

# 原子力における放射線効果



勝村 庸介  
Katsumura Yosuke

## 1. はじめに

筆者は1949年12月に広島県の三原市に生まれた。2歳で広島市に移り、18歳で大学に入学するまで過ごした。小学校時代には原爆の被害が色濃く残っていた。祖父は国鉄に勤務していたこともあり、原爆投下直後に広島に救援に出かけたという。これらが放射線に関わる仕事に携わることになった理由であろう。筆者の研究は放射線が及ぼす物理、化学的な効果を研究する分野で放射線化学 (radiation chemistry) と呼ばれている。対象は様々あるが、主に水を対象に仕事を進めてきた。

## 2. 卒論から大学院 (1971年10月~1975年10月)

放射線化学研究を始めたのは東大原子力工学科での卒論からである。田畑米穂先生 (当時助教授) の指導で「照射中 ESR 法による水素原子の観測」という課題であった。電子線加速器に直結した ESR 装置内の硫酸水溶液の水試料に電子ビームを照射しながら生成する水素原子を観測するものであった。大学院に進学後も継続して照射中 ESR 法による短寿命化学種の観測を進めた。当時の電子線加速器は頻繁に故障をするため、ESR 装置のみを用いてスピントラッピング法の実験も行った。後々にお世話になる石樽顕吉先生 (当時助教授) が様々なフルオロアルキルヨウ素化合物を合成し、これを光分解してフルオロアルキルラジカルを発生させトラップ剤と反応させ安定なラジカルであるスピンアダクトに変

換する。フッ素核による分裂幅の大きな ESR スペクトルが特徴で温度により可逆的に大きく変化する。アダクトのコンフォメーションの温度変化ということで、当時開発されていた分子軌道法を用いて解析した。計算機センターに出向いてカードで入力、計算結果は用紙にプリントアウトされた。現在のシミュレーションとは隔世の感がある。

## 3. 助手 (1975年11月~1984年11月)

田畑米穂先生が東海村の原子力工学研究施設の教授に昇任され、ピコ秒 (ps) 電子線ライナック建設プロジェクトを開始された。このプロジェクトを手伝うようにと東海村の原子力工学研究施設の助手に採用され、博士課程3年で中退した。ライナック建屋ができ上がり、装置の組上げが開始される頃であった。既にプロジェクトを現場で推進されていた田川精一助手 (現大阪大学名誉教授) の支援役を務めた。検収のための ps 計測の準備、装置稼働後直ちに実験に取りかけられるよう実験室の整備等を行った。忙しくて帰宅も面倒で3日に1日は研究施設で宿直をしていた。研究としては ps 分解能発光実験、原子炉「弥生」を用いた高速中性子の線量測定と高分子照射の実験を行った。この間、筆者にとって重要な3つのイベントがあった。1つは、“Fast Processes in Radiation Chemistry”なる国際会議の開催 (1982年2月8~10日) のお手伝いであった。国内研究者と海外の16名の著名な研究者を招待してのシンポジウムで、同時に東大ライナックのお披露目でもあった。

2つ目は、この縁で初めて実施した国際共同研究である。翌年にフランスのパリ南大学の Belloni さんとライナックでの徹夜実験を行った。これ以後、彼女とそのグループとは現在に至るまで交流を続けてきた。3つ目は、国際会議にも招聘されていたスイス ETH（スイス連邦工科大学）の Bühler 教授の研究室に 1984 年ポスドクとして滞在したことである。国際的な研究活動の経験をさせていただいた。

#### 4. 助教授（1984 年 12 月～1994 年 2 月）

スイス滞在中に本郷の原子力工学科の石樽研究室の助教授に採用され、1 年間のポスドク契約を 8 か月に切り上げ帰国した。原子力工学科着任に際し、これまでのように単に興味のある対象を課題とするのではなく、原子力に関わる放射線化学を行うべきだと考えた。既に石樽教授は原子炉冷却水の化学である水化学分野を日本で立ち上げ、世界的な活動をされていた。その点から、原子炉の冷却水に関わる高温水の放射線化学を選択した。その他に再処理での濃厚硝酸の放射線分解、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) の光化学と放射線化学、高分子照射効果のモデル実験、更には当時広く使用できるようになってきたエキシマーレーザーを用いた新材料開発も選択した。

