

JAERI-Review

95-024



環境中超ウラン元素の分析法と
水田土壤中の超ウラン元素移行挙動
(委託研究)

1996年2月

山本政儀*・上野 馨*・天野 光

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこみください。なお、このほかに財團法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

環境中超ウラン元素の分析法と
水田土壤中の超ウラン元素移行挙動

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
山本 政儀*・上野 馨*・天野 光

(1995年12月7日受理)

本調査報告は、環境中超ウラン元素の分析法と、日本人を含め東洋人の主食である米への移行量を予測するため、水田土壤中における超ウラン元素の濃度と挙動、滞留時間等に関する研究を総括したものである。超ウラン元素諸核種の分析・測定につき、化学分離・精製と α 線スペクトロメトリによる定量の双方を併した従来からの分析法はもとより、放射能の測定を伴わない質量分析器（誘導結合プラズマ質量分析器）による分析法をサーベイした。また、このような方法を全国の国公立農業関係試験場15機関で採取した水田土壤及びいくつかの地域から採取した年代別（1957～1989年）水田土壤に適用し、 ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{137}Cs の濃度レベルや分析、さらにこれら元素の約30年間にわたる挙動、みかけの滞留時間などを推定した結果をまとめた。本調査の結果、(1)分析法に関して、化学分離・ α 線スペクトロメトリで約0.2mBq／試料（10,000分計測）までは測定可能であり、また、質量分析法での分析では、二重収束型ICP-MSでの ^{237}Np の検出限界は0.02mBq／試料で、通常の α 線スペクトロメトリより約10倍高感度であること、(2)水田土壤における $^{239}, 240\text{Pu}$ や ^{137}Cs の蓄積量は、日本海側は太平洋側より2～3倍高いこと、(3)水田土壤中での ^{237}Np のみかけの滞留時間（50～70年）は、 $^{239}, 240\text{Pu}$ や ^{137}Cs のそれ（100～140年）よりも短いことなどがわかった。

本報告書は金沢大学からの受託報告書「水田土壤中の超ウラン元素及びCs-137の移行挙動」に加筆、修正を加え総論「環境中超ウラン元素の分析法と水田土壤中の超ウラン元素移行挙動」として取りまとめたものである。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設

Methodologies for Measurement of Transuranic Elements in Environmental Samples and Migration Behavior of Transuranic Elements in Paddy Fields

Masayoshi YAMAMOTO*, Kaori UENO* and Hikaru AMANO

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 7, 1995)

Methodologies for the measurement of transuranic elements in environmental samples and migration behavior of transuranic elements in paddy fields are reviewed in this report. Long lived transuranic elements in our environment are quite important, because their effect to human is prolonged. Migration analysis of long lived transuranic elements in paddy fields is also quite important, because rice is our main dishes.

For the methodologies about the measurement of transuranic elements in environmental samples, traditional chemical separation and purification plus alpha-ray spectrometric methods are reviewed with mass spectrometric method.

For the estimation of migration behavior of transuranic elements in paddy fields, experimental results from 1957y to 1989y in Japan are reviewed.

Important findings are as follows.

(1) Detection limit of transuranic elements for traditional chemical separation and purification plus alpha-ray spectrometric methods is about 0.2mBq/sample(10,000min counting). On contrast, detection limit of

This is a summary report about the transuranic elements in the environment, revised to the report which was originally presented by M. Yamamoto and K. Ueno entitled 'Migration Behavior of Transuranic Elements in Paddy Fields', reported under the commission to Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University.

* Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University

transuranic elements for mass spectrometric methods using High Resolution ICP-MS is 0.02mBq/sample for ^{237}Np .

(2) Integrated deposits of $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs in paddy field soils are 2~3 times higher in Pasific ocean side area than Japan sea side area in Japan.

(3) Apparent residence time of ^{237}Np in paddy field soils was estimated to be in the range of 50~70 years, which is shorter than those of $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs (100~140 years).

Keywords : Transuranic Elements, Environmental Samples, Analytical Procedure, Migration Behavior, Paddy Soil, Residence Time

目 次

1. 序 論	1
2. 超ウラン元素諸核種の分析・測定法	3
2.1 はじめに	3
2.2 ネプツニウム	3
2.2.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー	4
2.2.2 放射化分析法	5
2.2.3 質量分析法	6
2.3 プルトニウム	6
2.3.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー	7
2.3.2 液体シンチレーション法	7
2.3.3 ^{239}Pu と ^{240}Pu の分別測定法	8
2.3.4 質量分析法	9
2.4 アメリシウム	9
2.4.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー	9
2.4.2 非破壊低エネルギー γ 線スペクトロメトリー	10
2.5 キュリウム	10
2.5.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー	10
3. 水田土壤中の超ウラン元素の分布と挙動	37
3.1 はじめに	37
3.2 試 料	37
3.3 分析・測定法	37
3.3.1 非破壊 γ 線スペクトロメトリー	37
3.3.2 Pu同位体 (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) と ^{241}Am 測定	38
3.3.3 高分解能ICP-MSによる ^{237}Np 測定	38
3.4 結果と考察	39
3.4.1 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$, ^{241}Am および ^{137}Cs 蓄積量	39
3.4.2 ^{241}Am 蓄積量の時間的推移	40
3.4.3 ^{237}Np 蓄積量の時間的推移	41
3.4.4 ^{237}Np , $^{239}, ^{240}\text{Pu}$, ^{137}Cs のみかけの滞留時間の推定	43
4. 結 論	65
あとがき	66
謝 辞	66
参考文献	67

Contents

1. Introduction	1
2. Methodologies for the Measurement of Transuranic Elements	3
2.1 Transuranic Elements in the Environment	3
2.2 Neptunium	3
2.2.1 Chemical Separation and Alpha-ray Spectrometry	4
2.2.2 Neutron Activation Analysis	5
2.2.3 Mass Spectrometric Method	6
2.3 Plutonium	6
2.3.1 Chemical Separation and Alpha-ray Spectrometry	7
2.3.2 Liquid Scintillation Counting Method	7
2.3.3 Discrimitive Method for ^{239}Pu and ^{240}Pu	8
2.3.4 Mass Spectrometric Method	9
2.4 Americium	9
2.4.1 Chemical Separation and Alpha-ray Spectrometry	9
2.4.2 Non Destructive Low Energy Photon Spectrometry	10
2.5 Curium	10
2.5.1 Chemical Separation and Alpha-ray Spectrometry	10
3. Distribution and Behavior of Transuranic Elements in Paddy field Soils	37
3.1 Introduction	37
3.2 Samples	37
3.3 Analytical Methods	37
3.3.1 Non Destructive Gamma Ray Spectrometry	37
3.3.2 Analysis of Plutonium Isotopes and ^{241}Am	38
3.3.3 Analysis of ^{237}Np Using HP-ICP-MS Method	38
3.4 Results and Discussion	39
3.4.1 Integrated Deposits of $^{239}, 240\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{137}Cs	39
3.4.2 Time Variation of Deposits of ^{241}Am	40
3.4.3 Time Variation of Deposits of ^{237}Np	41
3.4.4 Estimation of Apparent Residence Time of ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$ and ^{137}Cs	43
4. Conclusion	65
Postscript	66
Acknowledgement	66
References	67

1. 序 論

1945年以来の大気圏核実験によって大量の人工放射性核種が環境に付加されてから50年、降下量がピークであった1963年から32年が経過した。当時、成層圏に打ち上げられた放射性物質は、地球規模的汚染、ことに北半球に多くの汚染を引き起しながら現在までにそのほとんどが降下した。放射性物質による環境汚染の問題とは、その終極の目的は人類がいかに汚染されているかを追求することにあると思うが、一方では、大気・陸上・海洋に関連した研究者に、局地的ないし地球的規模での物質循環を解明するためのトレーサーとしての利用の機会を与えてきた。陸上環境に限定すると、フォールアウトの最大のリザーバーである大地、すなわち土壌が環境－人体連鎖の過程における物質循環と深いかかわりがあることが早くから認識され、この方面の数多くの研究が種々のフォールアウト核種を用いて実施してきた。このような一連の研究の中で、現在なおも注目されていることは、長寿命の放射性核種で安定同位体が存在せず、しかも一般環境で種々の酸化状態を含む化学形をとりうる超ウラン元素(Np , Pu , Am)が長期的に見てどのような挙動をするかである。特にその関心は、表層土壌に蓄積したこれら超ウラン元素が時間の経過とともに、どの程度の移動速度で地中に浸透していくのか、また植物の根からの吸収がどのようにになっていくのかに集中している。その主な理由は、現在の平和利用を目的とする原子力施設等から事故などによって一般環境にこれら元素が放出される潜在的可能性が依然として存在していること、更に今日の放射性廃棄物の処理・処分問題との関連で、これら元素を将来長きにわたって人類をも含めた地球環境問題として評価しつづけなければならないことを意味するからである。

土壌中でのフォールアウト超ウラン元素、特に Pu や Am についての移動挙動に関しては数多くの知見がフィールド研究から得られてきた。しかし、同じフォールアウトの ^{137}Cs と比べると、その研究は測定に化学分離・精製を伴うこともあって非常に遅れている。 Np に至ってはさらに遅れており、つい最近データが得られるようになった状況である。

これまでに得られてきた結果は、ピーク降下時から32年経過した今日においてでさえ、フォールアウトとして表層土壌に降下した ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am 量の80~90%が表層下10cmまでに、そして残りの数10%が深さ20~30cmまでに見い出され、これら元素の下方への移動が非常に緩慢であるということである。勿論、このような濃度の深度分布に加えて、種々の溶媒や鉱酸を利用しての存在状態の研究、さらに室内トレーサー実験から移動挙動をシミュレートする試みでのデータが数多く報告されているが、いまだ断片的である。植物への根からの移行程度に関しても、存在状態あるいは化学形との関連での情報が極めて乏しく、移行係数{植物(Bq/g) / 土壌(Bq/g)}として $\text{Pu} : 10^{-7} \sim 10^{-3}$, $\text{Am} : 10^{-4} \sim 10^{-1}$, $\text{Cm} : 10^{-4} \sim 10^{-3}$, $\text{Np} : 10^{-2} \sim 10^{-1}$ の幅広い値が報告されているにすぎない¹⁾。

わが国においては、表層土壌に沈着した放射性核種の挙動を評価する上で、水田は重要な位置を占めている。すなわち、日本人の主要穀類である米(水稻)の生育の場であるため、米への移行量を予想する上でも水田土壌中の核種の濃度予測は重要である。また水田は欧米ではあまりな

じみの少ない農業形態であるため、欧米でのデータは流用する事ができない。さらにわが国では少なくなったとは言え、依然として耕地の中で水田面積の占める割合が大きい。水田土壤は、灌水、落水といった耕作作業に対応して化学的環境（酸化・還元環境）が周期的に変化する興味深い環境である。

以上の認識の上に立ち、水田土壤における挙動評価がこれまでほとんど行われてこなかった超ウラン元素（NP, Pu, Am）の濃度、蓄積レベルおよび分布、さらに挙動、特に滞留時間の評価に関して、これら元素の分析、測定法も併せて、本報告書を作成した。すなわち、第2章では環境試料中の超ウラン元素諸核種の分析・測定法について、従来の α 線スペクトロメトリーと誘導結合プラズマ質量分析器による定量法を含めて述べる。また、第3章ではこのような方法を全国各地から採取した水田土壤およびある特定地域（秋田、新潟、石川）で採取した年代別（1957～1989年）水田土壤試料に応用し、空間的時間的変動さらにこれら核種の滞留時間の推定を試みた結果を記す。本調査は水田から米への超ウラン元素の移行に関する基礎研究としてのみならず、現在日本原子力研究所で行っているチェルノブイリ地域を対象とした土壤、河川中の核種移行挙動研究に参考になる面が多いと考える。

2. 超ウラン元素諸核種の分析・測定法

2.1 はじめに

92番元素ウラン (U) よりも原子番号の大きい元素を総称して超ウラン元素と呼ぶ。環境放射能研究上注目される元素は93番元素ネプツニウム (Np), 94番元素プルトニウム (Pu) および95番元素アメリシウム (Am) で、もともと天然に極微量存在していることが確認されている同位体もあるが、そのほとんど全てが人工的なもの、すなわち1945年以来の大気圏内核実験からのフォールアウトによるものである。その他に、96番元素キュリウム (Cm) も極微量存在しているが、PuやAmに比べて無視できるくらい少ない。Table 1にこれらの核種の核特性を示す。現在の地球上における全存在量はTable 2のように推定されている^{2, 3, 4, 5)}。Table 2には長寿命放射性として重要視されている⁹⁹Tcと¹²⁹Iの存在量も含めて示してある。これらの起ウラン元素は、他の元素と異なり①安定同位体が存在しない、②物理的半減期の長い核種が多い、③生物学的に危険な α 線を放出する核種が多い、④一般環境で種々の酸化状態を含む化学形で存在できるためその挙動は複雑であるなどの特徴をもっている。現在、核燃料サイクルのバックエンド問題ともからんで、環境保全や放射線長期被曝の面から注目かつ重要視されている。環境試料中の α 線を放出するこれら超ウラン元素を測定する場合、 α 線は通過力のある γ 線などと異なって、飛跡が短いので非破壊で直接測定することはできない。現在のレベルは、Fig. 1に示す土壤中のウラン、トリウムおよびカリウム-40濃度レベルとの比較からわかるように非常に低い^{3, 4, 5, 6)}。従って、少なくとも数10g以上の試料を用い化学分離・精製を行う必要がある。その際、化学収率の補正のために一定量のトレーサー (Table 3に環境放射能研究で重要な他の核種も含めて示す⁷⁾) を添加し、以下の手順を踏む。

- (1) 試料の分離・溶出
- (2) 化学分離・精製
- (3) 測定線源の調整
- (4) 測定

以下、Np, Pu, Am, Cmの順に分析・測定法を述べる。

2.2 ネプツニウム

ネプツニウム (93番元素) 同位体のうち、環境放射能研究上注目されるのは、物理的半減期が長く、しかも生物学的に危険な α 線を放出する²³⁷Np ($T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ y, α) である。この核種は、核爆発時や原子炉内で²³⁸U ($n, 2n$) 反応、および²³⁵U (n, γ) ²³⁶U (n, γ) 反応で生成する²³⁷Uの β^- 壊変により生ずる。また同時に生成する²⁴¹Am ($T_{1/2} = 433$ y, α) の娘核種でもある。現在、この核種は核燃料再処理や高レベル放射性廃棄物の処理・処分問題とも関連して、最も重要視されている核種の一つになっている。

一般環境中で見いだせる²³⁷Np は、そのほとんどが大気圏核実験からのフォールアウトに由来

するもので、約52 TBq（約2トン）と見積られており、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ との放射能比は $3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ である⁵⁾。環境中の ^{237}Np 分析は、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ や ^{241}Am と比べてその濃度が格段に低いため、局地的放射能汚染地域のBikini⁸⁾やSellafield周辺⁹⁾のIrish 海域の海水、海底土、生物試料についてわずかに行われてきた。最近では、分析・測定法の進歩により、一般環境中の微量 ^{237}Np の測定も実施されつつある。 ^{237}Np の測定は、放射能を測定する方法と、もう一つは、この核種の壊変定数が小さいので原子数を測定する方法とに分けられる。

2.2.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

まず放射能測定による方法としては ^{237}Np が α 線を放出するので、化学分離・精製し、その後均一で薄い測定線源を電着法により作成して α 線スペクトロメーターで測定する。化学分離に伴う収率を補正するために、一定量のトレーサー核種を添加し、十分同位体交換を行ってから分析を行う。トレーサー核種には、 α 線を放出する適当な同位体がないので、 ^{243}Am からのミルкиングで容易に得られる ^{239}Np ($T_{1/2} = 2.45\text{d}$, β^- , $E\gamma : 0.106 \sim 0.334\text{MeV}$) がよく用いられる。 ^{233}U (d, α) ^{231}Pa (α , n) 反応より製造される ^{234}Np ($T_{1/2} = 4.40\text{d}$, EC > 99%, $\beta^+ : 0.046\text{ MeV}$, $E\gamma : 0.043 \sim 1.606\text{MeV}$) および ^{235}U (d, 2n)反応で製造される ^{235}Np ($T_{1/2} = 896\text{d}$, EC > 99%, ULx : 13.5keVなど) も有望視される。化学分離法としては、一般にNpが水溶液中でV価 (NpO_2^+) 状態として安定に存在するため、まず、 Fe^{2+} や I^- あるいは SO_3^{2-} でI V価状態に還元調整し、その後イオン交換法と溶媒抽出法を交互に組み合わせてNpの分離、精製を行っている。 α 線スペクトロメトリーで ^{237}Np を定量する場合Fig. 2に示すように特にスペクトル上妨害となるU (^{234}U), Th (^{230}Th), ^{231}Pa を除去することが重要である。

代表的な分析法の例として、Sellafield再処理工場周辺海域の環境放射能の研究を続けているイギリスのMinistry of Agriculture, Fisheries and Food 所属のHarveyらの方法をFig. 3に示す¹¹⁾。収率補正用のトレーサーとして ^{239}Np を用い、海水については0.1M HCl酸性とし亜硫酸ナトリウムを加えて16h放置、Fe共沈操作を行った後、沈殿を4M HNO_3 に溶解し、化学分離にはいる。海底土の場合には 500°Cで焼いた後 HNO_3 溶出、また生物試料の場合にも同様に 500°Cで灰化した後、 HNO_3 溶出さらに湿式灰化を行い、両者ともに3~4M HNO_3 溶液に調整する。次にこの試料溶液にNd、硝酸ヒドラジンを加え60°Cで10分間加熱、放冷後、フッ化アンモニウム溶液を加えてNdF₃共沈操作を行う。沈殿を HNO_3 に溶解させ、ホウ酸を加えて煮沸し大部分のフッ素をマスク除去した後、Nd(OH)₃共沈操作を行い、1M HCl溶液とする。スルファミン酸鉄(II)を加えてNp(IV)に調整した後、0.5M TTA-キシレンでNpを抽出、8M HNO_3 で逆抽出する。その後、8M HNO_3 溶液から陰イオン交換樹脂カラムにNpを捕集し、12M HClついで12M HCl-0.1M NH₄Iで洗浄して、ThおよびPuをカラムから除去し、Npを4M HClで溶離する(Uはカラムに吸着)。ステンレス板上にNpを電着した後、まず γ 線スペクトロメトリーにより ^{239}Np (回収率補正)を、ついで α 線スペクトロメトリーにより ^{237}Np を測定し、測定の幾何効率を補正して定量する。

さらに一般環境試料も含む報告として、多量の土壤試料(100~500g)を用いてのYamamotoらのフォールアウト ^{237}Np の分析報告¹²⁾がある。ここでは、土壤試料中のNpを HNO_3 -HClで溶出、10M HCl調整後、大部分のFeをまずイソプロピルエーテルで除去する。HIを加えてNp(IV)に調整後、10% TOA-キシレンでNp抽出、1M HCl-0.1M HFで逆抽出。その後、LaF₃共沈続いて陰

イオン交換カラム操作を行い、最後にもう一度Npフラクションに混入する恐れのある極微量Uを完全に取り除くために酢酸系での陰イオン交換カラム操作を実施している (α 線スペクトロメトリーで ^{237}Np と ^{234}U のピークが重なる)。Fig. 4にYamamotoらの土壤や堆積物中の ^{237}Np の放射化学分離による定量法を示す。実際の試料を分析して得た α 線スペクトル例をFig. 5に示した。この方法での検出限界は10,000分計測で約0.1mBq/試料である。

2.2.2 放射化分析法

^{237}Np の分析については、 ^{237}Np の比放射能が非常に低いので原子炉での熱中性子照射により ^{237}Np (n, γ) 反応で生成する放射性核種 ^{238}Np ($T_{1/2} = 2.117\text{d}$, β^- , $E\gamma: 0.984, 1.026, 1.028\text{MeV}$) の検出定量を利用した放射化分析法が適用しうる¹³⁻¹⁶⁾。この方法の感度と α 線スペクトロメトリーによる感度の比較は以下に示すように容易に求めることができる¹³⁾。従来の α 線スペクトロメトリーでの ^{237}Np の計数率 (A_1) は(1)式で表せる。

$$A_1 = f_1 \cdot e_1 \cdot N_1 \cdot \lambda_1 \quad (1)$$

ここで f_1, e_1 はそれぞれ分岐比、検出効率、 N_1 は ^{237}Np の原子数、 λ_1 は ^{237}Np の壊変定数である。一方、中性子照射 (n, γ) 反応によって生じる ^{238}Np 計数率 (A_2) は下式のようになる。

$$A_2 = f_2 \cdot e_2 \cdot N_1 (\phi_{th} \cdot \sigma + \phi_{epi} \cdot I) (1 - e^{-\lambda_2 T}) e^{-\lambda_2 t} \quad (2)$$

ここで f_2, e_2 はそれぞれ分岐比、検出効率、 ϕ_{th}, ϕ_{epi} はそれぞれ熱中性束、熱外中性子束、 σ, I はそれぞれ熱中性の核反応断面、熱外中性子の核反応断面、Tは照射時間、tは冷却時間である。 α 線スペクトロメトリーに対する中性子放射化分析法の感度比 (K) は、(2)/(1) より(3)式のように表せる。

$$K = \frac{A_2}{A_1} = \frac{f_2 \cdot e_2}{f_1 \cdot e_1} \times \frac{(\phi_{th} \cdot \sigma + \phi_{epi} \cdot I) (1 - e^{-\lambda_2 T}) e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1} \quad (3)$$

いま $T=24\text{h}$, $t=24\text{h}$ とし、 $\phi_{th}=2 \times 10^{12}\text{cm}^2/\text{s}$, $\phi_{epi}=10^{12}\text{cm}^2/\text{s}$, $\sigma=170\text{b}$,

