結晶として単離することが可能であり、単結晶 X 線構造解析によって詳細な構造を明らかにした。図 1 に示すように、ジスルフィド試薬はその結合を保ったまま二つの Ru に配位していた。

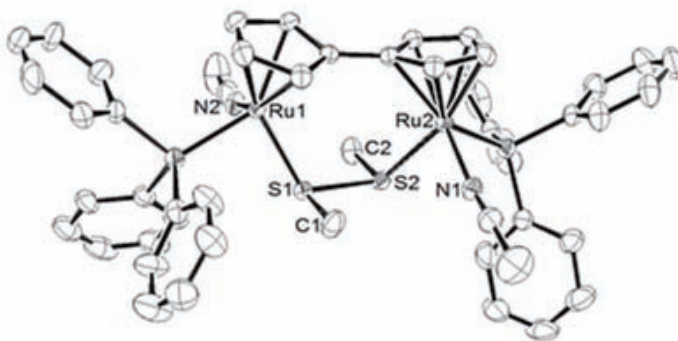


図 1 中間体の構造

次に、この中間体の NMR シグナル強度の経時変化を調べて二核触媒が形成される反応の反応速度定数を求めた。その結果、反応速度は用いる溶媒の種類によって大きく異なることを見出した。すなわち、極性の大きい溶媒では速やかに進行するのに対し、極性の小さい溶媒ではゆっくりと進行した。また、この反応の際に脱離するニトリルの溶媒和安定化エネルギーを DFT 計算により求めた。この反応

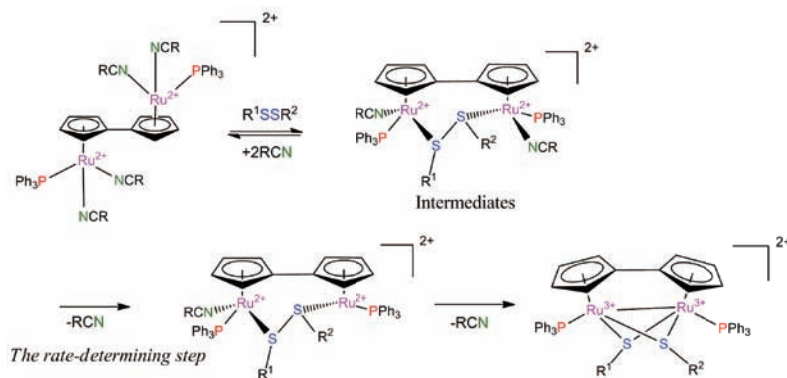


図 2 提案された酸化的付加反応の機構

の反応速度定数とニトリルの溶媒和安定化エネルギーにはよい相関がみられ、脱離するニトリルの溶媒和安定化がこの反応の反応速度を決定することがわかった。溶媒和安定化エネルギーが小さな溶媒では、配位したジスルフィド試薬の立体的な因子も効いてくることも一連の中間体の単結晶 X 線構造解析によりわかった。提案された酸化的付加反応の機構を図 2 に示す。今後、中間体からニトリルが段階的に脱離するかどうかを詳細に検討する必要がある。

ジスルフィド以外のジカルコゲニド試薬 $REER$ ($E = \text{Se, Te; R = alkyl, aryl}$) を用いても同様の検討を行った。その結果、Se では中間体から二核触媒への反応が複雑になり、NMR により配位したジスルフィド試薬の動的過程も推測された。このため、NMR 以外にも電子スペクトルの経時変化によりこの反応の反応速度定数を求めている。また、Te では新たな中間体の存在が示唆された。

今後、オスmium錯体についても検討することを計画している。ルテニウム錯体では単離が難しいジテルリドの中間体の単離を期待しており、さらなる展開を図りたい。

- 1) H. Yasuhara, K. Koga, and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 600-607 (2013).
- 2) H. Yasuhara, M. Kaneko, K. Koga, T. Tahara, and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 498-505 (2014).