(1) 高温水の放射線分解：原子炉の炉心は強い放射線場であり、 $\gamma$  線のみならず高速中性子の照射により冷却水は放射線分解し、水素や過酸化水素が発生する。これらは配管材料等の腐食環境を決定することから精度の高い評価が必要となる。線量率としては数 10 kGy/s で、100 気圧もの高い圧力、300℃もの高温であり、直接測定は困難である。したがって、計算機シミュレーションで放射線反応を評価する。Co-60 $\gamma$  線、電子線照射や原子炉「弥生」を用いた一連の研究を踏まえ、最終的に 1994, 1995 年にかけ、シミュレーション用に高温での  $\gamma$  線と高速中性子の分解 G 値を 3 つの論文にまとめた。

(2) 濃厚酸の放射線分解：使用済核燃料再処理では照射燃料は濃厚な硝酸に溶解することから、硝酸は強い放射線を受けるため放射線分解の研究が進められてきた。当時、硝酸ラジカル ( $\text{NO}_3$ ) の生成が確認されていたが、その生成機構、収量等については

不明であった。東海ライナックのナノ秒パルスラジオリシスで実験を進めた。濃厚溶液では  $\text{NO}_3$  は硝酸分子 ( $\text{HNO}_3$ ) と OH ラジカルの反応で生成することを明らかにし、 $\text{NO}_3$  のモル吸光係数を決定した。更に、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の直接効果により  $\text{NO}_3$  が生成することも示した。更に、濃厚硫酸に実験を展開し、硫酸ラジカル ( $\text{SO}_4^-$ ) 生成も硫酸分子 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) と OH ラジカルとの反応で生成、高濃度では直接効果も重要であることも確認した。高濃度酸中でのラジカルは酸分子と OH との反応、直接効果での発生の 2 つの過程が共通して存在することを、リン酸、次亜塩素酸、塩素酸等の実験に展開して示した。これらの成果は論文発表のみならず総説にもまとめた。

(3)  $\text{UO}_2^{2+}$  の光化学と放射線化学：硫酸中のウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) は光を吸収してケイ光を発する。エタノールが共存すると照射により光反応でウラナスイオン ( $\text{U}^{4+}$ ) に還元されると共にケイ光が抑制される。同様に放射線反応でも  $\text{UO}_2^{2+}$  の  $\text{U}^{4+}$  への還元反応が生じることを確認した。光反応は再処理技術の高度化にも関わる大変面白い課題ではあったが、大学の施設では実験上の制約も多く、途中でこの実験から撤退した。

(4) 高分子照射効果のモデル実験：ポリエチレンやエチレンプロピレンゴムの照射効果を模擬するために液体 n-ヘキサデカン ( $\text{n-C}_{16}\text{H}_{34}$ ) とスクアラン ( $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ ) を用い、溶質の有無による生成物のガスクロマトグラフィ、質量分析を行い、分子量分布、二重結合、溶質の取込み等を検討した。高分子内で起こり得る反応の模擬ができることを示した。

#### 5. 教授（1994 年 2 月～2015 年 3 月）

東大在職中の研究は総括すると次の 3 つにまとめられる。1 つは超臨界水の放射線化学、2 つ目は放射線医学総合研究所の重粒子線治療用加速器 HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) でのイオンビーム放射線化学、3 つ目はピコ秒パルスラジオリシスである。

1 つ目の研究対象である超臨界水は高温水の放射線化学の延長であるが、実は岡芳明教授（前原子力

委員会委員長)からの強い勧めがあった。岡先生は東大で1993年に世界で初めて超臨界水を冷却水とする超臨界圧原子炉を提案され、多くの概念設計研究を進められた。この原子炉は軽水炉に比べてエネルギー変換効率が高く、構造がシンプルでコンパクトであり、現在の軽水炉技術を活用でき実用化に近いという特徴を持つ。2001年に米国DOEによって第4世代の原子炉の1つとして選択された。その後米国は超臨界水原子炉の開発から手を引いたが、現在でもカナダや中国により精力的に技術開発されている。