$I=770\text{b}$ を(3)式に代入することにより

$$K = A_2/A_1 = 2 \times 10^4 \cdot f_2 \cdot e_2 / f_1 \cdot e_1 \text{ となる。ここで}$$

$f_2 \cdot e_2 / f_1 \cdot e_1 = (0.2 \times 0.01) / (0.7 \times 0.25) \approx 0.01$ を用いると $K=200$ となり 中性子放射化分析法は α 線スペクトロメトリーに比して約 200倍感度が高くなる。この方法で ^{237}Np を測定する場合は、通常、まず、始めにNpの放射化学分離を行い、中性子照射後、再びNpについての化学分離を行ってから放射能測定を行う。化学収率補正のため、 ^{238}Np がトレーサーとして加えられている。妨害反応としては(1) ^{238}U ($n, 2n$) $\rightarrow ^{237}\text{U} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ と(2) ^{235}U ($n,$

γ) ^{236}U (n, γ) $^{237}\text{U} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ が考えるが、 μg レベルの U では ^{237}Np 生成は無視できる。照射する前に Np の化学分離を行っているので実際にはほとんど問題にならない。

Fig. 6 および Fig. 7 に Germain らの方法¹⁶⁾ および実際の γ 線スペクトル例を示すが、この方法での検出限界は $1.3 \times 10^{-2}\text{mBq}$ ($5 \times 10^{-10}\text{mg}$) である。

2.2.3 質量分析法

^{237}Np のように物理的半減期の長い核種に対しては、放射能測定よりもむしろ原子数を測定する方法が手取り早い。この方法に用いられる質量分析法としては従来より使用されてきた表面電離型質量分析法 (TIMS)^{17), 18)} が挙げられるが、これまで特殊な目的に使用され、高価であるためにそれほど多く普及していない。我が国では、環境中の長寿命放射能を測定する目的でのこの機器は 1 台もない。近年、この質量分析法に代わって、プラズマをイオン源とする誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が注目されるようになり、高感度多元素分析が可能な方法として利用が急速に進んでいる。質量分析部には四重極型のものが普及しているが、近年高分解能の二重収束型のものも市販されている。 ^{237}Np の分析に関しては、すでにこの方法が実試料に適用されており大きな威力を発揮している。

筑波大の Kim らは丸文株式会社の四重極型 ICP-MS (VG/Elemental Plasma Quad PQ2Plus) を使用して、比較的高濃度にフォールアウトを蓄積している土壌、およびイギリスの Sellafield 再処理工場からの廃液で汚染されている Irish 海の堆積物中の ^{237}Np を測定した¹⁹⁾⁻²²⁾。Fig. 8, Table 4 にそれぞれ ICP-MS の概念図、検出限界を示す。Table 4 からわかるように、0. 数 pg/ml の濃度レベルが測定可能である。実際の試料に対しては、 α 線スペクトロメトリーの項で記したような Np の化学分離・精製がスペクトル干渉やマトリックス効果などをなくする上で必要である。

IAEA の Baxter らのグループ²³⁾⁻²⁴⁾ は、ICP-MS の試料導入部に通常のネブライザーによる溶液 (効率 1 ~ 3 %) と併せて電熱気化法 (ETV) も検討しており、後者の方法では Irish 海のランベングラスからの堆積物 1 g で十分に ^{237}Np や ^{239}Pu , ^{240}Pu も測定できることを報告している。さらに高感度な方法として二重収束型 ICP-MS (Fig. 9) を用いる方法も検討されている²⁵⁾。

Table 5 に二重収束型 ICP-MS の検出限界を示す。検出限界は $10^{-3}\text{pg}/\text{ml}$ で四重極型 ICP-MS のそれよりも数 10 倍高感度である。

2.3 プルトニウム

プルトニウムは、ここで取り上げた核種の中で最も多く研究され、その分析法に関する多くの報告例がある。我が国でもすでに諸成果を取り入れた科学技術庁編：“プルトニウム分析法”²⁶⁾ および “プルトニウム・アメリシウム逐次分析法”²⁷⁾ が作成されている。大気圈核実験によって ^{238}Pu (8 kCi), ^{239}Pu (210 kCi), ^{240}Pu (150 kCi), ^{241}Pu (4600 kCi) などの Pu 同位体が環境中に放出してきた。これらの核種は β 線放射体の ^{241}Pu を除いてすべて α 線放射体である。したがって、特別な場合を除いてほとんど化学分離・電着後、 α 線スペクトロメトリーによって測定される。最近 ICP-MS を利用した測定も報告されつつある。

2.3.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

α 線スペクトロメトリーでPu同位体の ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu を測定する場合, 化学分離・精製が不可欠である。収率補正用のトレーサーには, 以前 ^{236}Pu ($T_{1/2} = 2.85\text{y}$, $E\alpha=5.77\text{MeV}$) が用いられたが, 最近は ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3.76 \times 10^5\text{y}$, $E\alpha=4.90\text{MeV}$) が一般的である。後者のトレーサーは, 半減期が長く, 目的とする ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu より α 線エネルギーが低く, しかも ^{242}Pu の娘核種 ^{238}U の成長が無視できる利点がある。化学分離においては大量の共存イオンのみならず, α 線スペクトロメトリーの際妨害となるFig. 10に示す核種との分離が重要である。

試料溶液の調整に関しては, 土や堆積物試料については500°C程度で灰化後, 硝酸あるいは王水で煮沸浸出, 生物試料の場合には450°Cで灰化を行い, 硝酸-過酸化水素-過塩素酸等により完全分解を行う。また水試料については, Fe(Ⅲ)担体を加えて Fe(OH)_3 にPuを共沈させる。試料溶液の調整でとくに問題となる点は, 試料が難溶性の焼結プルトニウムを含んでいる場合で, 硝酸のみによる溶出方法では十分プルトニウムを溶出させることができない。この場合には, フッ化水素酸-硝酸混合溶液による処理操作方法が取入れられている。さらに完全に近い方法としては, フッ化カリウム熔融, ピロ硫酸塩熔融¹⁹⁾, 硫酸水素アンモニウム熔融²⁰⁾を行う方法が報告されている。試料溶液の調整後は, 一般に陰イオン交換カラム樹脂分離またはTOA-キシレン溶媒抽出分離によりプルトニウムを分離・精製し, 硫酸アンモニウム系電解液に溶解させ, ステンレス板上にプルトニウムを電着して α 線スペクトロメトリーにより定量する。Fig. 10には ^{242}Pu トレーサーを用いた場合のプルトニウムの代表的な α 線スペクトルを示してある。 ^{239}Pu と ^{240}Pu は α 線エネルギーが接近していて弁別不可能なので両者の和 $^{239, 240}\text{Pu}$ として定量される。

2.3.2 液体シンチレーション法

イオン交換法あるいはTOA-キシレン溶媒抽出法によりプルトニウムを精製したのち, シンチレーターを加え, 最近発達の著しい低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置でプルトニウムを測定することが可能である。液体シンチレーション測定装置は, 半導体検出器に比べてエネルギー分解能が悪いので, α 線放射能のPuに対しては, $^{238}\text{Pu} + ^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ の合計が得られる³⁰⁾。

また β 線に対しても計数効率が高いので, ^{241}Pu の測定が同時にできる。通常この方法は, 多試料を迅速かつ簡便に測定する方法として用いられている。回収率補正用トレーサー(^{236}Pu または ^{242}Pu)を添加出来ないので, 正確な分析結果を得るために操作を注意深く行い, 回収率を高める必要がある。 β 線放射体の ^{241}Pu を正確に測定する場合にはこの液体シンチレーション法が最適である。Igarashiらは補正用のトレーサーを添加してプルトニウムを化学分離・精製し, 得られたPuフラクションを2等分して, 一方を α 線スペクトロメトリー他方をInstagelを加えて液体シンチレーションカウンターで計測(Aloka LB-1)を行うことにより, 下記式を用い ^{241}Pu を正確に測定する方法を報告している^{31, 32)}。Fig. 11の上部にAloka LB-1での測定条件, 下部にスペクトル例を示す。この測定では, $^{241}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比が得られるので, ^{241}Pu 濃度は α 線スペクトロメトリーによって得られる $^{239, 240}\text{Pu}$ 濃度をこの比に乗じて求めることが

きる。

$$\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}, ^{240}\text{Pu}} = \frac{\text{LSC}(\beta)}{\text{LSC}(\alpha)} \times \frac{\text{ELSC}(\alpha)}{\text{ELSC}(\beta)} \times \frac{\alpha(\text{Total})}{\alpha(^{239}, ^{240}\text{Pu})}$$

ここで $\text{LSC}(\beta)$ = 液シンによる ^{241}Pu の計数率

$\text{LSC}(\alpha)$ = 液シンによる 全アルファー線の計数率

$\text{ELSC}(\beta)$ = 液シンによる ^{241}Pu の計数効率

$\text{ELSC}(\alpha)$ = 液シンによる 全アルファー線の計数効率

$\alpha(\text{Total})$ = α 線スペクトロメトリーでの全アルファー線計数率

$\alpha(^{239}, ^{240}\text{Pu})$ = α 線スペクトロメトリーでの $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ の計数率

2.3.3 ^{239}Pu と ^{240}Pu の分別測定法

環境試料中に検出されるPuは質量数が238から242の同位体からなっている。Puの同位体組成はその起源(核実験由来のフォールアウト、核爆弾の材料、核燃料再処理)によって異なるので、その由来を知るには同位体組成を測定することが有効である。通常行われているSi検出器による α 線測定ではエネルギーの接近している ^{239}Pu と ^{240}Pu の分離は出来ず、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の測定は、ほとんどが質量分析器を行ってなされている。Table 6にこれまでに開発してきた方法をまとめて示す³³⁻⁴¹⁾。Puレベルが高い場合にはUmezawaらの γ 線測定による方法も適用できる。通常の環境試料では、レベルが低く、適用は不可能である。質量分析法以外の方法で実際の試料に適用して良好な結果を得ているのは、KomuraらのGe-LEPSによるLX線測定とSi(Au)検出器による α 線測定を組み合わせた方法で、比較的簡単に ^{239}Pu と ^{240}Pu を測定できる。以下にその測定法の原理を示す³⁹⁾。

α 線測定によって得られる $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ の全放射能(α)に占める ^{239}Pu および ^{240}Pu の割合をそれぞれ f および $1-f$ とし、 $^{238}\text{Pu}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 放射能比を β とする。一方、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu および ^{240}Pu からのLX線の放出率を l_s 、 l_g 、 l_o とし、LX線の全放射能を[LX]であらわせば(1)、(2)式が得られる。

$$[\alpha] = [\alpha] \cdot f + [\alpha] (1 - f) \quad (1)$$

$$[\text{LX}] = [\alpha] l_s f + [\alpha] l_o (1 - f) + [\alpha] (\beta) l_g \quad (2)$$

$$(1)(2) \text{ 式より } [\text{LX}] / [\alpha] = l_s f + l_o (1 - f) + (\beta) l_g \quad (3)$$

$$\text{従って } f = \frac{[\text{LX}] / [\alpha] - (l_o + (\beta) l_g)}{l_s - l_o} \quad (4)$$

l_s 、 l_g 、 l_o の値は、既知であるから $(\text{LX}) / [\alpha]$ 比および (β) を測定すれば f を求めること

ができ、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の算出が可能である。[LX] / [α] 比の絶対値は[LX] / [α] 比の正確に知られている ^{241}Am を同一条件で測定し、これで規格化すれば容易に求められる。この場合、 $^{238}, ^{240}\text{Pu}$ が測定線源（ステンレス板上にPuを電着）上に少なくとも数 dpm (~ 3 dpm) は必要であり、測定の精度はFig. 12に示すLX線測定にかかっている。できる限り小さな面積の線源を作製し、計数効率の高い大面積の Ge-LEPS (またはSi-LEPS) を用いればさらに低レベルのPu線源に対しても適用が可能である。Fig. 13にこれまでに測定してきた試料についての結果をまとめて示す。

2.3.4 質量分析法

ネプツニウムの項で述べたように、質量分析法としては表面電離型質量分析装置 (TIMS)⁴²⁾ が挙げられるが (Fig. 14)，最近ICP-MSの利用が急速に進んでいる。測定にはα線スペクトロメトリーの項で述べたようなPuの化学分離・精製が必要であり、通常の四重極型ICP-MSではpg/mℓレベルの ^{239}Pu ⁴³⁾ が、一方、二重収束型HR-ICP-MS では $\sim 10^{-2}$ pg/mℓレベルの ^{239}Pu が測定可能である⁴⁴⁾。 ^{239}Pu , ^{240}Pu の同位体測定も可能であるが、測定精度は良くても 0.3%程度でどうしてもTIMSに比べ劣る。

2.4 アメリシウム

環境中のアメリシウム同位体の中で注目すべき核種は ^{241}Pu の娘核種でもある半減期 433年のα線放射体の ^{241}Am である。一般環境に存在する ^{241}Am の大部分は、核実験により生じた ^{241}Pu の壊変によるもので、現在土壤中などでは放射能比で $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ の30%程度存在している。時間の経過とともに今後さらに増加し、2030年頃に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ との放射能比で約41%のピークに達する見込みである。環境中の ^{241}Am の測定は、そのほとんどが化学分離精製とα線スペクトロメトリーによる定量の双方を併した方法で行われている。ICP-MSによる測定は、 ^{241}Am の半減期が短いので不適である。試料中の ^{241}Am 濃度が高い場合には低エネルギー用Ge半導体検出器を用いて ^{241}Am の 59.6 keV のγ線を直接測定することが可能である。

2.4.1 化学分離・α線スペクトロメトリー

まず化学収率補正用のトレーサーとしては、Amと挙動が似ている ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18.1$ y, α) を用いることもあるが ^{243}Am ($T_{1/2} = 7.4 \times 10^3$ y, α) の方が一般的である。Amの分析においては、測定上妨害となるFig. 15に示す元素の除去以外に、α線を測定するための均一な薄い線源を調整する必要性からAmと化学的性質が類似しているランタノイドの分離が要求される。土壤や堆積物のようにランタノイドを多く含む試料を分析する場合には特にこの両者の分離が重要となる。一般的に ^{241}Am の分析は単独で行うことは稀であり、多くはPu, Npの分析と同時に行われることが多い。Fig. 16に科学技術庁編のプルトニウムとアメリシウム逐次分析法²⁷⁾ に採用されているAmの分析法を示す。まずシュウ酸Caによる共沈操作によって大部分のマトリックス成分の除去を行う。Amを共沈したシュウ酸Ca沈殿物は後の操作で妨害となるシュウ酸を除くため 550°Cで分解し酸化物とする。その後、灰化物をHClに溶解し、少量の鉄でAmを共沈させCaと分離する。

次に硝酸系と塩酸系の陰イオン交換樹脂カラム法で残存するFe, V, Th, Puなどを除去し、最後にランタノイドとの分離を硝酸-メタノール系の陰イオン交換樹脂カラム法で行う。硝酸メタノール溶液として試料を陰イオン交換樹脂カラムに流すと、Fe, チタンの妨害元素が、チオシアン酸塩-メタノール溶液でCe等のランタノイドが除去される。硝酸-メタノール溶液を流して残存するチオシアン酸イオンを除去した後、塩酸-メタノールでAmを溶離させ、Puと同様な方法でステンレス板上にAmを電離して α 線スペクトロメトリーにより定量する。このAm分析法は、Pu分析法と比べてかなり複雑であり、高い化学收率を得るために多少熟練が必要である。

2.4.2 非破壊低エネルギー γ 線スペクトロメトリー

^{241}Am は、59.6keVの γ 線を37%の割合で放出するためこれを用いて定量が可能である。Table 7に定量可能な核種をまとめて示す⁴³。重遮蔽した低エネルギー用のGe半導体検出器を用い、フォールアウト核種を比較的高い濃度で蓄積している土壌中の ^{241}Am を直接測定した例がある。Fig.17にそのスペクトルを示す⁴⁴。50gの試料をディスク状（直径50mm×高さ5mm）にして4000分測定した場合の検出下限は約10mBqである。 α 線スペクトロメトリーのそれと比べて100倍程度低いが、非破壊測定ができる点でメリットがある。できるだけ大きな面積の検出器が望ましい。一方、収率トレーサーとして用いる ^{243}Am も74.7keVの γ 線を66%の割合で放出するので ^{241}Am レベルの高い試料についての分析では化学分離を最後まで実施しなくても途中で得た少量の、例えば Fe(OH)_3 共沈物をできるだけ小さな容器に入れるか、あるいはフィルターのまま測定すればさらに低いレベルの ^{241}Am の測定が可能である。

2.5 キュリウム

現在、一般環境中でCm同位体を検出することは極めて困難である。Cm同位体の中で注目すべき核種は ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18.1\text{ y}$, α), ^{243}Cm ($T_{1/2} = 28.5\text{ y}$, α , EC), ^{242}Cm ($T_{1/2} = 162.8\text{ d}$, α)である。これらの核種は、核爆発時にU, Puの中性子捕獲によって生成するが、半減期が ^{241}Am や ^{239}Pu などに比べて短いのでそのほとんどが壊変てしまっている。1960年代の核爆発が多く行われた頃のCm同位体の値がHolmらによってFig.18に示すように報告されている⁴⁵。1961～1972年頃の北欧のLichen(こけ類)中で見い出された ^{242}Cm は、放射能比で ^{239}Pu の0.003%程度である。 ^{242}Cm については、Unsupported ^{242}Cm と半減期の長い ^{242m}Am ($T_{1/2} = 141\text{ y}$, IT)から ^{242}Am を経て生成するSupported ^{242}Cm が存在する(Fig.19)⁴⁶。従って ^{242m}Cm を正確に評価する際には ^{242}Am を考慮することが重要となる。現在これらのCm同位体は、高燃焼度の使用済核燃料の初期再処理廃液において、全 α 放射能の中で最も高い割合で含まれており、局地的な α 汚染を引き起す可能性がある点で注目されている。

2.5.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

^{244}Cm , ^{243}Cm , ^{242}Cm はすべて α 線放射体なので、測定は化学分離・精製と α 線スペクトロメトリーによる定量の双方を併せた方法で行われる。化学収率補正用のトレーサーには、Cmと挙動が似ている ^{243}Am を用いているところがある。先に記したAm分析法では、CmとAmが化学分離・

精製、電着中で同じ化学挙動を取ることがYamamotoらによって確認されている²⁷⁾。

Yamamotoらは、イギリスのSellafield核燃料再処理工場からの放射性廃液で汚染されているIrish海において沿岸堆積物中のCm同位体を上記の方法を用いて測定したことを報告している。その際、²⁴¹Amレベルが非常に高いので、²⁴³Amトレーサーを添加せずにYamamotoらの方法（科学技術庁編：プルトニウムとアメリシウムの逐次分析法）でAmを化学分離・精製し、電着して α 線スペクトロメトリーを行った。そのスペクトル例を²⁴³Cmと²⁴⁴Cmを含む標準溶液の α 線スペクトルと共にFig. 20に示した⁴⁷⁾。標準試料のスペクトルからわかるように²⁴⁴Cmと²⁴³Cmは、 α 線エネルギーが接近しているため弁別不可能である。また²⁴³Cmのエネルギーの高い α 線が²⁴²Cmと重なることもこの両者のスペクトルからわかる。今回のIrish海の試料においては、一応²⁴⁴Cmと²⁴²Cmスペクトルが重ならず分離して測定されているので²⁴³Cmの寄与は無視できるくらい少ないと考え、²⁴⁴Cm/²⁴¹Amと²⁴²Cm/²⁴¹Am放射能比をまず算出した。その後、試料の少量を用い、²⁴³Amをトレーサーとして別に求めた²⁴¹Am濃度を上記の放射能比に乗じて²⁴⁴Cmと²⁴²Cmの絶対量を求めた。この方法は一見煩雑に見えるが、CmとAmの相互分離を実施しなくともよい利点がある。CmとAmの分離には、クエン酸、乳酸、硝石酸、グリコール酸、 α -ヒドロキシリソ酩酸、EDTAなどの有機酸の塩類が主に使用される。また7M Al(NO₃)₃溶液を用いての陰イオン交換樹脂カラムからの相互分離も報告されている。

Table 1 Transuranium elements detected in the environment

Isotope	Half-life	Mode of decay	E_α (MeV)
^{237}Np	2.14×10^6 y	α	4.788, 4.771
^{239}Np	2.36 d	β^-	
^{238}Pu	87.7 y	α	5.499, 5.456
^{239}Pu	24110 y	α	5.157, 5.144
^{240}Pu	6550 y	α	5.168, 5.124
^{241}Pu	14.4 y	β^-	
^{242}Pu	3.76×10^5 y	α	4.901, 4.856
^{241}Am	433 y	α	5.486, 5.443
^{242}Am	16.0 h	β^- , EC	
^{242m}Am	141 y	IT	
^{242}Cm	163 d	α	6.113, 6.069
^{243}Cm	28.5 y	α	5.785, 5.741
^{244}Cm	18.1 y	α	5.805, 5.763

Data from C.M Lederer, V.S. Shirley, Eds., Table of Isotopes, 7th Ed., J.Wiley & Sons, New York (1978).

Table 2 Estimated amounts of long-lived radionuclides in the environment in January 1988

Nuclides	Content			Activity ratio
	(kg)	(TBq)	(kCi)	
^{99}Tc	270	170	4.6	1×10^{-2}
^{129}I	57	0.4	0.01	3×10^{-5}
^{237}Np	2000	52	1.4	4×10^{-3}
$^{238}\text{Pu}^*$	1.4	890	24	7×10^{-2} $(3 \times 10^{-2})^{**}$
^{239}Pu	3400	7700	210]
^{240}Pu	680	5700	150	
^{241}Pu	14	52000	1400	4
^{241}Am	32	4100	110	3×10^{-1}

*: Represents 16 kCi from SNAP-9A and 8 kCi from weapons tests.

