

2000 環太平洋国際化学会議参加記

長崎晋也*

1 会議の概要

2000年12月14日～19日にかけて、アメリカ合衆国ハワイ州ホノルルの複数のホテルにおいて、2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2000 環太平洋国際化学会議)が開催された。本会議は、アメリカ、日本、カナダ、オーストラリア、ニュージーランドの化学会の主催により5年に1回の頻度で環太平洋の真中であるハワイで開催されているものであり、今回は約20カ国から9000人を超える参加者があった。日本からはその半数である4500人の参加があった。

本会議は、化学に関連する幅広い分野を対象としており、分析化学や有機化学、無機化学、物理化学などの一般的な化学から、農業化学、環境化学、生化学なども含まれ、全てで188のセッションから構成され、それらが複数の会場で並行して開催された。

2 アクチニドに関するセッション

上述したように本会議では、多くのセッションが並行して開催されたため、本報では、報告者の発表概要とともに特に報告者の研究分野に近い「Fundamental and technological advances in actinide chemistry」と「Environmental chemistry and microbiology of actinides」について紹介する。

2.1 報告者の発表概要

フミン酸は土壌・水中に普遍的に存在する天然有機物の一種であり、その高分子電解質性と不均一な官能基分布によって特徴付けられる。また、金属イオンに対する高い錯体形成能力を有しており、環境中において、それらの金属イオンはフミン酸との間に錯体を形成して存在すると考えられている。しかし、フミン酸自身が複雑なため、マイクロなレベルでの錯体形成の評価は難しいとされている。

一方、高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価の結果からは、超長期的な放射線の毒性はウランとその娘核種からの影響は無視できないこと、最近国としても本格的に対応が検討され始めたウラン廃棄物処分の安全評価や、ウラン鉱山跡地の環境修復では、当然ウランの環

境中での挙動の解明が不可欠となる。

そこで本研究では、ウラン廃棄物処分等で問題となるウラン(VI)とフミン酸との錯体形成を評価し、その官能基の種類、立体配置や錯形成能などの不均一性に着目して検討を行うとともに、地下水コロイドとして重要な粘土系鉱物モンモリロナイト微粒子共存下での移動現象を検討し、その研究成果を発表した。とくに本研究では、フミン酸が蛍光を発生し、その蛍光スペクトルがウランと錯体を形成することでシフトし、またウランが共存することでクエンティングを受けることを利用しての蛍光分析と、成分抽出のための強力な手法である因子分析とを組み合わせて研究を行った。

実験はバッチ法で行った。pH=4.0 (HClO₄, NaOH), イオン強度 0.1M (NaClO₄) の条件下で、予め精製したAldrich社のフミン酸(10mg/l)にUO₂²⁺(10⁻⁶~10⁻⁴M)を添加し、日立製F-4500分光蛍光光度計を用いて3次元蛍光及び同期スペクトルの測定を行った。このようにして得られた一連の同期スペクトル(Quenching Profile, QP)に対して、Evolving Factor Analysis (EFA)を適用することで、各成分の濃度プロファイル(C)とスペクトル(S)にそれぞれ分離した。EFAとは、滴定などによって得られる漸進的に変化するスペクトルデータ(D)に対して固有値解析を行うことで、系に含まれる錯体数とその成分が有意に測定され始める滴下濃度を決定し、その情報を元にして最小二乗法を用いてD = C・Sの形に分離する手法である。さらに、複数の配位子と金属イオン間での競合的な錯体形成によって引き起こされるスペクトル変化を説明するためのモデルであるMulti-site Ryan Weber Model (MRW)をこの濃度プロファイルに適用することで、錯体形成のパラメータである安定化定数(logK)と配位子濃度(C_L)の評価を行った。

実験は、カラム法を用いた。UO₂²⁺溶液、UO₂²⁺をフミン酸と結合させて形成させた錯体溶液、その錯体に粒径が0.45 μm以下のモンモリロナイト微粒子を添加した溶液を作成した。直径5mm、長さ300mmのガラスカラム内に直径8 μmの石英粉末を充填し(実効空隙率0.4)、それぞれの溶液を流して、破過挙動を測定した。

3次元蛍光測定の結果より、フミン酸には2つの蛍光ピークが存在し、それらの強度変化のUO₂²⁺濃度依存性が異なることが分かった。また、EFAの結果から、QPは450nm付近にピークをもつ成分(成分1)と375nm付近にピークをもつ成分(成分2)とに分離された。この2つの成分のUO₂²⁺濃度依存性をMRWモデルを用いてフィッティング

Report on 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, by Shinya Nagasaki (nagasaki@k.u-tokyo.ac.jp)

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 Institute of Environmental Studies, The University of Tokyo 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

したところ、安定化定数 ($\log K$) と配位子濃度 (C_{Li}) は、成分 1 に対してはそれぞれ 5.04 ± 0.26 , $3.79 \pm 0.19 \mu\text{mol/l}$ と、成分 2 に対してはそれぞれ 4.03 ± 0.13 , $3.79 \pm 0.28 \mu\text{mol/l}$ と評価された。これらの値は、イオン交換法やレーザー分光法など他の手法で評価された安定化定数とほぼ同じ値であったが、2つの成分から構成されていることに言及した研究は本研究が初めてである。