2つ目のHIMACでの実験は高LETのイオンビームの放射線効果に興味を持っていたためである。各種のイオンビームが利用できること、共同利用施設として所外の研究者に開放されていたことから、1994年の稼働直後から大学を退職するまで30年の長期にわたって研究に携わるようになった。

3つ目の課題は1997年より上坂充助教授(現在の原子力委員会委員長)と協力してビーム物質相关部门を立ち上げたことから始まった。上坂先生が加速器を開発、当時ではピコ秒、サブピコ秒の電子パルスの発生技術の確立が大きな課題であった。当初は磁場を使ったパルス幅の圧縮技術の開発であったが、レーザーフォトリソを用いたpsパルス発生に展開してゆく。私の担当は、この短パルスを用いての放射線化学への展開を目指すことであった。

以下にそれぞれの成果について述べる。

## (1) 超臨界水の放射線化学

水は常圧で100℃で沸騰する。更に昇温してゆくと沸点も上昇する。300℃では約100気圧で沸騰する。更に昇温し374℃、22.1MPaに達すると液相と気相が渾然一体化した超臨界水となる。この温度、圧力を臨界点と呼び、この温度、圧力以上では超臨界水となる(図1)。現在の新鋭の火力発電所は超臨界水を利用した超臨界火力発電所となっている。

超臨界水を対象とした実験では従来のガラス容器を用いる実験手法は適用できない。280℃以上の高温になるとガラスが水に徐々に溶けるためである。そこで、サファイア窓を有する耐腐食性の Hastelloy 製超臨界実験用光学セルを作製した。光学セル内の超臨界水試料に電子線パルス照射を行い、生成する化学種を吸光分析する超臨界水のパルスラジオリ

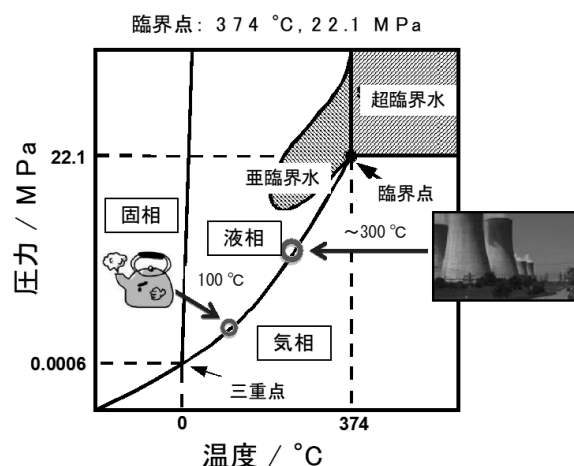


図1 横軸を温度、縦軸を圧力で示した水の相図  
1 MPa はおよそ 10 気圧である

シス実験を世界に先駆けて実施した。

測定対象は水の放射線分解で生成する水和電子( $e_{aq}^-$ )である。室温では720 nmに吸収ピークがあるが、25 MPaの圧力下で100, 200, 300, 350℃と温度が上がるにしたがい $e_{aq}^-$ の吸収ピークの波長は800, 900, 1000, 1100 nmにまで長波長シフトする。収量は超臨界水中では臨界点近辺で最大値を示すものの、更に高温500℃までの測定で収量は徐々に減少することを明らかにした。このような温度依存性の機構については未だ十分に解明されていない。更に、超臨界状態のメタノール、エタノール等の実験も進めた。

## (2) HIMACでのイオンビーム放射線化学

実験は $\alpha$ 線のマイクロ秒パルスを用いたパルスラジオリシスから始めた。イオンを用いたパルスラジオリシス実験では世界で3番目であった。低LET放射線( $\gamma$ 線、電子線)と21 MeV  $\alpha$ 線の効果を比較した。 $SCN^-$ とOHラジカルの反応で生成する $(SCN)_2^-$ 、 $S_2O_8^{2-}$ イオンと $e_{aq}^-$ の反応による $SO_4^-$ 、 $MV^{2+}$ (メチルビオローゲン)イオンと $e_{aq}^-$ あるいはOHとギ酸を用いて還元性のギ酸ラジカルで生成する $MV^+$ の収量を、電子線パルスラジオリシスと $\alpha$ 線パルスラジオリシスとで比較する。 $\alpha$ 線照射での水分解ラジカルである $e_{aq}^-$ とOHの生成収量は低LET放射線照射に比して減少していることを示した。これにより、イオンビームで生ずる水分解ラジカルの生成G値の減少を直接示すことができた。