**: Value in the northern hemisphere.

Table 3 Possible yield tracers for the corresponding environmental radionuclides

Environmental radionuclides	Yield determinants
^{99}Tc	$^{99m}\text{Tc}(6.0\text{h},\text{IT, from } ^{99}\text{Mo}), ^{97}\text{Tc}(2.6 \times 10^6 \text{y}, \text{EC}), ^{95m}\text{Tc}(61\text{d}, \text{EC, } \beta^+, \text{IT})$ Stable Re
^{129}I	$^{125}\text{I}(60.3\text{d}, \text{EC}), ^{131}\text{I}(8.0\text{d}, \beta^-)$, Stable I
^{237}Np	$^{239}\text{Np}(2.4\text{d}, \beta^- \text{, from } ^{243}\text{Am}), ^{235}\text{Np}(396\text{d}, \text{EC, } \alpha)$
$^{238,239,240,241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}(3.8 \times 10^5 \text{y}, \alpha), ^{236}\text{Pu}(2.85\text{y}, \alpha), ^{237}\text{Pu}(45.4\text{d}, \text{EC, } \alpha)$
^{241}Am	$^{243}\text{Am}(7.4 \times 10^3 \text{y}, \alpha), ^{244}\text{Cm}(18.1\text{y}, \alpha)$
$^{242,243,244}\text{Cm}$	$^{241}\text{Am}(433\text{y}, \alpha), ^{243}\text{Am}(7.4 \times 10^3 \text{y}, \alpha)$
$^{228,230,232}\text{Th}$	$^{229}\text{Th}(7.3 \times 10^3 \text{y}, \alpha), ^{234}\text{Th}(23.1\text{d}, \beta^-)$
$^{234,235,238}\text{U}$	$^{232}\text{U}(72\text{y}, \alpha), ^{236}\text{U}(2.3 \times 10^7 \text{y}, \alpha), ^{233}\text{U}(1.6 \times 10^5 \text{y}, \alpha)$
^{226}Ra	$^{224}\text{Ra}(3.66\text{d}, \alpha), ^{225}\text{Ra}(14.8\text{d}, \beta^-), ^{223}\text{Ra}(11.4\text{d}, \alpha), ^{133}\text{Ba}(10.7\text{y}, \text{EC})$
^{210}Po	$^{209}\text{Po}(102\text{y}, \alpha, \text{EC}), ^{208}\text{Po}(2.9\text{y}, \alpha, \text{EC})$
^{231}Pa	$^{233}\text{Pa}(27.0\text{d}, \beta^- \text{, from } ^{237}\text{Np})$
^{137}Cs	$^{134}\text{Cs}(2.06\text{y}, \beta^-)$, Stable Cs
$^{59,63}\text{Ni}$	Stable Ni
^{60}Co	$^{57}\text{Co}(271\text{d}, \text{EC})$, Stable Co

Table 4 Estimated detection limits of ICP-MS for long-lived radionuclides
(assumed conditions are ion detection efficiency: 10^{-7} , background:5 counts/s, total dwell time for unit a.m.u., 90s and solution uptake rate, 0.5ml/min)

Nuclide	Half life (year)	Decay const. (s^{-1})	Detection limit (Bq/ml)	Detection limit (pg/ml)
Tc-99	2.1×10^5	1.1×10^{-13}	1.0×10^{-4}	0.16
Th-232	1.4×10^{10}	1.6×10^{-18}	1.5×10^{-9}	0.37
Np-237	2.1×10^6	1.1×10^{-14}	1.0×10^{-5}	0.38
U-238	4.5×10^9	4.9×10^{-18}	4.7×10^{-9}	0.38
Pu-239	2.4×10^4	9.2×10^{-13}	8.9×10^{-4}	0.38

Table 5 Sensitivity and detection limits for long-lived radionuclides in HR-ICP-MS

Nuclide	Half-life/years	Concentration of standard solution/ pg ml^{-1}	HR-ICP-MS without USN		HR-ICP-MS with USN	
			Counts	Detection limit/ pg ml^{-1}	Counts	Detection limit/ pg ml^{-1}
^{99}Tc	2.14×10^5	5.5	195 11^\dagger	0.23 $0.14 \mu\text{Bq}^\ddagger$	456 8^\dagger	0.008 $5 \mu\text{Bq}^\ddagger$
^{226}Ra	1.60×10^3	1.36	117 12^\dagger	0.03 1mBq^\ddagger	2683 27^\dagger	0.006 0.2mBq^\ddagger
^{232}Th	1.41×10^{10}	1.0	—	—	2435 379^\dagger	0.02 0.08nBq^\ddagger
^{237}Np	2.14×10^6	1.98	94 7^\dagger	0.04 $1 \mu\text{Bq}^\ddagger$	1814 6^\dagger	0.002 $0.05 \mu\text{Bq}^\ddagger$
^{238}U	4.47×10^9	1.0	—	—	1919 302^\dagger	0.02 0.2nBq^\ddagger
^{239}Pu	2.41×10^4	16.76	815 6^\dagger	0.04 0.1mBq^\ddagger	12461 14^\dagger	0.005 $10 \mu\text{Bq}^\ddagger$
^{240}Pu	6.57×10^3	4.04	205 3^\dagger	0.05 0.03mBq^\ddagger	3027 13^\dagger	0.004 $3 \mu\text{Bq}^\ddagger$

* Detection limits calculated by using the equation in references 3 and 16.

† Counts of the blank solution ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3$).

Table 6 Measurement methods for Pu-239 and Pu-240

質量分析器による方法 環境試料の測定	Hardy et al. (1972他) Noshikin et al. (1974)
γ線測定による方法	Umezawa et al. (1976) Sampson et al. (1982)
Pu-239とPu-240のLX線放出率の違いを利用する方法 原子核乾板によりconversion electronとα線 トラックをの計測	Sloth et al. (1956)
LX/α放射能比の測定による 久松ら (1975) Komura et al. (1983)	
熱中性子によるPu-239の核分裂反応を利用する方法 Fissionトラックとα放射能の測定による 中西ら (1979)	
Fission Productとα放射能の測定による 松並ら (1982)	

Table 7 Low energy gamma-rays and LX-rays from major transuranics and uranium series nuclides

Nuclide	Half-life	Gamma-ray (keV) (Branching)	Yield of Lx-rays from daughter nuclides
$^{243}\text{Am}^*$	7370 yr	<u>74.67</u> (66.0%) <u>43.53</u> (5.5%)	
^{241}Am	433 yr	<u>59.54</u> (35.7%)	37.0%
$^{242}\text{Pu}^*$	3.76×10^5 yr	[44.91 (0.042%)]	4.1%
^{240}Pu	6570 yr	[45.24 (0.045%)]	10.8%
^{239}Pu	2.14×10^4 yr	[51.63 (0.02%)]	4.8%
^{238}Pu	87.74 yr	[43.49 (0.04%)]	10.5%
$^{239}\text{Np}^*$	2.35 d	<u>106.11</u> (24.3%)	
^{237}Np	2.14×10^6 yr	<u>86.49</u> (12.6%) <u>29.29</u> (14.0%)	
^{238}U	4.47×10^9 yr	[49.55 (0.32%)]	9.1%
^{234}Th	24.1 d	<u>63.29</u> (3.8%)	
^{234}U	2.45×10^5 yr	[53.30 (0.12%)]	11.0%
^{230}Th	7.70×10^4 yr	67.73 (0.37%)	8.7%
^{210}Pb	22.3 yr	<u>46.50</u> (4.05%)	

*: used as chemical yield tracer.

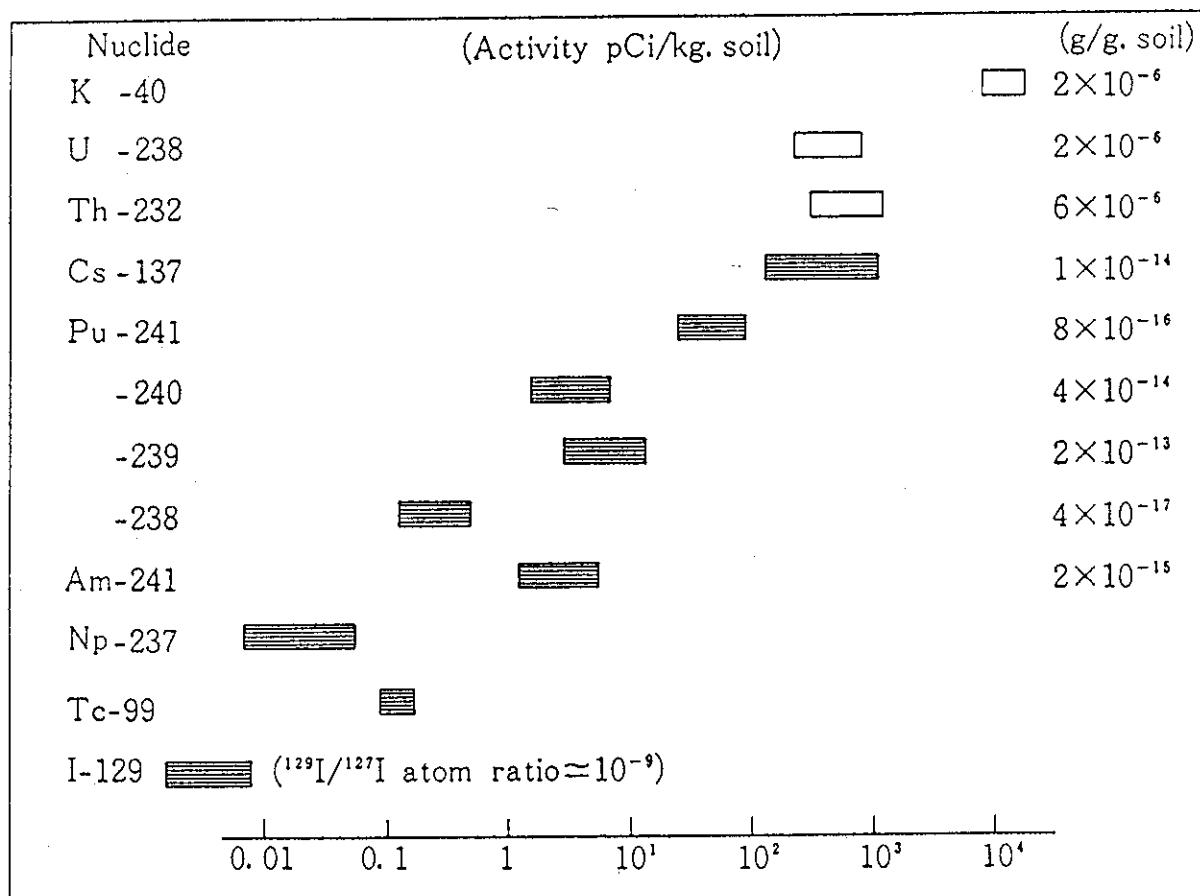


Fig. 1 Activity levels of global fallout Cs-137, Pu isotopes and Am-241, and estimated Np-237, Tc-99 and I-129 in Japanese paddy surface soils

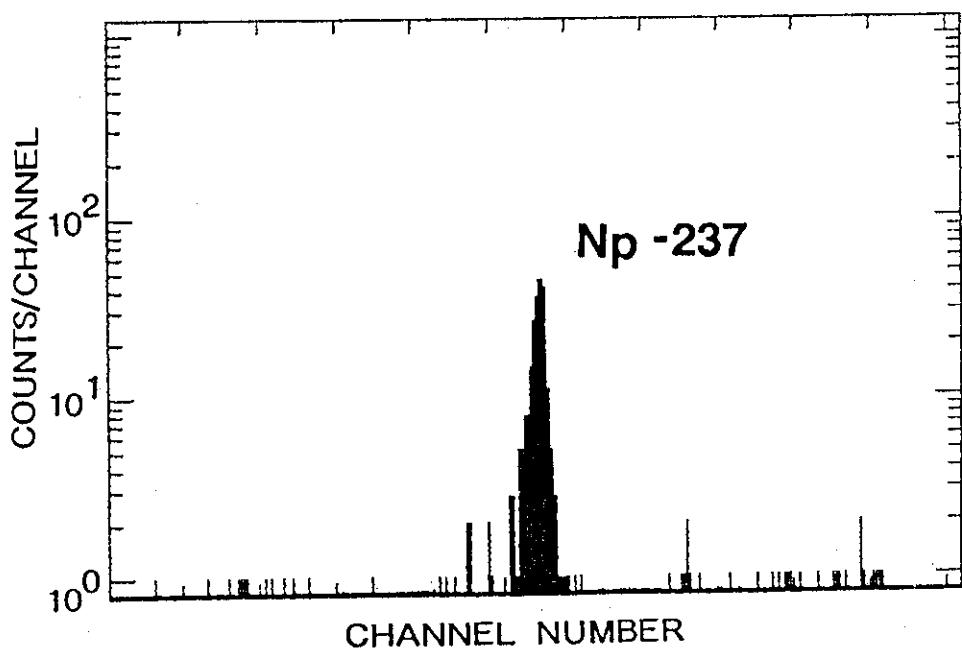
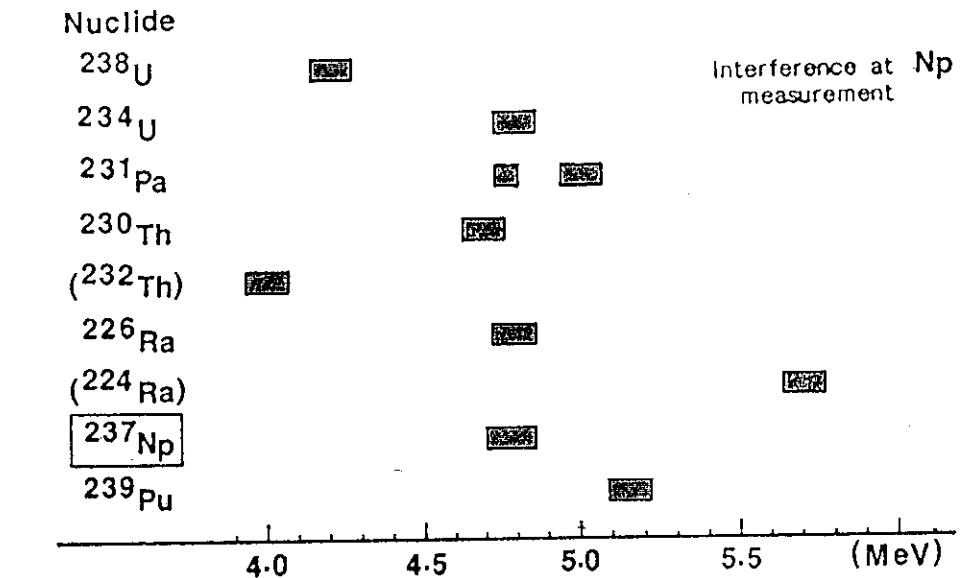


Fig. 2 Interference at Np measurement and typical alpha spectrum of Np

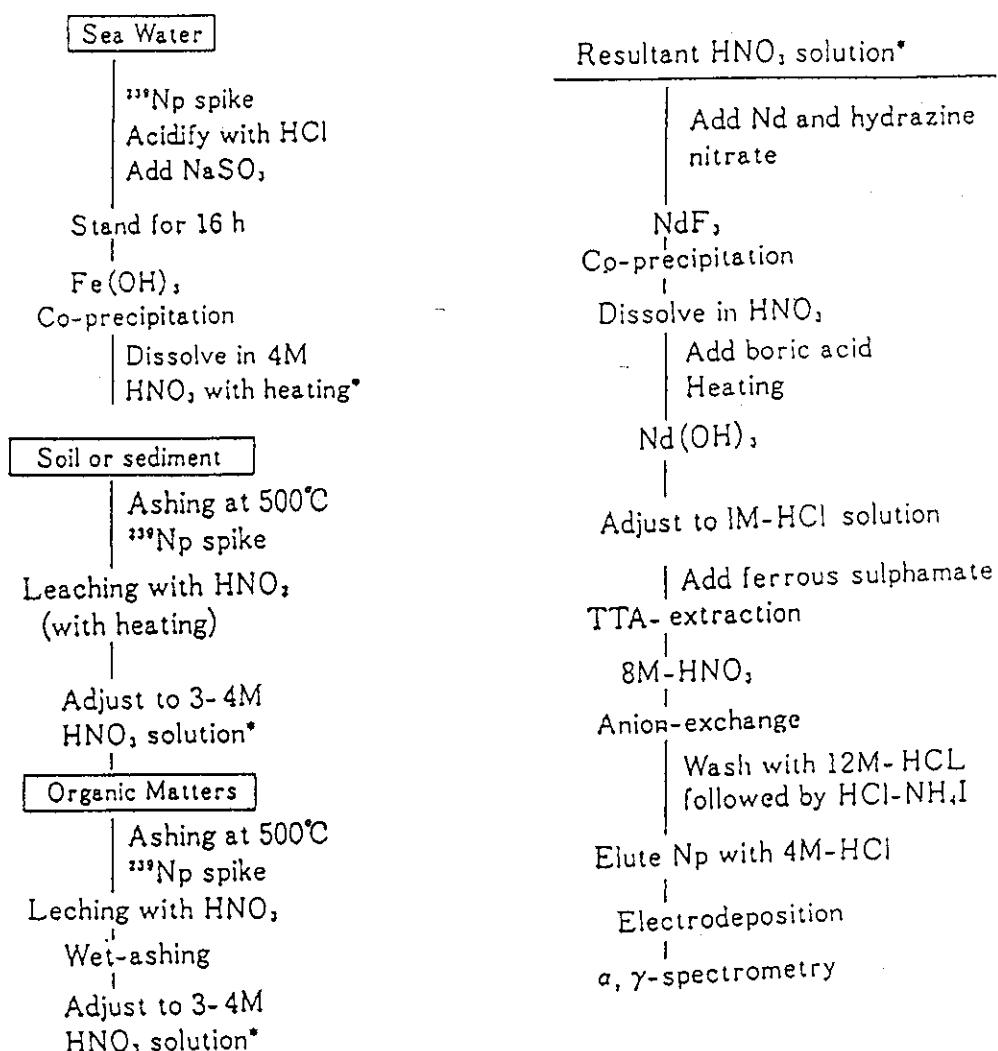


Fig. 3 Np-237 separation scheme for environmental samples
(Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Lowestoft UK.)

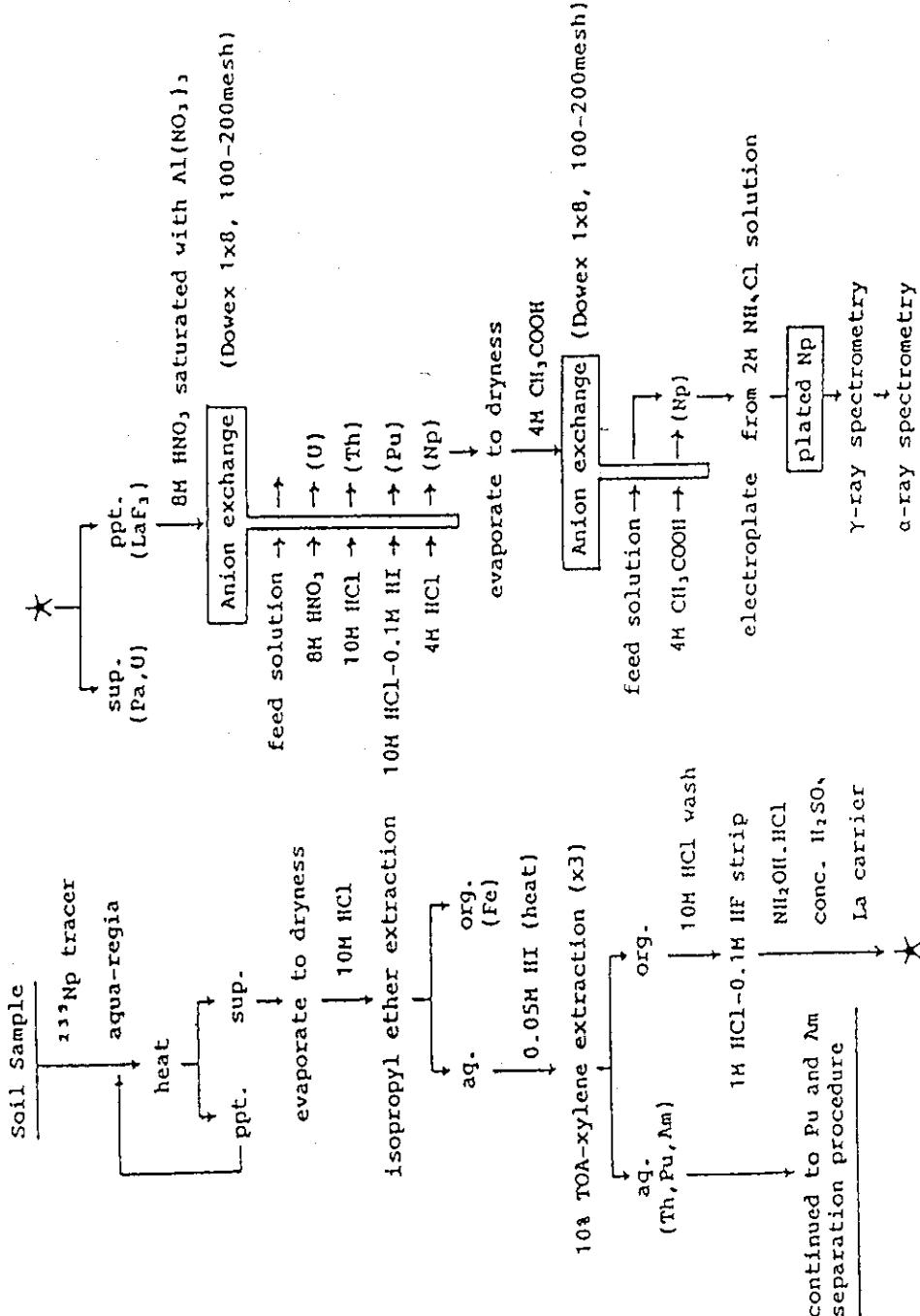


Fig. 4 Np separation scheme for soil and sediment samples developed by M. Yamamoto et al.