【施設利用者の研究紹介】

福島第一原発事故由来放射性セシウムのスギ樹葉中の分布

サステナブル・ディベロップメント実践研究センター

田中 万也

はじめに

2011年3月に東京電力福島第一原子力発電所で起きた事故により、大量の放射性物質（特に ^{131}I 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs ）が環境中に放出された。筆者はこれまでに、土壌表層に沈着した放射性セシウムや放射性ヨウ素の殆どが表層から5 cm以内に分布していることを報告した(Tanaka et al., 2012)。これは表層土壌の除染作業において重要な情報である。しかし一方で、福島県の大部分が植生に覆われていることを考えると、森林などに沈着した放射性物質の分布を調べることも重要である。2011年12月に福島県で採取したスギの樹葉試料中の放射性セシウムの分布をオートラジオグラフ分析により調べた(Tanaka et al., 2013)。その結果、樹冠やリター層からそれぞれ採取した生葉や枯葉からは強い放射能が観察された。その放射能の分布から粒子状の放射性物質が樹冠や林床に沈着したことが示唆された。ここでは、2011年の調査から2年経過した2013年12月現在における樹葉中の放射性セシウムの分布について調べた結果を紹介する。

試料・分析方法

スギ樹葉試料は2013年12月に福島県伊達郡川俣町のスギ林にて樹冠から直接採取した。樹葉試料をイメージングプレートにセットし5日間露光した後、オートラジオグラフ像をアイソトープ総合部門に設置されたTyphoon FLA9500を用いてスキャンした。オートラジオグラフ像から読み取った放射能の強度分布から樹葉試料をいくつか分割し、それぞれを電気炉にて450°Cで灰化した後、Ge半導体検出器を用いて ^{137}Cs 及び ^{40}K の定量を行った。

結果・考察

オートラジオグラフ像からは、葉の先端部に近づくほど強い放射能が観察され、当年葉に放射性セシウムが集まっていく様子が示唆された(Fig. 1)。スポット状に強い放射能を示す点が幾つか観察されたが、これらは放射性セシウム濃度が高い細粒な土壌粒子などが樹葉表面に付着していたためと考えられる。また、これらの放射能は放射性セシウムだけではなく ^{40}K 由来の放射能の可能性も考えられる。そこで、樹葉試料を先端部から放射能強度をもとに3分割して ^{137}Cs 濃度を分析した。その結果、乾燥重量に換算して先端部から4.4, 2.9, 1.9 Bq/gの順に減少傾向が観察された。一方、 ^{40}K 濃度は先端部での濃集は認められず、オートラジオグラフ像から読み取れる先端部の強い放射能は放射性セシウムに由来するという解釈が成り立つ。同様の傾向は雄花試料においても観察された。オートラジオグラフ像から枝葉部分よりも先端の雄花部分の方が強い放射能が観察された(Fig. 2)。雄花と枝葉部分を切り分けて ^{137}Cs 濃度を分析すると、枝葉部分が0.99 Bq/gであるのに対して、雄花部分は4.4 Bq/gという測定結果が得られた。

本研究の結果から放射性セシウムは枝葉の生長とともに転流し、先端部に濃集していくことが示唆された。これまでカリウムとセシウムが類似した挙動を示すと考えられていたが、本研究の結果からはカリウムの先端部への濃集は認められなかった。樹葉中のカリウムと放射性セシウムの挙動が異なることは、カリウムを単純に放射性セシウムのアナログ元素として用いることが出来ないことを示唆している。

Tanaka et al. (2012) *Geochem. J.* **46**, 73-76. Tanaka et al. (2013) *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295**, 2007-2014.

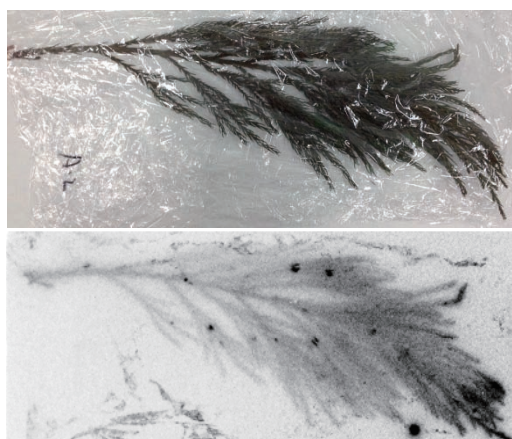


Fig. 1. スギ樹葉試料の写真（上段）及びオートラジオグラフ像（下段）



Fig. 2. スギ雄花試料の写真（左）及びオートラジオグラフ像（右）