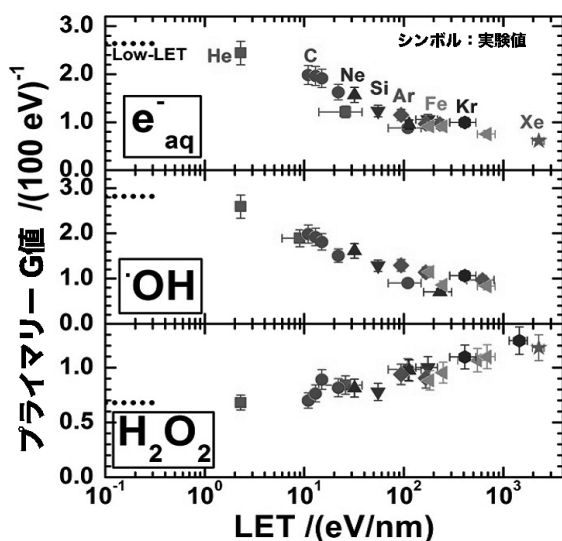


図2 LETの異なる種タイオンビームを照射した時の水分解で生じる水和電子 ( $e_{aq}^-$ ), OH ラジカル, 過酸化水素の放射線照射後 100 ns での G 値

HIMAC では He, C, Ne, Si, Ar, Fe, Kr, Xe の 8 種類のイオンが容易に照射でき, LET として数 eV/nm から 2,000 eV/nm の広い領域をカバーできる。これらを用いて水分解で生じる  $e_{aq}^-$ , OH,  $H_2O_2$  の照射後 100 ns での G 値を測定した (図 2)。LET 増大にしたがい, ラジカル ( $e_{aq}^-$ , OH) の G 値は減少,  $H_2O_2$  は増加することが示され, 更に同じ LET でも小さい原子のイオンの方が密なトラックを形成するためラジカル収量は小さく,  $H_2O_2$  収量は逆に大きくなることも明確に示した<sup>1)</sup>。

クマリンの水溶液を照射するとクマリンと OH ラジカルとの反応でケイ光性の OH 付加体が生成する。高感度なケイ光測定のため cGy の照射でも測定できるとの特徴がある。溶解度をあげたカルボキシル化したクマリンの濃度を変えて照射後のケイ光生成物収量を測定した。OH との反応速度は濃度に比例するので, 濃度が高い場合は照射後の早い時間, 低濃度では遅い時間の OH 収量が評価できるとの考えで進めた。Co-60  $\gamma$  線照射と種々のイオン照射で OH の収量の時間依存性を評価し, 有用な測定手法であることを確認した。更に, この手法を用いて重粒子イオンの核破碎反応による飛程末端の破碎イオンの寄与を測定し, PHITS コードを用いた破碎反応のシミュレーション結果と比較した。コード計算は実験結果を十分に説明できず, コードの信頼性向上が望まれること, 核破碎効果を放射線化学的に評価

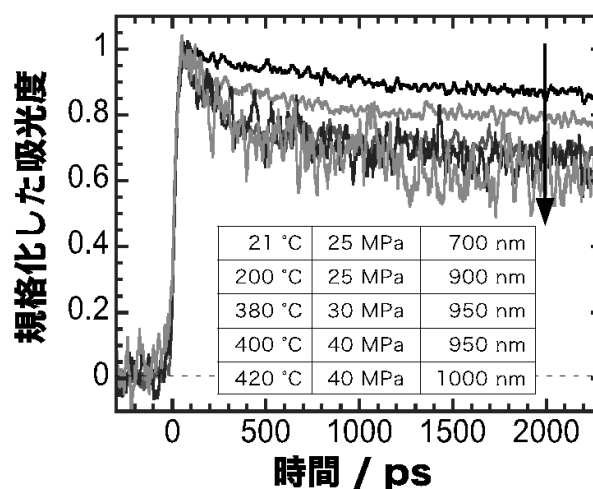


図3 水和電子の ps 挙動 表は温度, 圧力, 測定波長を示し, 矢印の上から下の信号に対応する。高温になる程, 初期の減衰が加速される。吸収はパルス照射直後の強度に規格化してある