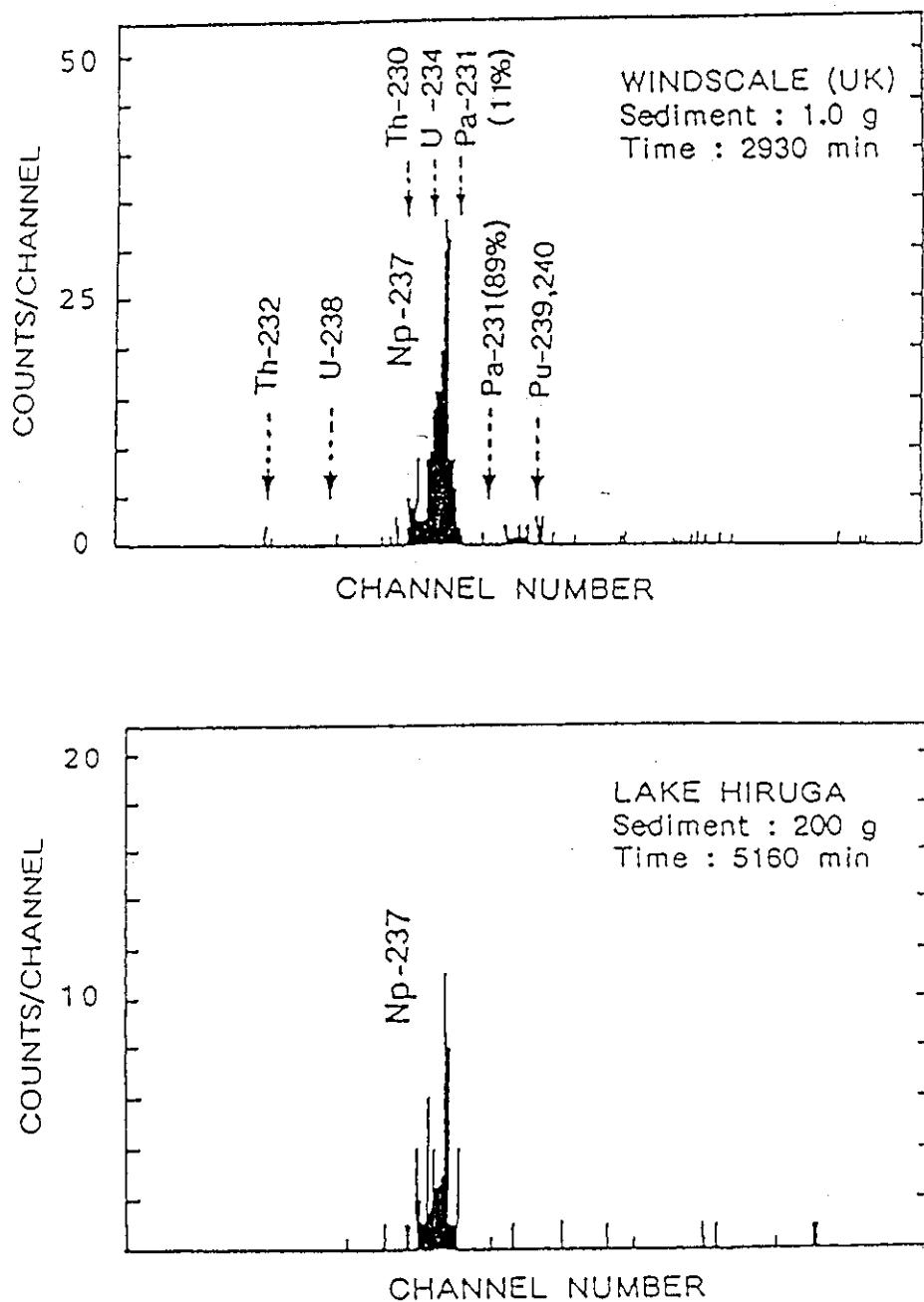


Fig. 5 Examples of alpha-ray spectra of Np-237 in environmental samples

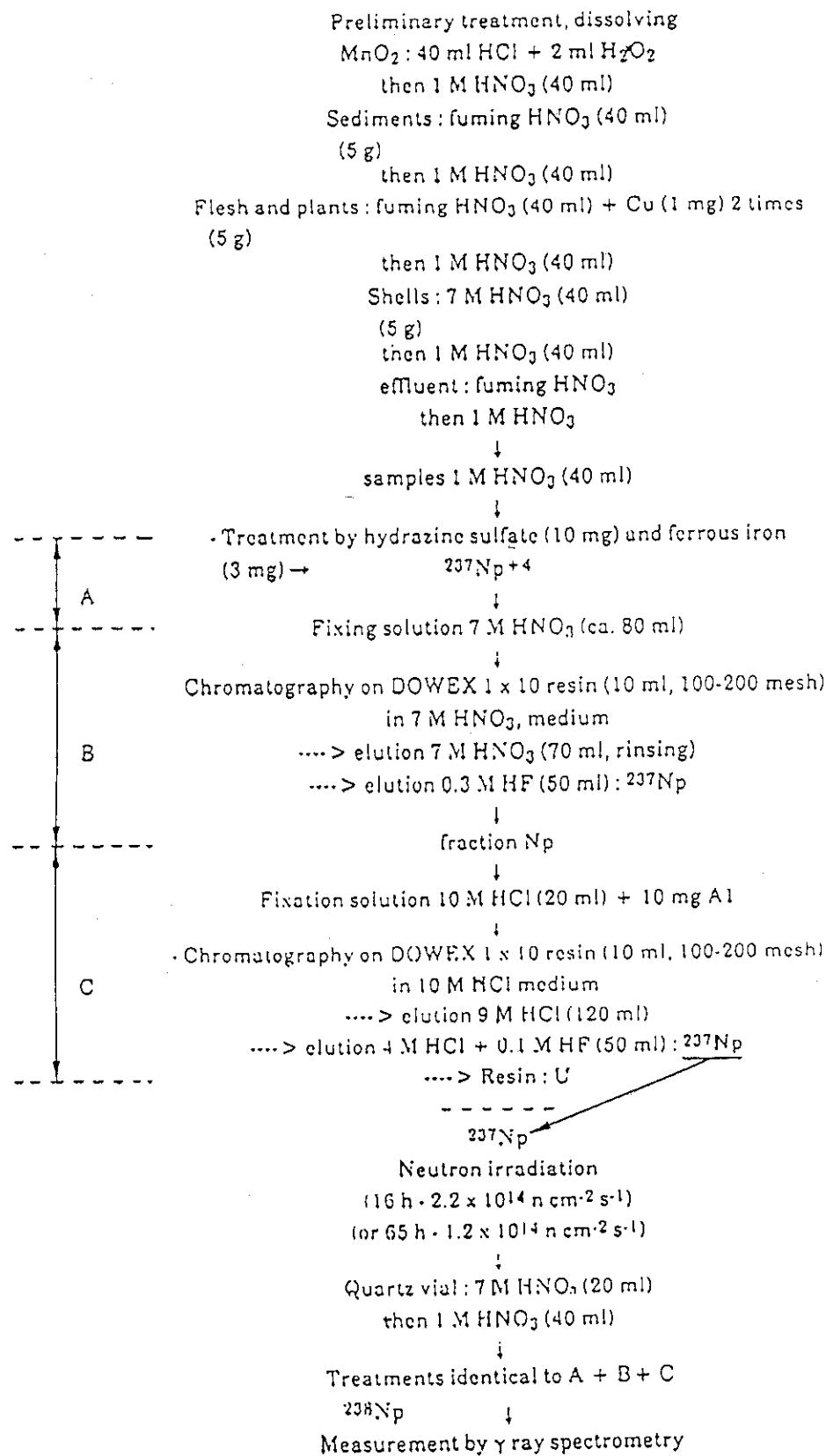


Fig. 6 Analytical scheme of Np by neutron activation analysis method(Germain et al.)

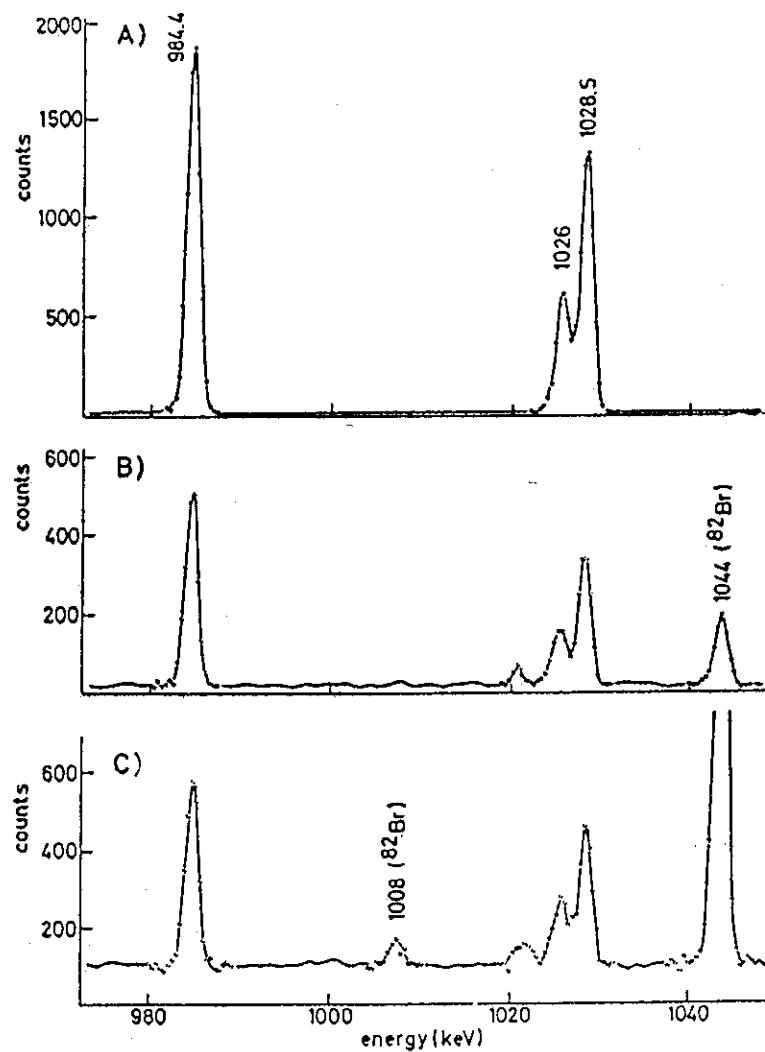


Fig. 7 Partial γ -spectra of ^{238}Np from: (A), 26.8ng ^{237}Np standard, counted 600s; and (B), NRPB sediment, 2g, 0.2ng Np g $^{-1}$, counted 10000s; and (C), Grange-over-Sands sediment, 5g, 20pg Np g $^{-1}$, counted 50000s.

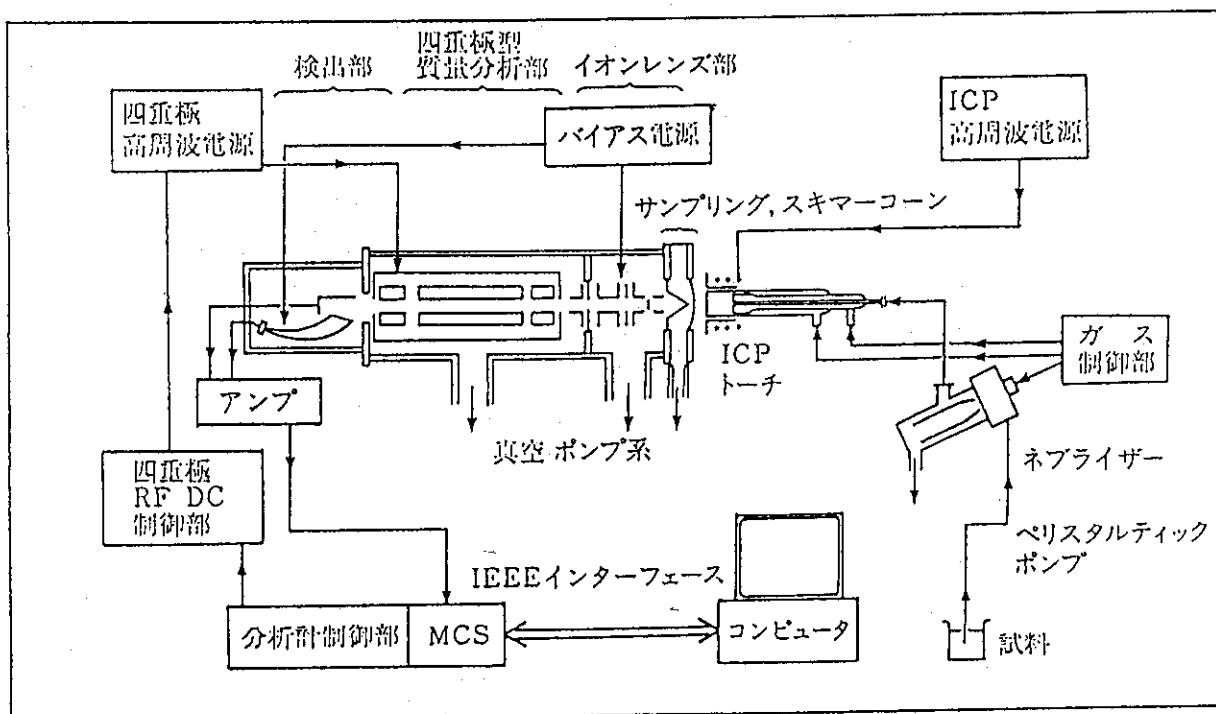


Fig. 8 Schematic diagram of a quadrupole type ICP-mass Spectrometer

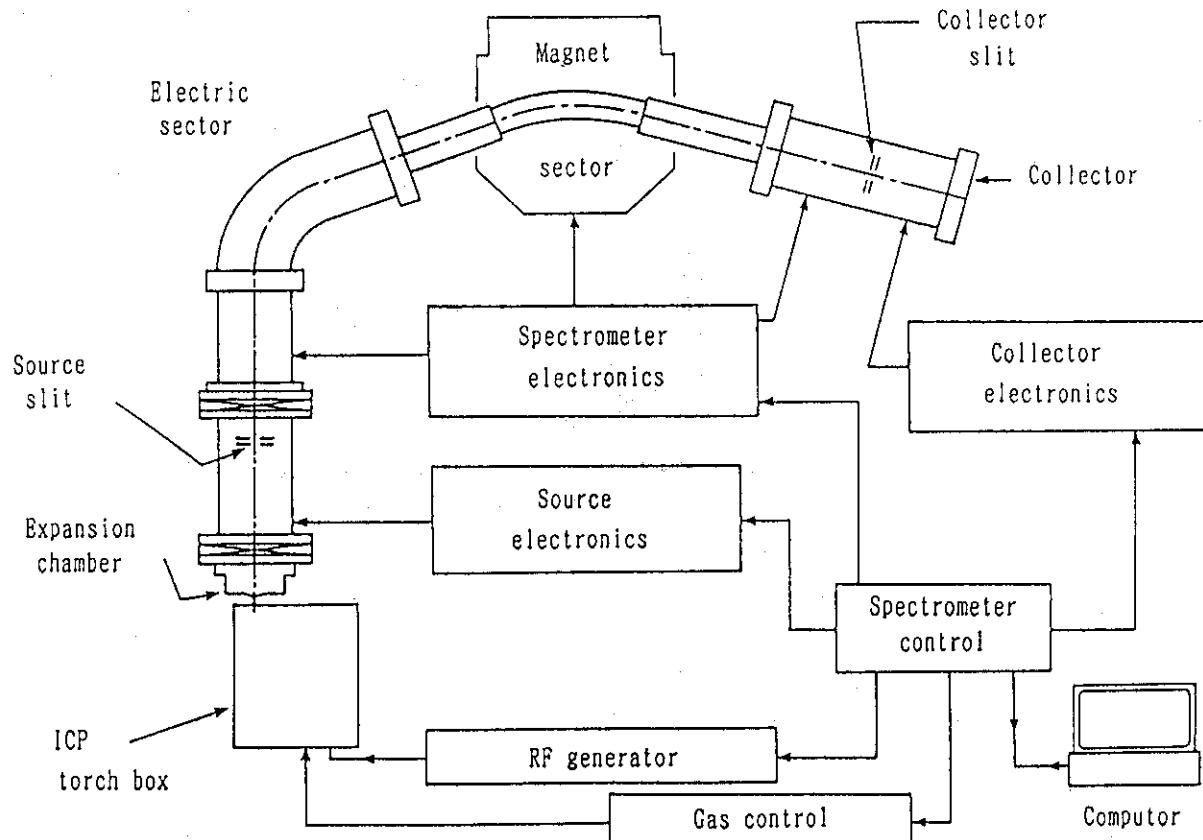


Fig. 9 Schematic diagram of a sector type ICP-mass spectrometer

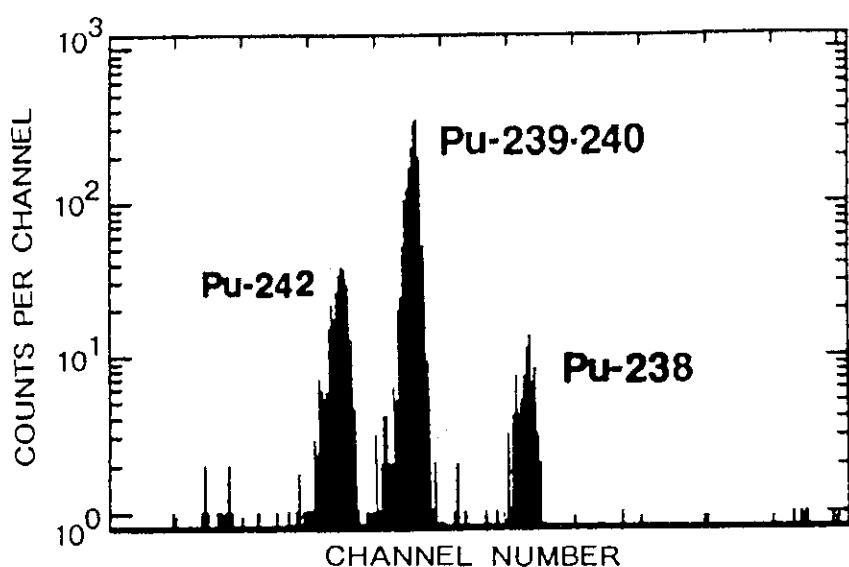
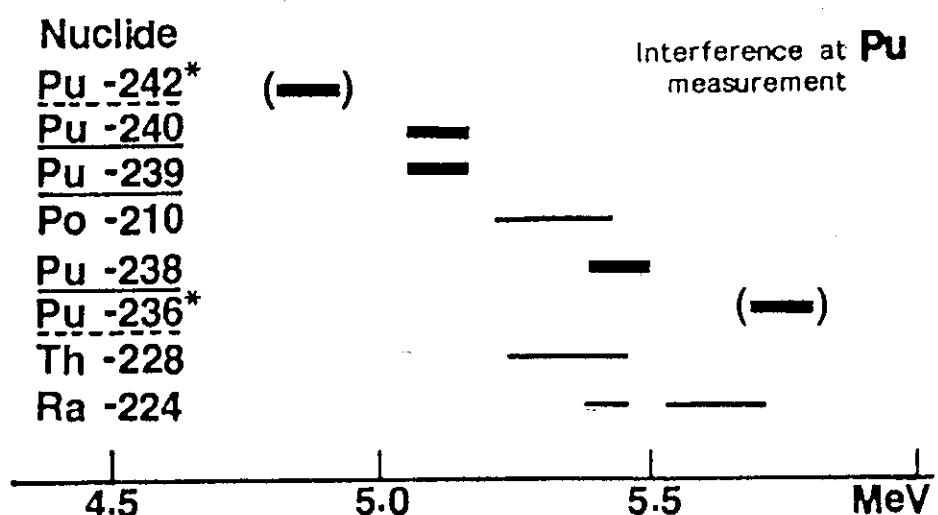


Fig.10 Interference at Pu measurement and typical alpha spectrum of Pu

LOW LEVEL LIQUID SCINTILLATION COUNTER (ALOKA LB-I)

Counting vial : 100 ml Teflon (1M-HCl 5ml + Instagel 95ml)

	H ch.	C ch.	P ch.
Gain	0.5×100	0.5×10	1.0×1
Window	50 ~ 600 (1 ~ 12)	60 ~ 750 12 ~ 150	150 ~ 640
BG. (cpm)	5	18	8
Eff. β , (%)	^{3}H 24 <u>^{241}Pu (23.4 ± 1.2)</u>	0.17	0
α	^{242}Pu 0	0.38	95
D L. (pCi) (500min)	0.8		0.3