一方、カラム実験では、ウランがイオンとして存在する場合には、実効空隙の数倍の溶離液を流しても破過は観測されなかった。一方、ウランがフミン酸と結合した錯体として存在しているときには、ウランは溶離液とともに破過するが、その後の破過は観察されず、全回収量は約 75% となった。残りの 25% はフィルトレーション効果などでカラム内に保持されたものと考えられた。この錯体がモンモリロナイト微粒子に結合している場合には、ウランは錯体の場合と同様に溶離液とともに破過するが、その後もわずかではあるが継続的な破過が続いた。これは錯体同様にカラム内に保持されるが、ウランあるいはウラン-フミン酸錯体がモンモリロナイト微粒子から容易に脱離して微粒子としてではなく錯体として破過してきたためと考えられた。

本研究の結果、

- (1) 6 価のウラニルイオンはフミン酸と 2 種類の結合形態で錯体を形成する
 - (2) それぞれの結合に対する安定化定数が評価できた
 - (3) 3 次元蛍光分析と因子分析は、フミン酸錯体構造解明の有力な手法である
 - (4) ウランは錯体を形成することで、カラム内の移動が促進される
- という結論を得た。

このような発表に対して、LC モデルなどの既存も錯体形成モデルとの関係、因子分析およびそこから得られる構造の物理的意味、2 種類の形態の具体的描像などに関して、質問があり、有益な議論・情報交換を行うことができた。また、フミン酸の蛍光発光には、共存する溶存酸素濃度が影響を及ぼすとのコメントに従い、帰国後直ちに溶存酸素濃度依存性を検討し、本研究の結論には影響がないことを確認した。

2.2 アクチニドのセッションの概要

「Fundamental and technological advances in actinide chemistry」のセッションは、主に固相と気相のアクチニド化学が対象とされた。そこでは、放射性廃棄物固化体の特性(照射によるアモルファス化、溶解度の変化やセラミックス系固化体の挙動など)といったこれまでよく行われてきた分野の研究とともに、様々な分光と質量分析などを組み合わせることで、固体化合物や元素としてのアクチニドの超微細構造評価や電子構造評価などが行われ、量子力学の範疇の研究が進展しつつあることを強く印象つけた。と

くに、DFT 法など量子化学理論に相対論を組み込んだ計算化学による結晶構造予測や相変化を、実験結果と比較する研究は、この 2~3 年急速に進歩してきている。

そのほか、アクチニドの可逆な酸化還元反応を利用した電力貯蔵の可能性や FBR 金属燃料のための熱力学データの整備、核軍縮で出てくる余剰 Pu の分離・貯蔵・除染・非破壊検査法に関するプロセスなど、基礎化学だけではなく、21 世紀におけるアクチニド利用に関する新技術応用を意識した発表も目を引いた。

「Environmental chemistry and microbiology of actinides」のセッションでは、レーザー分光やシンクロトロンを用いた X 線吸収分光によるアクチニドと固相やフミン酸などとの相互作用に関する研究と、アクチニドと微生物との相互作用に関する研究が主に発表された。レーザー分光に関しては、この 5~6 年日本を始め多くの研究機関で実施されている時間分解型レーザー誘起蛍光分光法による研究成果が発表され、錯体の構造や水和数、吸着構造などの知見が改めて整理された。一方、微生物との相互作用に関しては、DOE による NABIR プログラムなどに見られるように、欧米では最近精力的な研究がスタートしたことを受けて、口頭発表とポスター発表ともに多くの発表があった。しかし、固相表面での吸着や鉱物化でこれまで行われてきた手法なり議論をそのまま生体に使っているという印象を強く受けた。昔から、Migration 会議などでよく見かける人が、専門領域を広げた感もあり、また始まったばかりの領域で仕方ないのかもしれない。それでも、バクテリア表面の生体膜の構造やそこでの物質輸送が、バクテリアとアクチニドの相互作用に強く寄与していると想像されるが、見てきたような絵が先行しており、まだまだ現象論の域を出ておらず、生化学や薬学の分野から見た生体膜研究の域には遠いと感じた。有機物やバクテリアの研究は今後重要になると考えられ、領域を越えての共同研究などを展開していく必要がある。またそれが、原子力以外の領域での理解者の確保にも通じる。

3 最後に

今回、アクチニド関係のセッションや環境化学、表面化学のセッションに出席したが、シンクロトロン放射光を用いた X 線吸収分光と量子化学計算は、SEM 観察や赤外分光と同じレベルの一般的研究手法となったという印象を受けた。我が国におけるアクチニド化学分野では、必ずしもこれらの手法は一般化されておらず、今後力を入れていく必要がある。

報告者が関心のあったセッションは、主に木曜~土曜にあり、またポスター発表は金曜に設定されていたこと、ポスター会場もヒルトンホテルと便利な場所であったことは幸いであった。しかしその一方で、余りに多くのセッションが並行して開催されたことから、ホテルのバス駐車場



でのポスター発表があり,そこでは周囲の音が気になったり,関心のある発表が同時に別の会場で行われて,一方しか聞くことができなかつたりしたことは残念であった.また,日曜日のセッションにも参加したが,余りに出席者が少なく,発表者と座長しかいないような会場もあり,次回(2005年)では日程などを考えて欲しいと感じた.

今回の会議には1万人近い参加者があったが,その半数は日本からの参加者であった.日本からの参加者が会議に大きく貢献したことは嬉しいことであるが,韓国や台湾・中国,南米などからの参加者は少なく,次回には多くの参加者を期待したい.

本会議には,バックエンド部会による海外発表助成援助を受けて参加・発表することができた.部会関係者にお礼申し上げます.