できることを示した<sup>2)</sup>。

### (3) ps パルスラジオリシスの開発

1977 年に稼働を始めたライナックは周波数 2,856 MHz の S-バンドライナックで, 熱電子銃で発生した 2 ns 程度のパルスを 1/6 の周波数 476 MHz のサブハーモニックバンチャーで圧縮し, ps パルスを得るものであった。その後のレーザー技術の進展に伴いレーザーフォトカソードが考案された。ps の紫外レーザーで電子銃のカソードを照射することでレーザー幅の光電子を生成し, これを加速することで ps パルスを発生させる。ps パルスはレーザー光と同期しているので, このレーザーから分析光を発生して利用すれば ps パルスラジオリシスを実現するはずである。精度の高いデータを得るためには種々ノイズ成分を除去して積算し, ある波長のある時間のデータを得ることができる。時間を変えたり, 波長を変えたりして光吸収信号を得るため加速器の長時間安定性が要求される。室温や冷却水温度, 検出器近傍の空気の流れ等が安定性に大きく影響することが判明した。これらの因子を探し, それらを精度良く制御することで信頼性の高い信号を得ることができるようになった。2005 年に, 従来データが不完全であった ps での水和電子の収量を  $G = 4.2 \pm 0.2$  と決定することができた<sup>3)</sup>。更に, 各種アルコールの溶媒和電子の収量, 溶媒和の過程について

の理解が進んだ。

更に精度を上げて、高温水、超臨界水中の ps パルスラジオリシスも実現できた<sup>4)</sup>。精力的に研究を進めていた矢先、東日本大震災によりライナック、ps パルスラジオリシスシステムが大きな損傷を受けた。幸いにも復興費の支援を得て、効率よくデータが取得するために一度に広い波長領域を同時に測定できるよう改良も加え、2014年には従来よりも効率良い測定システムを実現した(図3)。

## 6. 国際共同研究

外国の研究グループとの共同研究も進めた。HIMACの実験をスタートすると同時にイオンビーム放射線化学の先駆者である J. A. LaVern 教授(米、ノートルダム大)を1996年に日本学術振興会(JSPS)の短期招聘事業で1か月間招聘し、研究に参加し学生への講義等もお願いし、更には大学院生の1か月間の米国滞在をも引き受けてもらった。2000年からはカナダのシャープルック大の J.-P. Jay Gein 教授と共同研究をスタートさせた。筆者らは実験を行い、彼らは Monte Carlo 計算により機構の解明を分担するというものであった。同じ年にフランスのパリ南大学の Belloni さんの弟子でもある M. Mostafavi 教授から高温実験の共同研究の提案があり、直ちに先方から東海に滞在し実験を開始した。パリ南大学も愛称 Elyse なる加速器を建設し、ps パルスラジオリシスにも成功している。フランス CEA の Baldacchino 博士を JSPS の長期滞在支援により2006~2007年に1年間受け入れた。これらの共同研究を通じ若手スタッフや大学院生の先方での短期滞在、逆に先方からの受入れも進めることができた。このような活動を通じて、先方の院生の修士論文や博士論文の審査会への参加の機会もあり、今や学位審査をする際には大学内部だけでなく外部、更には海外からの審査員を交えて行うのが当たり前になりつつあるのを実感している。

## 7. 留学生、外国人研究員の受入

1990年前後より留学生や外国人のポスドクを受け入れ始めた。ポーランド、ロシアからの受入れ以外は、アジアが中心で20名近くになる。中国が最

も多く、インド、タイ、インドネシア、フィリピンからも受け入れ、その内7名が女性であった。彼らの多くは母国の大学の教授や、研究所のリーダーとなっており、その活躍を見るのは嬉しいものである。

## 8. 学会活動

日本放射線化学会は1965年に設立され、日本での放射線化学研究の活動を担ってきた。事務局、理事、副会長、会長、監事等を務めると共に、放射線化学討論会の開催や若手の会の開催等を担当し学会活動に寄与してきた。