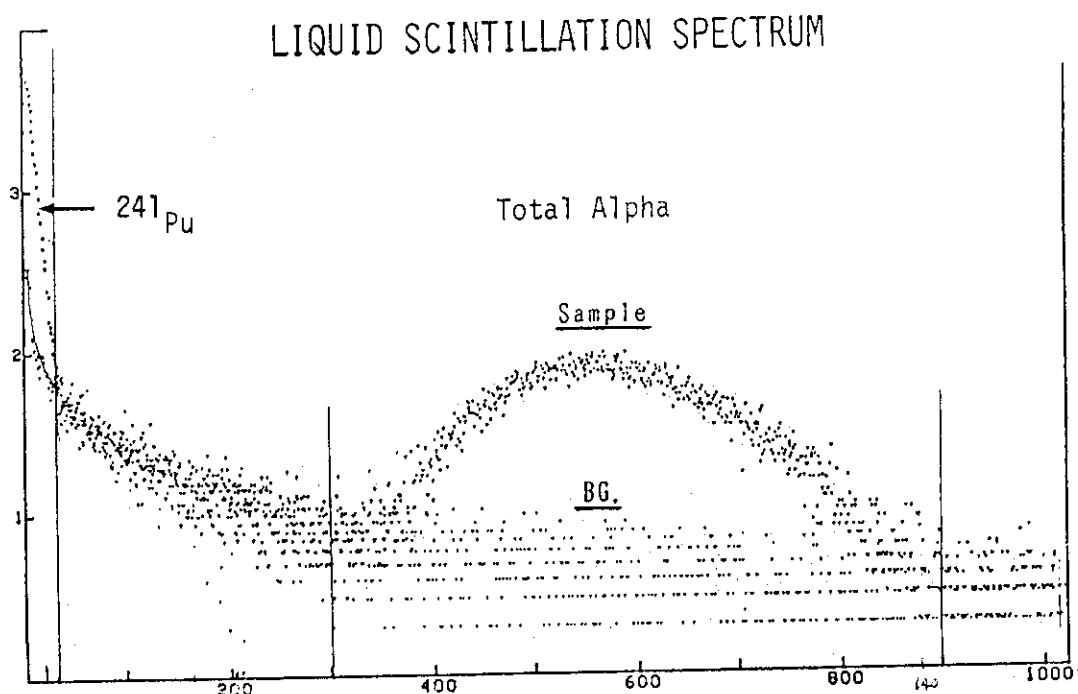


Fig.11 Measurement conditions of Pu-241 by low level liquid scintillation counter and spectrum

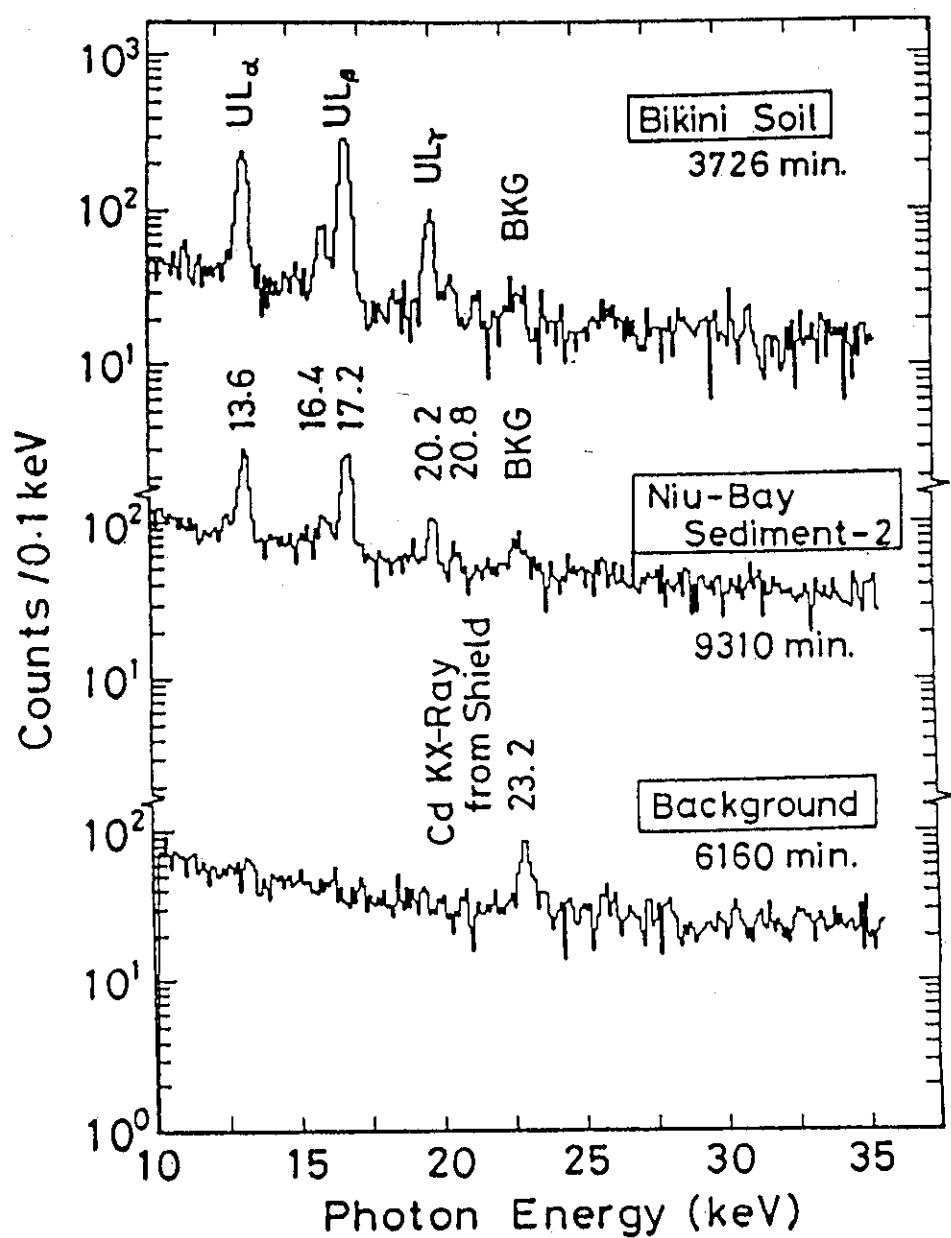


Fig. 12 Examples of Ge-LEPS spectra in the energy region of 10-30keV.

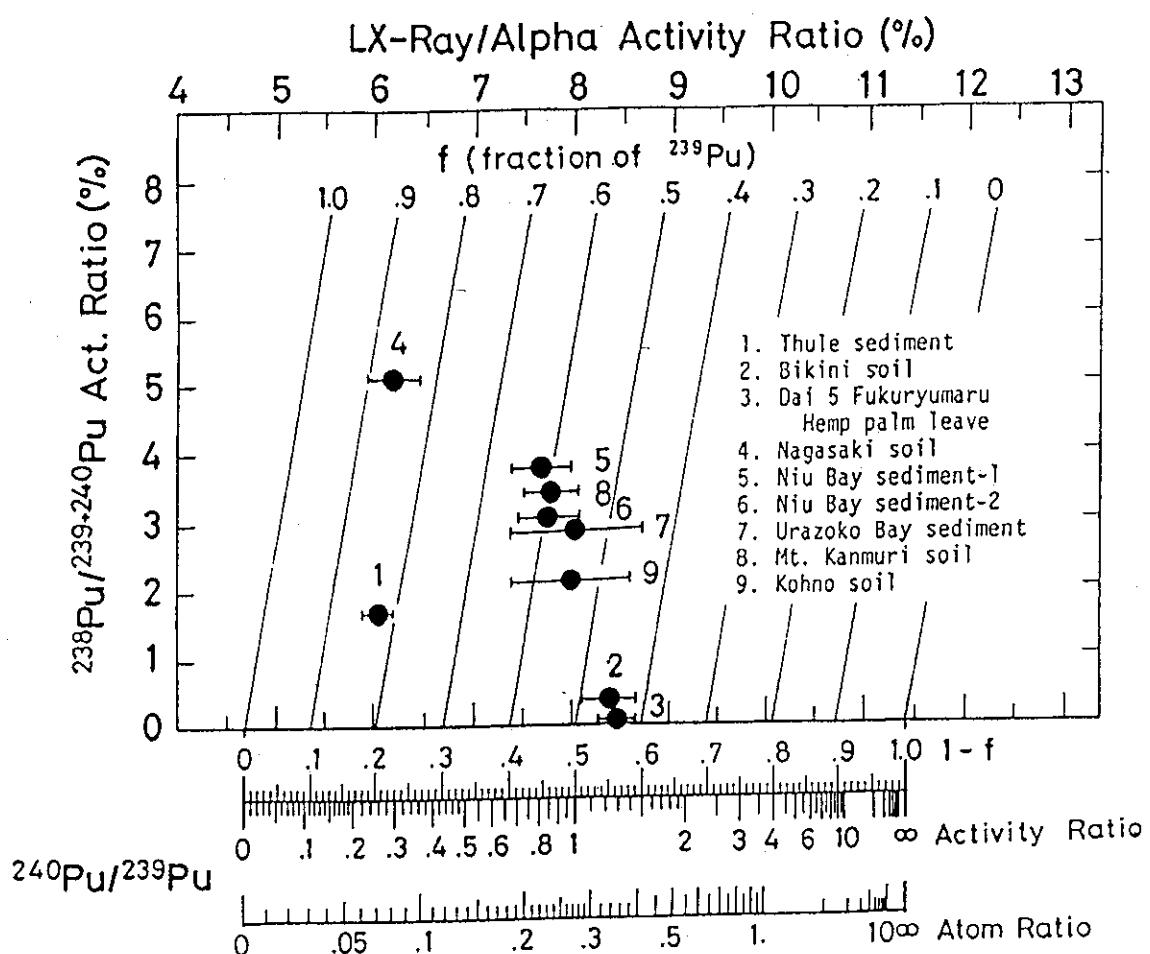


Fig. 13 Measured LX/alpha-ray and Pu-238/Pu-239, 240 activity ratios and the nomograph for obtaining Pu-240/Pu-239 ratios on activity and atomic bases

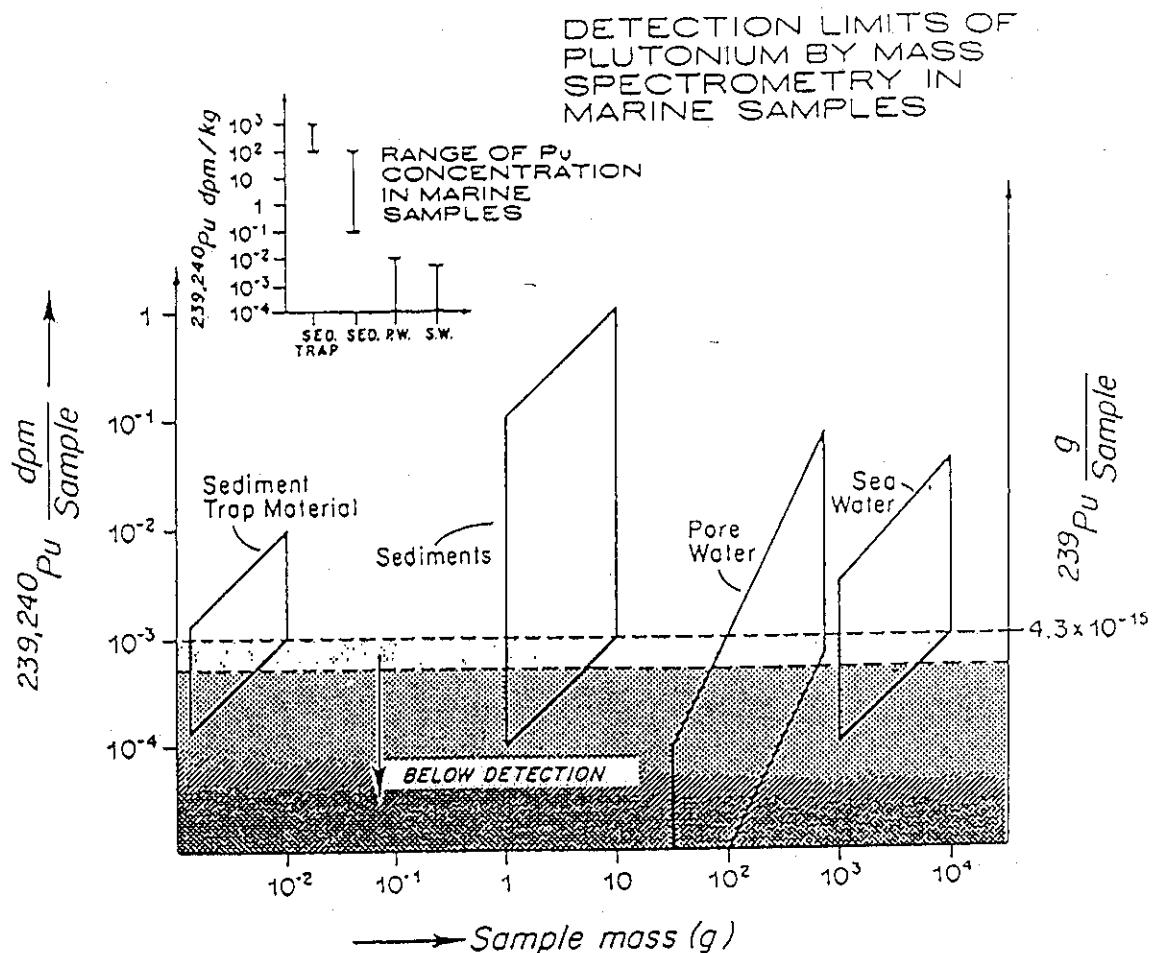


Fig. 14 Detection limits of Pu by mass spectrometry (TI MS) in marine samples

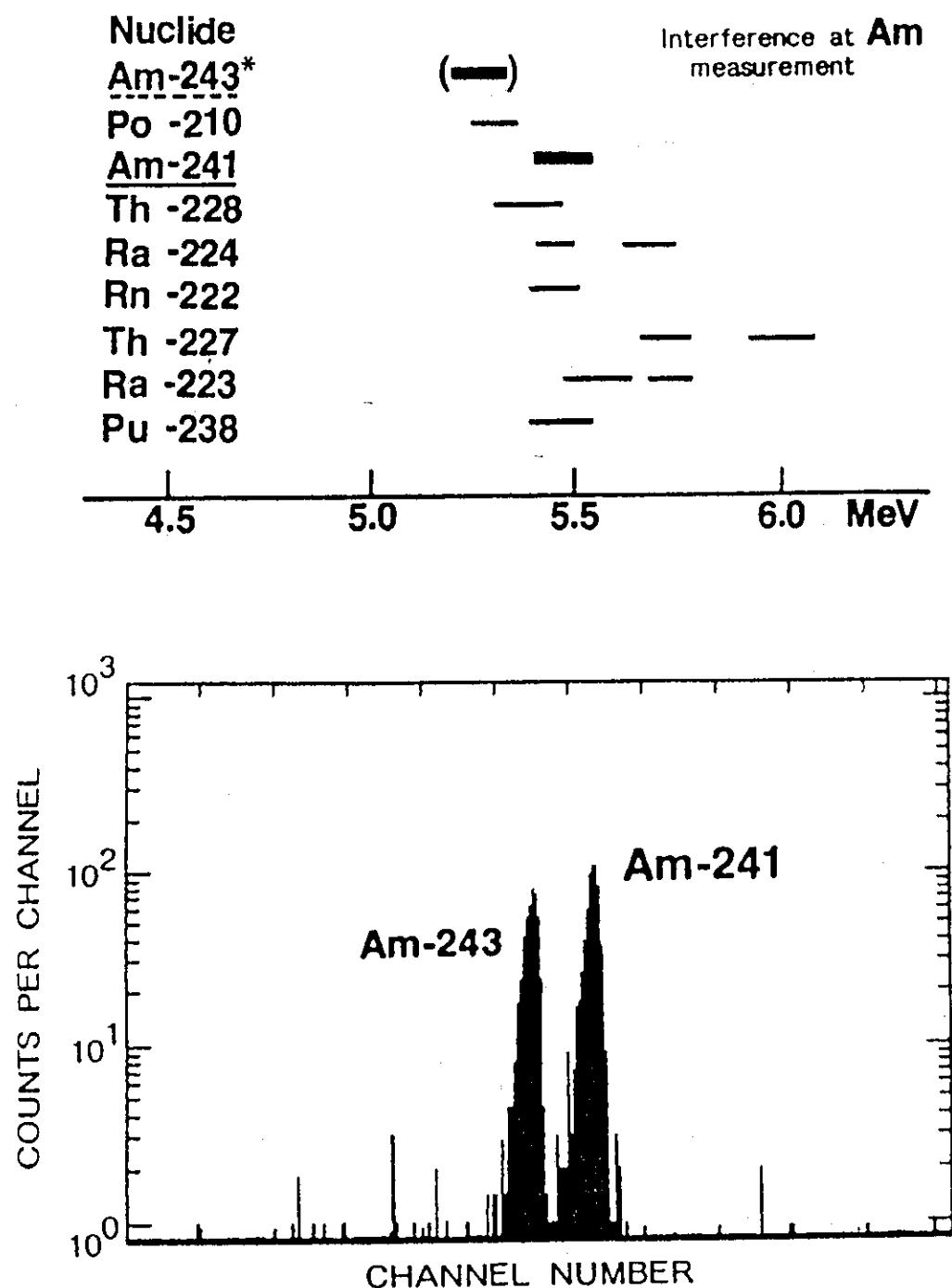


Fig. 15 Interference at ^{241}Am measurement and typical alpha spectrum of Am

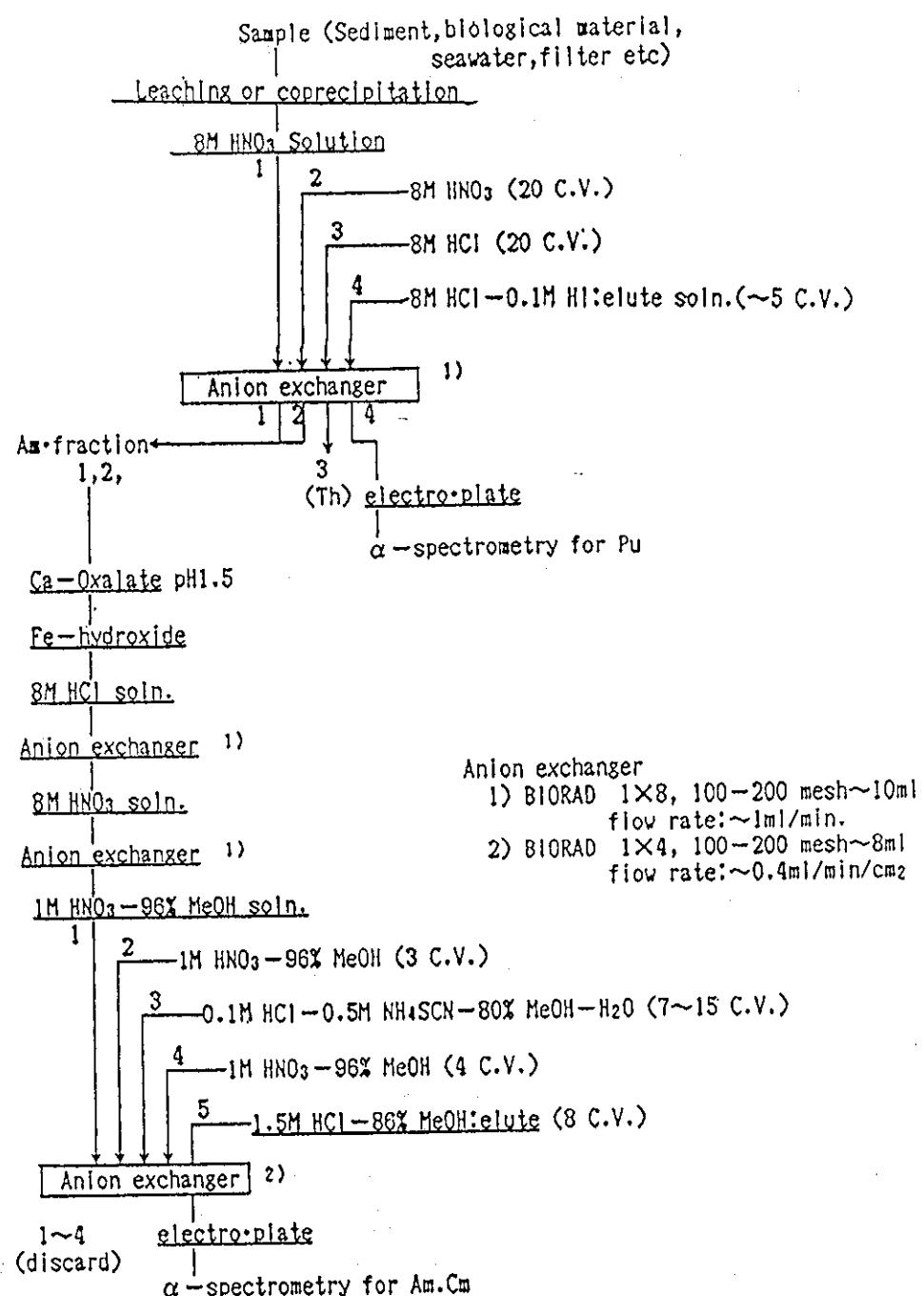


Fig. 16 Separation scheme for determination of Am(Cm) and Pu.

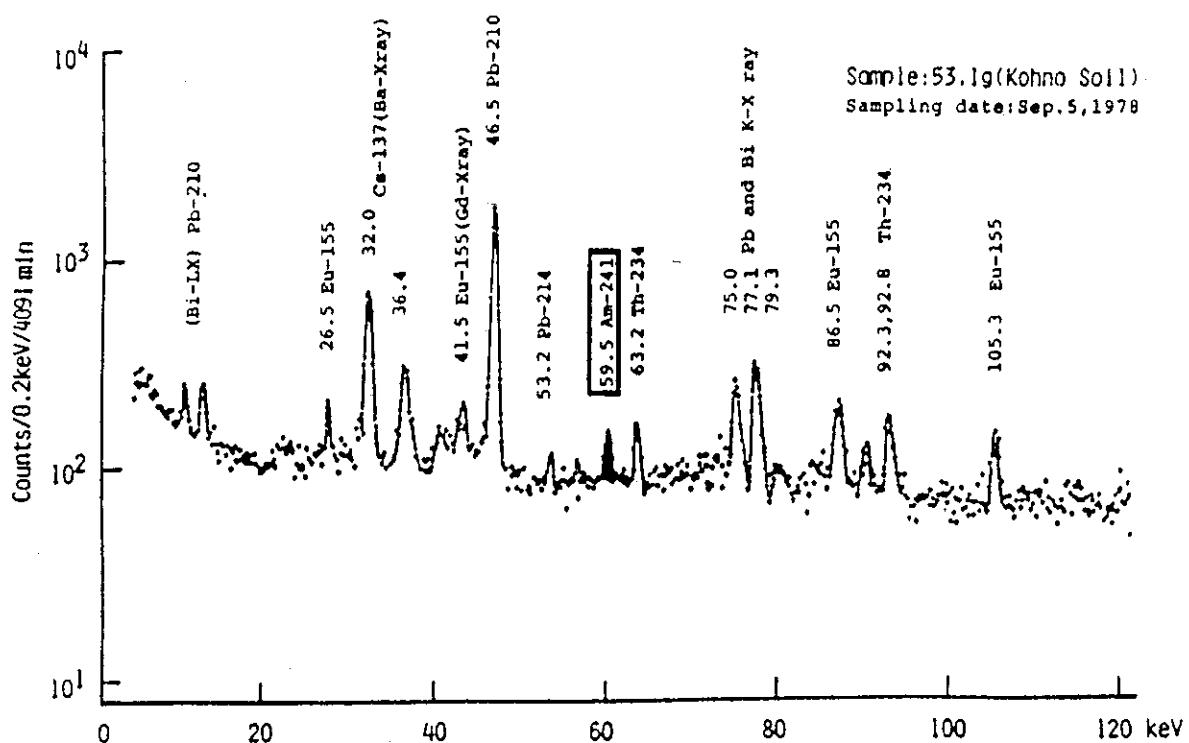


Fig. 17 Photon spectrum of non-destructive LEPS measurements of soil.
Detector: Intrinsic Germanium($32\text{mm}^2 \times 10\text{mm}^t$)

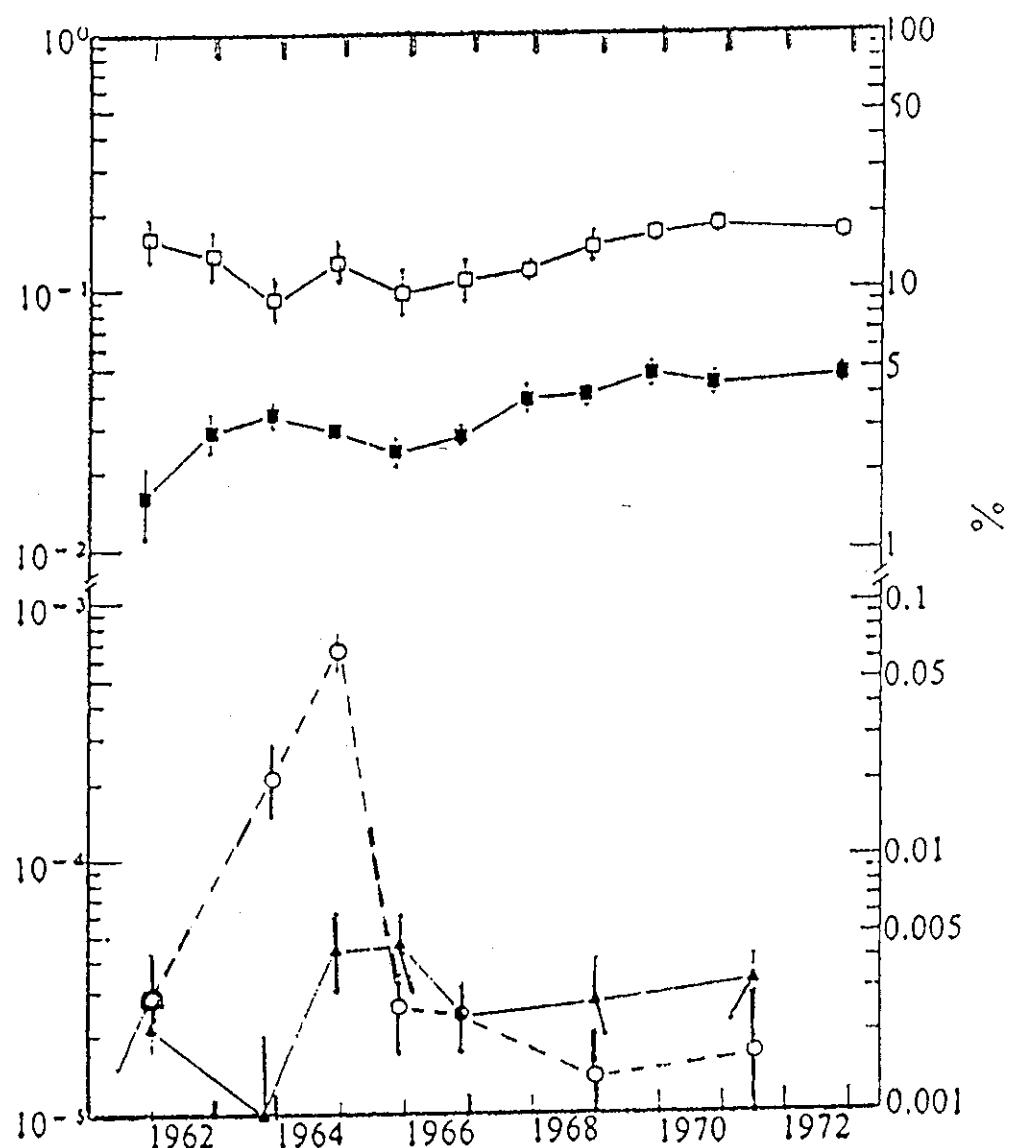


Fig. 18 The ratio of the activity concentrations of ^{242}Cm (^{242m}Am)(▲), ^{244}Cm , (○), ^{238}Pu (■) and ^{241}Am (□) to $^{239+240}\text{Pu}$ in lichen samples collected during 1961-72.
The ratio is given in % on the right ordinate.

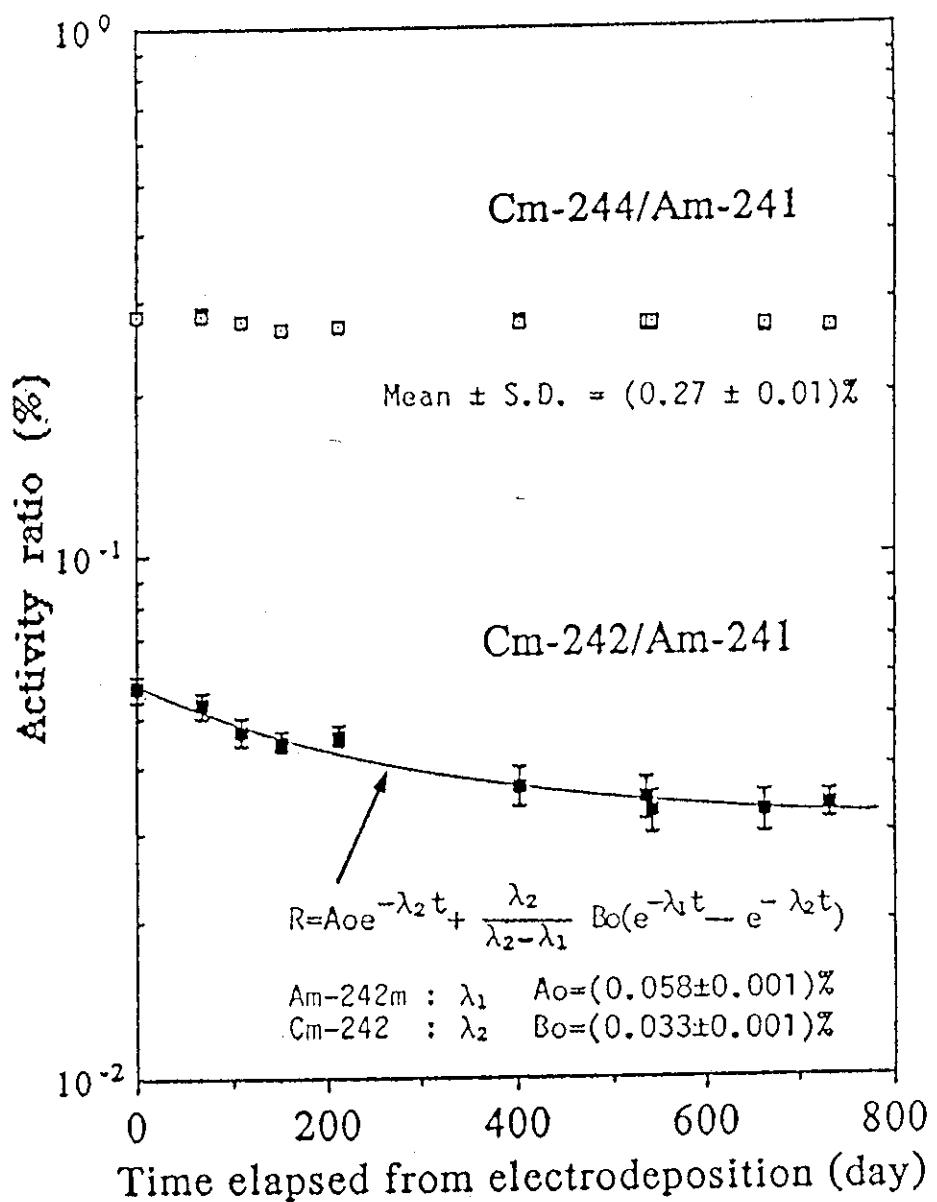


Fig.19 Decay of Cm-244/Am-241 and Cm-242/Am-241 activity ratios in sediment from Esk Estuary, Irish Sea, UK

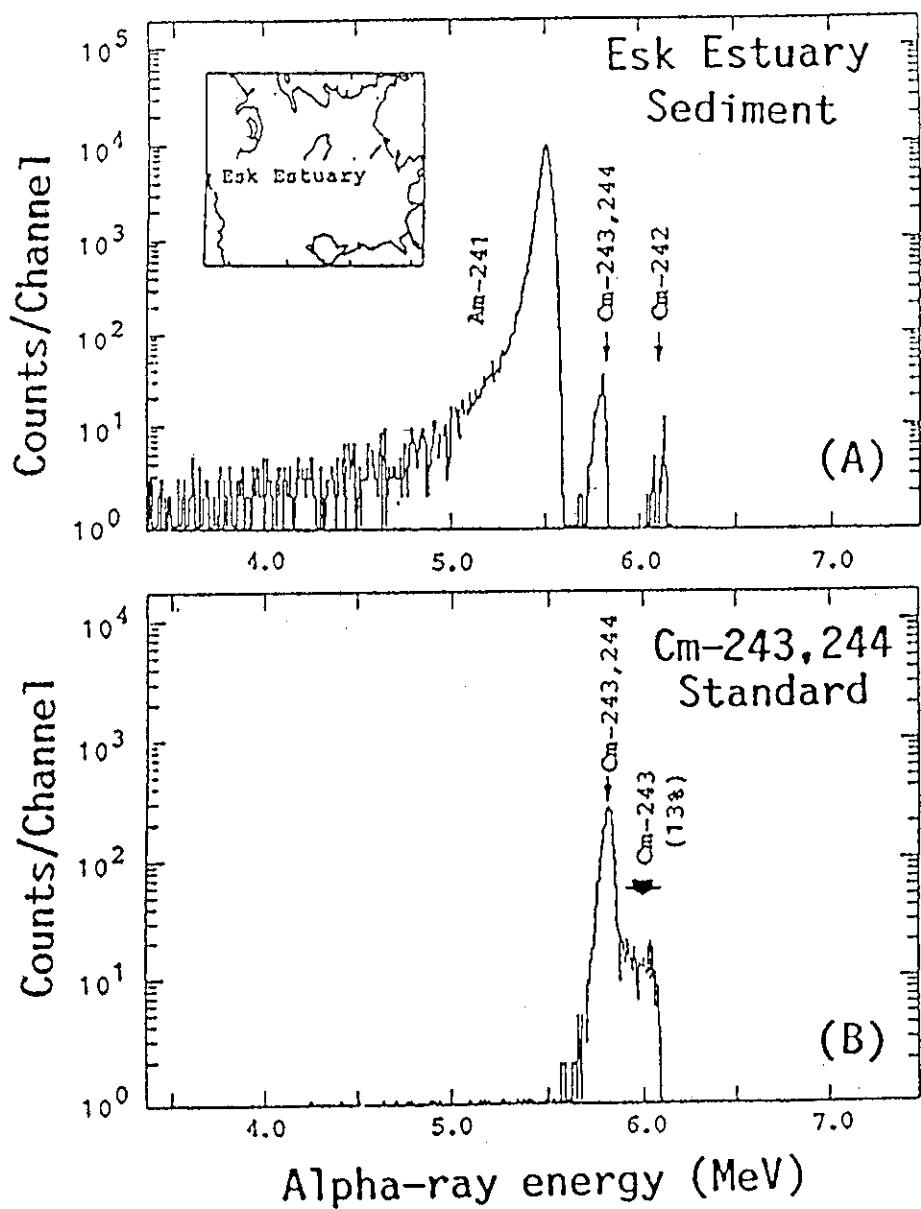


Fig.20 Alpha-ray spectra of (A) purified Cm(Am) fraction from the sediment sample from Irish Sea and (B) Cm-234, 244 standard solution

3. 水田土壤中の超ウラン元素の分布と挙動

3.1 はじめに

土壤中での超ウラン元素の移動挙動は、放出された元素および土壤の物理、化学的特性に大きく依存する。最終的には土壤環境中のpHと酸化還元電位のもとで起きるそれぞれの超ウラン元素の加水分解、錯形成、吸着、付着、沈殿、コロイド形成などの反応に従うであろう。このような非常に複雑な土壤環境での超ウラン元素の挙動を予測し評価するためには、自然環境に近い状態での室内トレーサ実験からのアプローチも必要であるが、長寿命であるがゆえに特に時間の経過が1つの大きなパラメーターになってくるので、長期的展望に立った系統的かつ継続的な定量性あるフィールド研究が重要となってくる。

本章では、日本人の主要穀物（水稻）の生産場という重要な位置を占めている水田において、過去の核爆発実験により大気圏に放出された放射性核種のうち、これまでほとんど研究が行われてこなかった超ウラン元素について、土壤から米への移行を明らかにするための一助として水田土壤中の超ウラン元素（ ^{237}Np , Pu同位体, ^{241}Am ）の濃度レベル、分布、さらにこれら元素の滞留時間等を評価した結果を記す。

3.2 試 料

農林水産省の農業技術研究所（現在は農業環境技術研究所）では、全国の国公立農業関係試験場15機関の水田、畑、圃場を特定圃場に選定し、1957年から現在に至るまでそこで各年栽培生産された水稻、小麦の両子実および水田、畑の両作土土壤の送付を放射能分析試料として継続して受けている⁴⁸⁾。Fig. 21に採取地点をTable 8に水田土壤の分類などの一覧を示す⁴⁹⁾。本研究においては、1963～1966年（大部分1963年）と1972～1976年（大部分1976年）に採取した上記15機関からの水田土壤およびフォールアウト降下量が多い日本海側の秋田、新潟、石川で採取した年代別の水田土壤を分析試料とした。これらの試料は、すべて農業環境技術研究所から共同研究として提供を受けたものである。試料は室内で風乾したのち、乳鉢で粉碎し、礫や植物根などを2 mmのふるいで分け取った後分析に供した。

3.3 分析・測定法

3.3.1 非破壊γ線スペクトロメトリー

土壤試料のうち一定量（20～50 g）をとり油圧式のプレス（10トン）で直径5 cmの円盤状の線源を作成し、線源の重量を秤定した後、汚染の防止と ^{222}Rn の損失を防ぐためサランラップで包み、さらにポリエチレン袋に封入して約1ヶ月間保存した。γ線測定は通常のGe半導体検出器を用い1～2日間行った。標準試料として、NBL (New Brunswick Laboratory) が売り出しているU標準試料の既知濃度を特級NaCl試薬に均一に混ぜたものおよび特級KCl試薬を用いた。この

測定によって ^{137}Cs (661keV), ^{40}K (1460keV), ^{236}Ra (^{214}Pb (295keV, 352keV)より), ^{228}Ra (^{228}Ac (911keV) より) を定量した。Ge検出器による γ 線スペクトロメトリー以外に、 Pure-Ge 検出器から成る低エネルギー光子スペクトロメトリー (LEPS) によって ^{210}Pb (46.6keV) と ^{238}U (^{234}Th (63.8keV) より) の定量も行った。

3.3.2 Pu同位体 (^{238}Pu と $^{239}, ^{240}\text{Pu}$) と ^{241}Am 測定

Pu同位体 (^{238}Pu と $^{239}, ^{240}\text{Pu}$) と ^{241}Am は、試料20~50gを用いて第2章に記した方法で逐次的に化学分離・精製を行い α 線スペクトロメトリーにより定量した。化学収率補正用のトレーサーとして ^{242}Pu および ^{243}Am を用いた。

3.3.3 高分解能ICP-MSによる ^{237}Np 測定

^{237}Np は α 線を放出するので、通常化学分離・精製後 α 線スペクトロメトリーで定量される。今回、分析試料が多いもので50g前後しかないので、従来より普及している四重極型のものではなくて、高い分解能を持つ二重収束型の装置をもつ高分解能ICP-MS (以後 HR-ICP-MSと略す、Fig.22) による微量 ^{237}Np の測定を農業環境技術研究所との共同研究として検討した。

一般環境で検出できる ^{237}Np は、そのほとんどすべてが大気圏内核実験からのフォールアウトに由来する。現在、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ との放射能比で 0.3%程度存在している。国内の表層土壤中の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 濃度は広域的にも局地的にも大きく変動 (0.1~1Bq/kg · dry) するが、仮に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 濃度を 0.5Bq/kg · dry と仮定すると ^{237}Np 濃度は 1.5mBq/kg · dry (0.5Bq/kg · dry × 0.003)と推定できる。 α 線スペクトロメトリーでの検出限界は化学収率を70%，測定器の幾何効率を30%，測定時間を10,000分とすると、約0.1mBq (全計数≈10カウント) となる。したがって 0.5Bq/kg · dry の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を含む土壤中の ^{237}Np を測定 (測定誤差30%) する場合には少なくとも70g、安全側をとると≈100gは必要になる。

一方、HR-ICP-MSで測定する場合には、どのようになるだろうか。一般環境中には質量数 237 の核種は ^{237}Np のみなので、同重体によるスペクトルの直接干渉はない。間接的な干渉として MO^+ MOH^+ MH^+ ArM^+ などのpolyatomic ionによる干渉が考えられるが、HR-ICP-MSではこのようなイオンからの妨害を極力押さえている。最も注意を要する問題点は、環境中に ^{237}Np とくらべて放射能レベルで約 2.5×10^4 倍 (原子数比で約 5×10^6 倍) 多く存在している ^{238}U (約37Bq/kg dry) が、NpとUとの化学分離が不十分であると測定時に質量数 238から質量数 237へのピークテーリングが生じる可能性である。 ^{237}Np を測定する際には、主としてマトリックス効果を極力少なくするために化学分離は必須であり、最終測定溶液 (通常 1M HNO_3 溶液がよく用いられる) 中の全金属イオン濃度を100ppt以下に押さえる必要がある。

HR-ICP-MS で ^{237}Np を測定する場合、まず始めに ^{237}Np の検量線を作製する必要がある。今回はUやTh測定に用いたのとほぼ同じ条件 (Table 9)⁵⁰⁾ 下で、超音波ネプライザーを使用することにした。用いた ^{237}Np の標準溶液 (1M HNO_3) は実際の ^{237}Np 分析で期待される0.01~1.0 pg/ml濃度範囲を選んだ。Fig.23に得た検量線を示す。用いた ^{237}Np の濃度範囲で直線性が得られ、しかも0点を通ることを確認した。検量線からは、少なくとも測定した0.01pg/mlまで測定が可能であるが、4回測定で±15%以内の精度での測定が可能なレベルは 0.025pg/ml程度と見

積もられる。HR-ICP-MS で測定する際の試料溶液の容量は、今回便宜上20mLに調整することにした。したがって化学分析の収率を80%（これまでの分析で80%以上を確認）とすると、用いる試料中の全 ^{237}Np 必要量は $0.025\text{pg}/\text{mL} \times 20\text{mL} \times 0.026\text{mBq}/\text{pg} \times 1 / 0.8 = 0.016\text{mBq}$ となる。上記した α 線スペクトロメトリーと比較すると、HR-ICP-MS では10gで測定可能になる。以上のことを見まえて実際の環境試料、主として土壤中の ^{237}Np 分析法を検討した。