また、2006~2010年には日本原子力研究開発機構の先端基礎研究センターに「放射線作用基礎」グループが設置され、グループリーダーを努めた。この間2007年11月に東海村の日本原子力研究開発機構で International Symposium on Charged Particle and Photon Interaction with Matter-ASR2007を主宰し、3日間にわたり国内外の研究者が一堂に会したシンポジウムも開催した<sup>5)</sup>。

## 9. 国際シンポジウム開催

多くの国際シンポジウムに関わってきた。多くのものは Radiation Physics and Chemistry 誌に特集号を組んで記録として残してある。

中国とは1980年代より我々の先輩が中国の研究者と協力して日中放射線化学シンポジウムを開催していた。1990年代に入り筆者もこれに加わった。日本側のメンバーは若手に交代していくのに対し、中国側メンバーは変更がなく硬直化していた。そこで1999年を最後に、一旦中止を決めた。それに代るものとして2004年に環太平洋放射線化学シンポジウム(Asian Pacific Symposium on Radiation Chemistry, APSRC)を中国、日本、インドを加えて開催することに合意し、この後2年毎に3か国で持ち回り開催してきた。

## 10. 東京電力福島第一原子力発電所事故と関連実験

2011年3月11日(金)に東日本大震災が日本を襲った。前日の9,10日は東京で国際ワークショップ“Radiation Effects in Nuclear Technology”を主催

していた。10 数名の研究者が外国から参加したが、地震の影響で半数が日本に取り残された。東海村で被災した参加者も含め、国内に残っていた外国人参加者を日曜日早朝に東京駅から成田へどうにか送り出すことができた。

東京電力福島第一原子力発電所事故に関わる緊急実験も行った。4 号機は原子炉停止中にもかかわらず水素爆発を起こした。1 つの可能性として燃料プール内で保管中に、プールの沸騰に伴う水素ガスの発生によるものではないかとの仮説が出された。沸騰水の放射線分解実験を行い、水素の蒸気による移送等の現象を確認した<sup>6)</sup>。4 号機の水素爆発は 3 号機からの水素の流入ということであるが、現在でも詳細は不明だと思う。

## 11. 終わりに

40 年以上にわたる研究生活であったが一貫して研究の中心は水、水溶液であった。その間いろいろなことをやってきたというのが実感である。その成果のすべては同僚や研究スタッフと大学院生の協力と支えによるものであり、この場を借りて、皆様に厚くお礼を申し上げる。更に、ライナック運転管理部の皆様にも支援を感謝する。中でも室屋裕佐准教授（大阪大学）、山下真一准教授（東京大学）、林銘章教授（中国科学技術大学）には超臨界水、HIMAC, ps パルスラジオリシスの実験では中心となって活躍いただいた。

科学研究費、日本学術振興会や文科省の事業等からの研究資金支援に感謝申し上げます。

以前は放射線化学会の会員も多く、多くの大学に

放射線化学研究関連の講座があったが、現在その数は大幅に減少し、活動が弱体化していることは否めない。また、照射施設の老朽化が進むと共に稼働施設の数も減少している。しかし、放射線化学研究は今後も必要な分野であり、活動を継続してゆく必要があると考えている。

研究の第一線から離れて 6 年間、日本アイソトープ協会の常務理事としてアイソトープ・放射線の利用普及に貢献してきた。その間、筆者の関わった分野によっては進展著しく、新たな知見が加わり、当時の報告も歴史的なものに変わってきている。また一方で、その後の研究が途絶えてしまっているものもある。科学の進歩とはこんなものであろうかと考えている今日この頃である。

## 参考文献

- 1) S. Yamashita, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1224-1229 (2008)
- 2) T. Maeyama, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **80**, 1532-1537 (2011)
- 3) Y. Muroya, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 169-172 (2005)
- 4) Y. Muroya, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 331-335 (2010)
- 5) Y. Katsumura, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1119-1340 (2008)
- 6) 勝村 庸介, 福島第一原子力発電所第四号機の水素爆発の謎 – 沸騰水のラジオリシスと水素濃縮, 放射線化学, **92**, 9-12 (2011)

(東京大学名誉教授 前日本アイソトープ協会常務理事)