Np分析法については、すでに α 線スペクトロメトリー用に開発した分析法がある^{13, 50)}。この分析、測定法については、いくつかの標準試料をとおしてクロスチェックを行い、良好な結果を得ている。特にUの除去に注意が払われており、Uの除染係数(DF)は $>10^6$ である。Fig.24にその分析法を示す。今回この分析法を図中に示すように Scheme I, II および III に分けてその簡略化を試みた。実験にあたっては、マトリックス効果なども検討するために実際の環境試料、土壤を用いることが最良であると考えた。ここでは、 ^{237}Np 濃度既知の標準土壤試料の入手が困難（市販されていない）なので、 α 線スペクトロメトリーで測定した濃度既知の一般環境土壤を用いることにした。その試料の ^{237}Np 濃度は $2.4 \pm 0.7\text{mBq/kg} \cdot \text{dry}$ ($92 \pm 27\text{pg/kg} \cdot \text{dry}$) である。

Table 10に Scheme II および III で分析・測定した結果を示す。Scheme II で得た ^{237}Np 濃度は α 線スペクトロメトリーで得た結果とよく一致している。しかし、最も簡略化した Scheme III では2倍以上の高い ^{237}Np 濃度が得られた。同時に測定した ^{237}Np と ^{238}U のイオンカウントに着目すると Scheme II での $^{238}\text{U} / ^{237}\text{Np}$ 比は1000以下であり、Scheme III でのその比は4000～6000になっている。このようなことから ^{237}Np を測定する際には少なくとも $^{238}\text{U} / ^{237}\text{Np}$ イオンカウント比を1000以下に低減する必要があることが明らかになった。Scheme I を用いた結果は、 α 線スペクトロメトリーともよく一致し、 $^{238}\text{U} / ^{237}\text{Np}$ イオンカウント比が10～30までに下がった。以上のような実験から、この HR-ICP-MS では $^{238}\text{U} / ^{237}\text{Np}$ イオンカウント比で1000以上にUを除去する必要があり、Scheme II で10g前後の試料から ^{237}Np 測定が十分可能であることがわかった。今回は、 ^{237}Np と同時に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を α 線スペクトロメトリーで逐次的に化学分離して測定することを考え、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を精度よく測定するために試料を40g前後用いることにし、念のため Scheme I で分析を実施した⁵⁰⁾。

3.4 結果と考察

3.4.1 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$, ^{241}Am および ^{137}Cs 蓄積量⁵¹⁾

全国の15農業試験場で主として1963年および1976年に採取した水田土壤について、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{137}Cs 濃度を測定した結果をTable 11に、また天然放射性核種の結果をTable 12に示す。Table 13に日本海側と太平洋側に分けてまとめた結果を示す。Fig.25に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ と ^{241}Am 蓄積量を示した。 ^{137}Cs 値は試料採取日に補正してある。一方 ^{241}Am については、親核種 ^{241}Pu を測定していないので、分析日（1981年12月～1982年1月）での値をそのままのせてある。試料採取日での ^{241}Am を正確に評価する場合には、 ^{241}Pu を測定し、試料採取から分析日までの期間に ^{241}Pu から成長した ^{241}Am を補正する必要がある。Table 12およびFig.25から明らかなように $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ や ^{241}Am 蓄積量は地域的には日本海側が多く、太平洋側が少ない傾向が認められる。

このような傾向は、核分裂生成核種の⁹⁰Srや¹³⁷Cs蓄積量についてもすでに確認されている。Miyakeらは⁵²⁾、その主な原因を(1)降雨量の違い(日本海側2000~3000mm/y, 太平洋側≈1000mm/y)と(2)冬期におけるシベリアからの北西風による大気の鉛直混合によると説明している。全地域の平均²³⁹, ²⁴⁰Pu蓄積量は56~63Bq/m² (1.5~1.7mCi/km²)であった。日本海側での平均は104~107Bq/m² (2.8~2.9mCi/km²)で太平洋側での値37~44Bq/m² (1.0~1.2mCi/km²)と比べて2.5~3倍高い。東京での1963年および1976年末までの積算降下量はそれぞれ約30Bq/m² (0.7mCi/km²), 44Bq/m² (1.2mCi/km²)である。東京で1963年および1976年に採取した水田土壤中の²³⁹, ²⁴⁰Pu蓄積量はそれぞれ28±3Bq/m² (0.76±0.07 mCi/km²), 36±3Bq/m² (0.98±0.09 mCi/km²)であり、上記の積算降下量と比べて多少低い傾向にあるが、大きくは異なる。²⁴¹Amについては、²⁴¹Am/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比で見ると1963年試料で0.30~0.43, 平均0.34±0.04の値が得られた。1976年試料は0.22~0.34の範囲で平均0.28±0.04を示し、1963年試料のそれよりも多少低い値となっている。¹³⁷Cs/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比は、1963年の試料で0.013, 1976年の試料で0.017であり、その増加は主として1963年から1976年までの13年間の¹³⁷Csの減衰によって説明できる。

3.4.2 ²⁴¹Am蓄積量の時間的推移⁵¹⁾

核爆発によって直接生成される²⁴¹Am量は無視できる量である。したがって水田土壤中で見い出される²⁴¹Amは、そのほとんど全てが土壤中に蓄積した²⁴¹Puからの壊変に由来するので、²⁴¹Puと²⁴¹Amの時間的推移を年代別に採取した試料を用いて検討した。試料は²³⁹, ²⁴⁰Puなどの蓄積量が多い秋田および新潟からの水田土壤を用いた。Table 14に測定結果を示す、またFig. 26に²⁴¹Am/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比を試料採取日の関数としてプロットした結果を示す。²⁴¹Amのデータは全て分析日(1982年3月)での値で示してある。図中には水田土壤の他に、福井県の敦賀半島にある丹生湾で採取した年代別の堆積物試料に対しての値も含めて示してある。1957年と1958年採取の土壤に対する²⁴¹Am/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比は平均0.44でそれ以後の採取試料に対しての0.3より明らかに高い。よく知られているように、核爆発実験が大きく分けて1952~1958年と1961~1962年の2つの期間に集中して行われた。前者の期間内で生成したフォールアウト中の²⁴¹Pu/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比は22~24であったと報告されている。一方、後期のそれは1962年7月に減衰補正すると12~14である。今回の1957, 1958年試料で見い出された高い²⁴¹Am/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比は、前者の高い²⁴¹Pu/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比のフォールアウトに由来していると考えられる。1961年以後の試料がほとんど0.3の²⁴¹Am/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比を示すことは、大部分の²⁴¹Amがある時点、すなわちフォールアウトの降下量がピークであった頃を起点としてその²⁴¹Puから生長していることを強く示唆する。福井県の丹生湾からの年代別試料に対しては²⁴¹Amと同様にその親核種²⁴¹Puも測定してある。Fig. 27に試料採取日での丹生湾堆積物についての²⁴¹Pu/²³⁹, ²⁴⁰Puと²⁴¹Pu/²³⁹, ²⁴⁰Pu放射能比を時間の関数として示した。両者の関係は下記式によって表せる。

$$(R)_t = (R)_0 \cdot e^{-k_3(t-t_0)} \quad (1)$$

$$(R')_t = (R)_0 \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot [e^{-k_1(t-t_0)} - e^{-k_2(t-t_0)}] \quad (2)$$

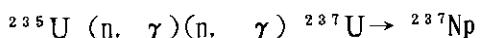
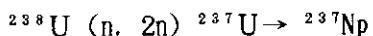
$$(R) = {}^{241}\text{Pu} / {}^{239, 240}\text{Pu} \text{ 放射能比}$$

$$(R') = {}^{241}\text{Am} / {}^{239, 240}\text{Pu} \text{ 放射能比}$$

$(R)_t$ および $(R)_0$ は時間 t および t_0 での放射能比である。 k_1 と k_2 はそれぞれ ${}^{241}\text{Pu}$ と ${}^{241}\text{Am}$ の壊変定数を表す。パラメータは $(R)_0$, k_3 と t_0 で非線形最少二乗法により求めることができ、それらの値はそれぞれ $14 \pm 2 \text{ yr}$, $0.693 / (13.2 \pm 0.5) \text{ yr}^{-1}$ と $1960 \pm 1 \text{ yr}$ と算出された。回帰曲線を図中に黒線で示した。この ${}^{241}\text{Pu} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比の回帰式を用いて、水田土壤中の採取日での ${}^{241}\text{Am} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比を推定した結果を図中に示したが、 ${}^{241}\text{Am} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比の回帰式によくフィットすることが分かる。図中には Bennett⁵³⁾ が大気輸送モデルを用いて解析した ${}^{241}\text{Pu} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ および ${}^{241}\text{Am} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比の経時変化も点線で示したが、ここで得た結果とよく一致している。なお、1962年以前については今回評価することができなかつたが、古い試料が入手できれば解析可能であると考えている。このような解析結果から、土壤中の ${}^{241}\text{Am} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比は1984年で 0.3 であり、次第に増加し、2033年には最大となり、放射能比で ${}^{239, 240}\text{Pu}$ の約 41% に達することが分かった。

3.4.3 ${}^{237}\text{Np}$ 蓄積量の時間的推移⁵⁰⁾

一般環境中での ${}^{237}\text{Np}$ の挙動をより詳細に研究するためには ${}^{239, 240}\text{Pu}$ に対して測定されてきたような降下量の情報が必要である。大気圈内核実験由来のフォールアウトからの ${}^{237}\text{Np} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比などを一定と見なしうるだろうか。 ${}^{237}\text{Np}$ は ${}^{235}\text{U}$ や ${}^{239}\text{Pu}$ の核分裂爆弾よりも水素爆弾とも呼ばれる核融合爆弾によって多く生成されると考えられている。その主な核反応は以下のとおりである。



核融合爆弾時における ${}^{238}\text{U}$ に対する $(n, 2n) / (n, \gamma)$ 反応比は原子数比で 0.5~1 と推定されている。その他に ${}^{241}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Am}$ を経由して生ずる微量の ${}^{237}\text{Np}$ がある。現在その寄与は非常に少なく 0.05% 程度と評価されているが、長期的に見ればすべて ${}^{237}\text{Np}$ に壊変してしまう。

${}^{237}\text{Np}$ の蓄積量の時間的変動を扱ったデータが唯一 Holm ら⁵⁴⁾ によって報告されている。彼らは北欧でトナカイが主食とする Lichen について、1961~1979年間に採取した年代別の試料中の ${}^{237}\text{Np}$ を ${}^{239, 240}\text{Pu}$ などと共に測定した。その結果を Fig. 28 に示す。期待されるように最高濃度はフォールアウト降下量がピークの1965~1966年に見い出された。 ${}^{237}\text{Np} / {}^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比は、0.0015~0.004 の範囲で変動し、平均値は 0.0027 ± 0.0004 であった。

今回は国内の秋田、新潟、石川で1959~1989年に採取した深さ 12~16 cm の年代別水田土壤中の ${}^{237}\text{Np}$ を ${}^{239, 240}\text{Pu}$, ${}^{137}\text{Cs}$ と共にできるだけ正確に測定し、蓄積量の時間的変動の検討を試みた。前述したように試料はすべて 40 g 前後用い、Scheme I で Np を化学分離・精製し、HR-ICP-MS で測定を行った。すべての試料で 80% 以上の Np の化学収率を得た。測定した結果を Table 15

に示す。excess ^{210}Pb を含む天然放射性核種は、土壤の違いや攪拌状況を評価するために測定した (Table 16)。excess ^{210}Po 蓄積量から、秋田、新潟ではそれぞれ採取年の違いによる蓄積量の大きな差ではなく、比較的よく似た土壤を採取していることがわかる。一方、石川においては1989年試料で低い値が見い出され、明らかにそれ以前の一連の土壤と異なることがわかる。以後この1989年試料を除いて話を進める。

水田土壤中の ^{237}Np 蓄積量（採取した深さまでの総蓄積量）は秋田、新潟、石川で81～239, 89～449, 112～487mBq/m²の範囲の値が見い出された。新潟、石川での最大値は秋田のそれよりも2倍高く、この違いはこれら地域の降水量（1951～1980年の年平均：秋田1787mm/y, 新潟2948mm/y, 石川2645mm/y）の違いを反映しているものと考えられる。 ^{237}Np 蓄積量とその蓄積量の $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比を試料採取時の関数としてFig. 29に示す。1959年から1967年にかけて ^{237}Np 蓄積量が急激に増加し、その後徐々にではあるが、減少していることがわかる。この傾向は新潟の $^{239, 240}\text{Pu}$ で顕著である。一方 ^{137}Cs については、この核種の半減期が30yと短く、やや複雑である。 ^{237}Np や $^{239, 240}\text{Pu}$ 蓄積量の増加は1961～1962年に実施された核実験のフォールアウト降下量のピークとも一致している。1971年以後に観察される ^{237}Np などの蓄積量の減少は、主として(1)表面流去や舞い上りなどで系外に出て行くこと(2)耕作による経時的な下層への移動、さらに(3)水稻への取り込みなどによると考えられる。 $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比は新潟の1959年試料で最も高い値 4×10^{-3} を示した。この放射能比も時間の経過と共に次第に減少している。これら試料の採取地域において、唯一秋田で1954年以来の $^{239, 240}\text{Pu}$ 降下量が $^{239, 240}\text{Pu}/^{89}\text{Sr}$ 放射能比 = 1.6%を基にして推定されている (Table 17)。 ^{137}Cs については1960年以降、降下量が測定されている (Table 17, Fig. 30)。秋田における1967年と1980年末までの積算降下量は約85と約90Bq/m²と評価されている。このことから大部分の $^{239, 240}\text{Pu}$ が1967年までに降下したことがわかる。秋田での1967年試料での $^{239, 240}\text{Pu}$ 蓄積量は77Bq/m²であり、同年末までの積算降下量とも大きく異ならない。時間の経過と共にすでに蓄積した ^{237}Np が減少していく事実を考慮すると、降下量のピーク直後に近い1967年試料が ^{237}Np 蓄積量あるいは $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比を評価する上で重要であると考えられる。そこで1959年と1963～1967年試料のみに限定すると、前者の $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比は平均 $(2.05 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ 、後者のそれは $(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ となり、核実験の前期（1952～1958年）と後期（1961～1962年）とでこの比が異なっていたことが強く示唆される。これまでこの $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比について、Efurd らは土壤測定から $(4.8 \pm 1.4) \times 10^{-3}$ 、Yamamoto らは20cm深さの土壤の測定から $(2.9 \sim 4.0) \times 10^{-3}$ の値を報告している。今回測定した1959年採取の土壤が前者の核実験からの大部分のフォールアウトを蓄積していると考えて、以下の式を用いて後期の $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比 (R2) の推定を行った。

$$R2 = \frac{(Rt - X \cdot R1)}{(1-X)}$$

X : 1967年試料中の ^{237}Np 量への1959年末までの ^{237}Np 量の寄与 : Table 17

より 0.026 ± 0.08

R1=1959年試料に見い出された $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比の平均値

$$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$$

Rt=1963～1967年試料に見い出された $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比の平均値

$$(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$$

これらの数値を代入した解析によりR2すなわち後期の $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比が $(3.6 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ であることが推定できた。 $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比が後期で幾分高くなることは、前者よりも後期に、水素爆弾とも呼ばれる核融合爆弾が多く実施されたこととも矛盾しない。

3.4.4 ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{137}Cs のみかけの滞留時間の推定⁵⁰⁾

放射性降下物として超ウラン元素が農耕地、特に水田土壤表層に達したのち、一部は表面流去や舞い上りなどで系外に出て行き、大部分は土壤中に取り込まれる。取り込まれた超ウラン元素は土壤に吸着、固定された非置換性の形態や水溶性を含めた置換性の形態で存在しており、さらに一部は経時的に下層へ移行していく。水稻を行うと一部は根部から植物体内に吸収される。

ここでは、核実験からのフォールアウトとして水田土壤中に存在する超ウラン元素 (^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$) がどのように変化していくのかをみかけの滞留時間で評価することを試みた。Fig. 31に解析に用いた簡単なモデルを示す。系内の放射性核種の蓄積量 (D_T) は、年間降下量 (A_t) と系外からの除去、すなわち(1)放射壊変 (λ) と(2)系外への流出 (k) の指数関数として下記式で表せる。

$$D_T = \sum_{t=i}^T A_t \cdot e^{-(\lambda+k) \cdot (T-t)}$$

系外への流出の項は、上記した表面流去、舞い上り、対象とした層以深への移行さらに水稻への根部からの吸収を含んでおり、 k の逆数、 $1/k$ をみかけの滞留時間とした。解析には、 $^{239, 240}\text{Pu}$ および ^{137}Cs 年間降下量が既知の秋田の水田土壤データを用いた。 ^{237}Np 降下量については $^{239, 240}\text{Pu}$ 降下量を基にして、1959年までは $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比 2×10^{-3} 、それ以降は $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比 3.6×10^{-3} として推定した。Table 17にこれら核種の年間降下量をまとめて示す。なお、今回測定した秋田の水田土壤の採取深度は大部分13cmであるので、計算を容易にするためにすべて13cm深さに規格化した。 k をパラメーターとして ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{137}Cs についてそれぞれ計算した結果をFig. 32に示す。同図から、 ^{237}Np についてはみかけの滞留時間50～70年でモデル計算した蓄積量の時間的変動が観測したものによく再現していることが分かる。一方、 $^{239, 240}\text{Pu}$ や ^{137}Cs では、 ^{237}Np のそれよりも長い（100～140年）ことが示唆される。これらの解析から、 ^{237}Np が $^{239, 240}\text{Pu}$ および ^{137}Cs よりも早く系内から流出すると解釈しても大きな過ちを起こさないものと思われるが、さらにより詳細な解析が必要であると考えている。 ^{237}Np や $^{239, 240}\text{Pu}$ の水田土壤からの流出に関しては、前述したように(1)表層土壤の舞い上り、(2)耕作初期や灌水期における表面流去(3)耕作による経時的な下層への移行さらに(4)水稻の根部からの吸収の経路がある。(1)の舞い上りについては、水稻は4月～8月頃までは灌水もしく

は湿润状態にあり、それ以外の期間も乾燥状態というよりも湿润状態に近いと考えられるので、その寄与は非常に少ないと考えられる。(2)の項については、 ^{237}Np は $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ と比べて粘土鉱物などへの吸着は低く、可溶性になりやすい。(3)の下層への移行については、これら核種の深度分布の測定を通じて明らかになるが、今のところデータはない。還元環境になっていれば、両核種の移行は少ないと予想される。(4)の水稻への根部からの吸収については、不明であるが、植物への移行系統としてPu, Npに対してそれぞれ $10^{-7} \sim 10^{-3}$, $10^{-2} \sim 10^{-1}$ の範囲の値¹⁾が報告されている。このようなことを総合的に考慮すると、 ^{237}Np の系外の流出に関して(2)と(4)が大きく寄与しているのではないかと考えている。

Table 8 Sampling sites, parent materials and soil classification of the paddy soils used

Sampling site	Parent material	Soil group	Soil series
a Sapporo, HOKKAIDO	Tephra	Wet Andosols.	Hitsujigaoka
b Akita, AKITA	Holocene fluvial deposits	Gley soils	Hatano
c Omagari, AKITA	Holocene fluvial deposits	Wet Andosols	Fukaizawa
d Joetsu, NIIGATA	Holocene fluvial deposits	Gley soils	Tagawa
e Kanazawa, ISHIKAWA	Holocene fluvial deposits	Gray Lowland soils	Tatara
f Tottori, TOTTORI	Holocene fluvial deposits	Gray Lowland soils	Saga
g Morioka, IWATE	Tephra	Wet Andosols	Kuriyagawa
h Natori, MIYAGI	Holocene fluvial deposits	Gray Lowland soils	Moronashi
i Mito, IBARAKI	Tephra	Andosols	Komekami
j Tsukuba, IBARAKI	Tephra	Andosols	Okawaguchi
k Tachikawa, TOKYO	Holocene fluvial deposits	Brown Lowland soils	Esashi
l Futaba-cho, YAMANASHI	Holocene fluvial deposits	Gray Lowland soils	Yasuki
m Habikino, OSAKA	Pleistocene deposits (mainly derived from granite)	Gray Upland soils	Wasehara
n Sanyo-cho, OKAYAMA	Holocene fluvial deposits (mainly derived from granite)	Gley soils	Kawazoe
o Tsukushino, FUKUOKA	Holocene fluvial deposits (mainly derived from granite)	Gray Lowland soils	Kamo

Table 9 HR-ICP-MS conditions and mass spectrometer setting

ICP-conditions	
Rf power	1.2 kw
Plasma gas flow	14 l/min
Auxiliary gas flow	0.5 l/min
Nebulizer gas flow	0.5 l/min
Solution uptake rate	0.5 ml/min

Mass spectrometer setting	
Sample orifice diameter	1 mm
Skimmer orifice diameter	0.5 mm
Interface running pressure	1.00E-04 mbal
Mass spectrometer running pressure	3.00E-06 mbal
Data acquisition mass range	236.7 -237.6 u
MCA* cannel	50
Dwell time	640 ms
Cannel for one peak search	24
Number of sweeps	5

*MCA, multi-cannel analyser

Table 10 Measurement of Np-237 by HR-ICP-MS using different separating methods

Separating Scheme	Anal. Weight (g)	Chemical Yield (%)	Ion Count Np-237	Np-237 Content		Ion Count U-238	Ion Count Ratio U-238 / Np-237
				(pg/g-soln.)	(mBq/kg)		
II	10.15	68.4	38 ± 5	0.030 ± 0.004	2.2 ± 0.3	17157 ± 1348	460 ± 70
II	10.10	61.8	36 ± 4	0.028 ± 0.003	2.4 ± 0.3	36353 ± 1211	1020 ± 110
II	40.28	81.4	139 ± 6	0.123 ± 0.005	2.0 ± 0.1	10181 ± 860	73 ± 7
II	40.13	82.6	145 ± 4	0.128 ± 0.004	2.0 ± 0.1	14018 ± 1551	97 ± 11
III	40.10	68.7	401 ± 27	0.363 ± 0.025	6.9 ± 0.5	2279551 ± 51706	5700 ± 400
III	40.15	62.3	552 ± 38	0.363 ± 0.025	10.5 ± 1.1	2305919 ± 46590	4200 ± 300

The error denotes one sigma standard deviation of 4 times measurements.

* The value of Np-237 content by alpha-ray spectrometry through Scheme I : 2.4 ± 0.7 mBq/kg.

Table 11 Concentration of Pu-239, 240, Am-241 and Cs-137 in Japanese paddy soils and their activity ratios

Year of sampling	Location	Concentration			Activity ratio	
		Pu* (pCi/kg)	Am-241 (pCi/kg)	Cs-137 (pCi/g)	Am-241 Pu*	Pu* Cs-137
"1963"	Hokkaido	11.1/.7**	4.7/.4	0.87/.06	0.42/.04	0.013/.001
	Iwate	12.6/1.0	4.1/.7	1.02/.06	0.32/.06	0.013/.001
	Miyagi	8.8/.8	3.0/.3	0.64/.04	0.34/.05	0.014/.001
	Ibaragi	9.0/.9	2.8/.3	0.58/.06	0.31/.05	0.016/.002
	Saitama	10.4/.9	3.1/.4	0.75/.06	0.30/.05	0.014/.001
	Tokyo	9.3/.8	3.2/.5	0.69/.05	0.34/.06	0.016/.002
	Yamanashi	8.5/.7	3.3/.3	0.54/.06	0.39/.05	0.016/.002
	Mie	15.6/.8	4.9/.4	1.23/.06	0.32/.03	0.013/.001
	Osaka	2.1/.2	0.8/.2	0.21/.06	0.40/.10	0.010/.003
	Okayama	5.9/.5	2.0/.2	0.44/.03	0.34/.04	0.013/.001
	Akita	23.0/2.6	7.1/.9	1.81/.07	0.31/.05	0.013/.001
	Niigata	27.8/1.5	9.1/.6	2.67/.10	0.33/.03	0.010/.001
	Ishikawa	22.1/1.0	7.7/.6	1.64/.10	0.35/.03	0.013/.001
	Tottori	18.6/.9	6.3/.5	1.53/.07	0.34/.04	0.012/.001
	Fukuoka	9.7/.6	3.1/.3	0.69/.05	0.32/.04	0.014/.001
"1976"	Hokkaido	5.0/.4		0.33/.03		0.015/.001
	Iwate	16.6/1.1	3.6/.4	0.93/.06	0.22/.03	0.018/.002
	Miyagi	5.1/.5	1.5/.3	0.24/.02	0.30/.07	0.021/.003
	Ibaragi	4.6/.5	1.4/.2	0.27/.03	0.31/.06	0.017/.003
	Saitama	9.9/.8	3.0/.4	0.55/.03	0.30/.04	0.018/.002
	Tokyo	10.9/1.1		0.70/.03		0.016/.002
	Yamanashi	5.0/.2	1.5/.2	0.26/.02	0.29/.04	0.019/.001
	Mie	8.1/.8	2.3/.3	0.45/.03	0.28/.05	0.018/.002
	Osaka	2.9/.3	0.9/.2	0.18/.02	0.30/.08	0.016/.002
	Okayama	5.2/.4	1.8/.2	0.38/.04	0.34/.05	0.014/.002
	Akita	21.7/1.5	6.7/.5	1.20/.05	0.31/.03	0.018/.001
	Niigata	26.2/1.8	7.5/.5	1.56/.08	0.29/.03	0.017/.001
	Ishikawa	25.2/1.2	5.6/.5	1.46/.07	0.22/.02	0.017/.001
	Tottori	11.6/1.0	3.6/.4	0.68/.05	0.31/.04	0.017/.002
	Fukuoka	11.2/1.0	2.6/.3	0.63/.03	0.23/.03	0.018/.002

*) Pu: $^{239,240}\text{Pu}$.**) The number after slash denotes the propagated counting error of one sigma: $11.1/.7 = 11.1 \pm 0.7$. The ^{137}Cs values were decay corrected to the dates of sampling, while the ^{241}Am values are as of the dates of analysis from the end of 1981 to the beginning of 1982.

Table12 Uranium-and thorium-series nuclides and K-40 in the paddy soils measured by gamma-ray spectrometry

Year of sampling	Location	Concentration (pCi/g)				
		U-238*	Ra-226**	Pb-210***	Ra-228****	K-40
"1963"	Hokkaido	0.45/.07#	0.29/.04	1.30/.09	0.44/.06	9.0/.5
	Iwate	0.50/.10	0.30/.03	1.38/.28	0.35/.10	3.6/.3
	Miyagi	0.63/.08	0.40/.04	0.63/.14	0.41/.09	8.3/.5
	Ibaragi	0.51/.08	0.81/.06	0.73/.13	0.92/.10	12.8/.7
	Saitama	0.49/.14	0.66/.04	0.88/.15	0.91/.10	14.7/.4
	Tokyo	0.64/.13	0.63/.06	0.92/.15	0.95/.12	15.3/.7
	Yamanashi	0.38/.11	0.77/.06	1.12/.12	0.85/.09	11.8/.6
	Mie	0.65/.10	0.87/.05	0.74/.11	1.11/.11	14.5/.7
	Osaka	0.45/.10	0.38/.03	0.44/.12	0.49/.05	14.5/.4
	Okayama	0.78/.16	0.73/.10	1.44/.26	0.92/.08	18.4/.6
	Akita	0.71/.18	0.65/.03	3.41/.40	0.71/.15	12.8/.7
	Niigata	0.56/.06	0.73/.06	3.18/.32	0.86/.11	13.6/.6
	Ishikawa	0.83/.21	0.93/.06	3.36/.35	1.22/.12	20.1/1.0
	Tottori	1.00/.23	1.05/.06	2.22/.31	1.29/.05	17.1/.7
	Fukuoka	0.58/.06	0.55/.05	1.44/.26	0.71/.09	25.1/.7
Average		0.61/.16#	0.64/.22	1.53/.97	0.80/.28	14.1/4.9
"1976"	Hokkaido	0.43/.06	0.85/.15	0.87/.15	0.48/.08	10.7/.5
	Iwate	0.50/.07	0.61/.17	1.86/.42	0.26/.06	3.2/.4
	Miyagi	0.13/.04	0.22/.16	0.36/.10	0.48/.09	2.7/.1
	Ibaragi	0.21/.04	0.78/.19	1.74/.20	0.46/.09	4.5/.1
	Saitama	0.29/.03	0.17/.08	0.86/.18	0.35/.04	15.1/.7
	Tokyo	0.54/.05	0.43/.14	1.27/.18	0.79/.07	13.6/.7
	Yamanashi	0.29/.03	0.15/.08	0.84/.17	0.34/.04	7.0/.4
	Mie	0.72/.07	0.31/.10	1.11/.15	0.90/.11	15.4/.8
	Osaka	0.48/.05	0.42/.08	0.45/.12	0.43/.06	15.7/.6
	Okayama	0.98/.07	0.68/.15	1.19/.20	1.53/.12	22.9/1.0
	Akita	0.68/.07	0.83/.23	2.57/.26	0.60/.07	11.8/.8
	Niigata	0.90/.03	0.89/.18	3.07/.33	0.86/.10	16.4/.8
	Ishikawa	1.03/.09	0.91/.20	2.78/.40	1.20/.11	20.5/.8
	Tottori	0.70/.10	0.47/.11	1.77/.31	0.96/.10	12.1/.7
	Fukuoka	0.53/.16	0.51/.10	1.19/.16	0.57/.06	24.1/.7
Average		0.56/.27	0.56/.26	1.40/.81	0.68/.34	13.0/6.5

or ##) The number after slash denotes the propagated counting error of one sigma or standard deviation of one sigma: 0.45/.07 = 0.45 ± 0.07.

*) Measured by ^{234}Th .

**) Measured by both ^{214}Pb and ^{214}Bi .

***) Corrected to the dates of sampling.

****) Measured by ^{228}Ac .

Table 3 Regional average of Pu-239, 240, Am-241 and Cs-137 deposition, and their activity ratios (data from Table 11)

Year of sampling	Region	Concentration (pCi/kg)			Deposition (mCi/km ²)			Activity ratio	
		Pu*	Am-241	Cs-137#	Pu*	Am-241	Cs-137	Am-241 Pu*	Pu* Cs-137
"1963"	Japan Sea coast	22.9/3.8**	7.6/1.2	1.91/.52	2.9/.8	0.98/.30	242/58	0.33/.02	0.012/.001
	Pacific coast	9.2/3.8	3.0/1.2	0.68/.30	1.2/.6	0.38/.19	85/46	0.34/.03	0.014/.002
	All area	13.0/7.1	4.4/2.3	1.02/.65	1.7/.9	0.55/.33	128/84	0.34/.04	0.013/.002
Japan Sea coast	2.5	2.5	2.8		2.6	2.6	2.9		
	Pacific coast								
"1976"	Japan Sea coast	21.2/6.7	5.9/1.7	1.23/3.9	2.8/.9	0.92/.33	163/52	0.28/.04	0.017/.001
	Pacific coast	7.6/4.3	2.0/.9	0.44/.25	1.0/.4	0.27/.10	55/30	0.29/.03	0.017/.002
	All area	11.3/7.7	3.2/2.1	0.65/.45	1.5/.9	0.43/.27	85/57	0.28/.04	0.017/.002
Japan Sea coast	2.8	2.8	2.9		2.9	3.3	3.0		
	Pacific coast								

*) Pu: ^{239}Pu , ^{240}Pu . #) pCi/g.

**) The number after slash denotes standard deviation of one sigma: 22.9/3.8 = 22.9 ± 3.8.

Table14 Concentrations of Pu-239, 240, Am-241 and Cs-137, and their activity ratios
in the paddy soils collected from Joetsu and Akita Cities during 1957-1980

Location	Year of sampling	Concentration			Activity ratio		
		Pu* (pCi/kg)	Am-241 (pCi/kg)	Cs-137 (pCi/g)	Am-241 / Pu*	Pu* / Cs-137	Pu-238 / Pu*
Joetsu (Niigata)	1957	37.8/1.4**	17.0/1.1	2.91/.07	0.45/.03	0.013/.001	0.012/.002
	1958	10.4/.5	3.9/.3	0.65/.02	0.38/.03	0.016/.001	0.015/.004
	1961	12.6/.5	3.8/.3	0.83/.05	0.30/.03	0.015/.001	0.025/.004
	1963	27.8/1.5	9.1/.6	2.67/.10	0.33/.03	0.010/.001	0.034/.006
	1967	38.7/1.6	11.9/.7	3.37/.07	0.31/.02	0.011/.001	0.037/.005
	1970	21.9/1.3	6.7/.5	1.70/.03	0.31/.03	0.013/.001	0.038/.004
	1976	26.2/1.8	7.5/.5	1.56/.08	0.29/.03	0.017/.001	0.034/.005
	1980	23.7/1.4	5.7/.5	1.45/.02	0.24/.03	0.016/.001	0.039/.007
	1958	7.3/.5	3.6/.3	0.43/.04	0.49/.05	0.017/.002	
	1961	8.7/.7		0.71/.02		0.012/.001	
Akita (Akita)	1963	23.0/1.3	7.1/.9	1.81/.07	0.31/.05	0.013/.002	0.031/.007
	1967	20.2/1.3	5.6/.4	1.48/.04	0.28/.03	0.014/.001	0.028/.005
	1970	19.6/1.2	6.3/.7	1.37/.02	0.32/.04	0.014/.001	
	1976	21.7/1.5	6.7/.5	1.20/.05	0.31/.03	0.018/.002	
	1980	15.1/.9	4.4/.4	0.95/.02	0.29/.03	0.016/.001	

*) Pu: $^{239,240}\text{Pu}$.

**) The number after slash denotes the propagated counting error of one sigma: $37.8/1.4 = 37.8 \pm 1.4$. The ^{137}Cs values and the $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ ratios were decay corrected to the dates of sampling, while the ^{241}Am values are as of the dates of analysis (May, 1982).

Table15 Concentrations of Np-237, Pu-239, 240 and Cs-137, and their activity ratios
in paddy soils collected from Akita, Niigata and Ishikawa during 1959-1980

Location	Year of Sampling	Sampling Depth (cm)	Dry Bulk Density (kg/l)	Np-237 ($\pm 1\sigma^*$) mBq/kg dry [mBq/m ²]			Pu-239,240 ($\pm 1\sigma^{**}$) Bq/kg dry [Bq/m ²]			Cs-137 ($\pm 1\sigma^{**}$) Bq/kg dry [kBq/m ²]			Activity Ratio ($\times 100$)		
				Np-237	Pu-239,240	Cs-137	Np-237	Pu-239,240	Cs-137	Np-237	Pu-239,240	Cs-137	Np-237	Pu-239,240	Cs-137
Akita (Akita)	1959	12.0	0.83	0.82 ± 0.05	[81]	0.36 ± 0.03	[36]	29 ± 1	[2.9]	0.22 ± 0.02	2.1 ± 0.7	1.26 ± 0.10			
	1963	12.0	0.71	2.02 ± 0.20	[172]	0.73 ± 0.05	[62]	73 ± 1	[6.2]	0.28 ± 0.03	2.7 ± 0.7	0.99 ± 0.07			
	1967	13.0	0.81	2.26 ± 0.28	[239]	0.73 ± 0.04	[77]	68 ± 2	[7.2]	0.31 ± 0.04	2.9 ± 0.9	1.07 ± 0.07			
	1971	13.0	0.81	1.84 ± 0.22	[195]	0.66 ± 0.04	[70]	56 ± 1	[5.9]	0.28 ± 0.04	5.7 ± 1.2	1.19 ± 0.07			
	1975	13.0	0.81	1.87 ± 0.29	[197]	0.70 ± 0.03	[74]	51 ± 1	[5.4]	0.27 ± 0.04	4.5 ± 0.9	1.37 ± 0.07			
	1979	13.0	0.81	1.69 ± 0.20	[179]	0.62 ± 0.03	[66]	43 ± 1	[4.5]	0.27 ± 0.04	4.8 ± 1.0	1.46 ± 0.09			
	1984	16.0	0.81	1.66 ± 0.06	[216]	0.63 ± 0.04	[81]	38 ± 1	[5.0]	0.27 ± 0.02	3.8 ± 1.0	1.64 ± 0.11			
Niigata (Joetsu)	1989	13.0	0.81	1.57 ± 0.12	[166]	0.62 ± 0.04	[66]	35 ± 1	[3.7]	0.25 ± 0.02	3.7 ± 1.0	1.79 ± 0.11			
	1959	13.0	0.95	0.72 ± 0.06	[89]	0.48 ± 0.04	[59]	40 ± 2	[4.9]	0.15 ± 0.02	2.0 ± 1.1	1.21 ± 0.11			
	1963	12.0	0.83	2.64 ± 0.08	[263]	1.14 ± 0.07	[114]	109 ± 3	[10.9]	0.23 ± 0.02	3.7 ± 1.0	1.04 ± 0.07			
	1967	12.0	0.91	4.55 ± 0.19	[499]	1.41 ± 0.08	[155]	150 ± 3	[16.5]	0.32 ± 0.02	4.2 ± 1.0	0.94 ± 0.06			
	1971	15.0	0.88	2.96 ± 0.13	[391]	1.11 ± 0.04	[147]	103 ± 2	[13.6]	0.27 ± 0.01	4.2 ± 0.5	1.08 ± 0.04			
	1975	14.0	0.88	1.81 ± 0.02	[223]	0.89 ± 0.05	[110]	78 ± 1	[9.6]	0.20 ± 0.01	5.6 ± 1.2	1.14 ± 0.07			
	1979	14.0	0.88	2.22 ± 0.22	[274]	0.86 ± 0.06	[105]	72 ± 2	[8.9]	0.26 ± 0.03	3.2 ± 1.0	1.19 ± 0.09			
Ishikawa (Kanazawa)	1984	14.0	0.88	1.58 ± 0.18	[194]	0.58 ± 0.05	[71]	39 ± 1	[4.8]	0.27 ± 0.04	6.0 ± 2.0	1.47 ± 0.14			
	1989	12.0	0.88	1.66 ± 0.13	[175]	0.66 ± 0.06	[70]	43 ± 1	[4.6]	0.25 ± 0.03	4.2 ± 1.5	1.53 ± 0.14			
	1959	13.5	1.07	0.78 ± 0.05	[112]	0.33 ± 0.05	[48]	27 ± 2	[3.9]	0.24 ± 0.04		1.21 ± 0.21			
	1963	16.0	1.05	2.22 ± 0.10	[374]	0.55 ± 0.08	[93]	67 ± 2	[11.3]	0.40 ± 0.06		0.82 ± 0.13			
	1967	16.0	1.05	2.61 ± 0.20	[437]	0.65 ± 0.08	[108]	76 ± 2	[12.7]	0.40 ± 0.06		0.85 ± 0.11			
	1971	15.0	1.04	2.11 ± 0.08	[328]	0.58 ± 0.08	[91]	60 ± 2	[9.4]	0.36 ± 0.05		0.97 ± 0.14			
	1975	15.0	1.04	2.27 ± 0.09	[354]	0.74 ± 0.10	[115]	68 ± 2	[10.6]	0.31 ± 0.04		1.09 ± 0.14			
(Kanazawa)	1979	15.0	1.03	1.76 ± 0.12	[271]	0.85 ± 0.08	[131]	50 ± 2	[7.7]	0.21 ± 0.02		1.69 ± 0.17			
	1984	16.0	1.03	1.51 ± 0.12	[248]	0.57 ± 0.06	[94]	44 ± 1	[7.3]	0.27 ± 0.04		1.28 ± 0.14			
	1989	14.0	0.70	0.39 ± 0.07	[38]	0.20 ± 0.03	[20]	12 ± 1	[1.1]	0.19 ± 0.05		1.74 ± 0.32			

The Cs-137 value and the Pu-238/Pu-239,240 ratio were corrected for decay to the date of sampling.

* : Standard deviation of 4 times measurements.

** : Propagated counting error.

Table16 Concentrations of natural radionuclides in paddy soils collected from
Akita, Niigata and Ishikawa during 1959-1980

Location	Year of Sampling	Depth of Sampling (cm)	Dry Bulk Density (kg/l)	Concentration ($\pm 1\sigma^*$)				
				U-238 (Bq/kg dry)	Ra-226 (Bq/kg dry)	Ra-228 (Bq/kg dry)	Th-228 (Bq/kg dry)	K-40 (Bq/kg dry)
Akita (Akita)	1959	12.0	0.83	31.6 \pm 2.0	24.5 \pm 1.9	26.7 \pm 1.5	27.5 \pm 0.8	532 \pm 13
	1963	12.0	0.71	35.6 \pm 3.7	23.7 \pm 1.7	24.6 \pm 1.7	24.2 \pm 0.7	455 \pm 11
	1967	13.0	0.81	41.4 \pm 0.4	24.0 \pm 2.3	23.6 \pm 2.1	22.7 \pm 1.8	473 \pm 17
	1971	13.0	0.81	56.5 \pm 2.6	25.3 \pm 2.9	24.7 \pm 1.5	23.3 \pm 0.8	491 \pm 11
	1975	13.0	0.81	67.4 \pm 4.5	31.6 \pm 2.8	19.0 \pm 1.6	20.9 \pm 2.0	450 \pm 12
	1979	13.0	0.81	36.7 \pm 3.6	21.8 \pm 1.7	27.7 \pm 2.5	22.8 \pm 1.2	489 \pm 16
	1984	16.0	0.81	41.5 \pm 3.3	22.1 \pm 1.8	24.0 \pm 2.3	22.8 \pm 1.1	477 \pm 15
Niigata (Joetsu)	1989	13.0	0.81	38.9 \pm 4.2	22.5 \pm 1.3	22.8 \pm 1.6	23.8 \pm 1.0	486 \pm 11
	1959	13.0	0.95	40.7 \pm 4.1	27.5 \pm 3.0	38.7 \pm 2.7	37.4 \pm 1.7	586 \pm 19
	1963	12.0	0.83	44.6 \pm 3.7	26.1 \pm 2.0	40.8 \pm 2.8	36.3 \pm 1.3	557 \pm 15
	1967	12.0	0.91	56.1 \pm 3.7	26.0 \pm 1.8	34.2 \pm 3.1	34.9 \pm 1.3	500 \pm 16
	1971	15.0	0.88	55.5 \pm 4.4	27.1 \pm 3.3	37.5 \pm 2.6	34.8 \pm 1.1	563 \pm 19
	1975	14.0	0.88	52.3 \pm 2.9	30.9 \pm 1.0	37.3 \pm 1.3	36.4 \pm 1.0	567 \pm 7
	1979	14.0	0.88	50.4 \pm 3.0	30.3 \pm 3.6	41.7 \pm 2.7	36.4 \pm 1.3	584 \pm 18
Ishikawa (Kanazawa)	1984	14.0	0.88	50.4 \pm 3.3	28.1 \pm 2.9	39.0 \pm 2.7	37.3 \pm 3.3	563 \pm 16
	1989	12.0	0.88	45.9 \pm 3.5	26.0 \pm 3.0	38.8 \pm 2.9	36.5 \pm 1.5	540 \pm 17
	1959	13.5	1.07	43.5 \pm 2.7	23.6 \pm 3.4	44.9 \pm 2.8	37.4 \pm 1.2	623 \pm 18
	1963	16.0	1.05	50.3 \pm 4.2	28.2 \pm 3.9	51.5 \pm 2.7	48.9 \pm 1.4	820 \pm 18
	1967	16.0	1.05	64.5 \pm 3.8	43.3 \pm 2.7	51.2 \pm 2.8	50.5 \pm 1.4	811 \pm 19
	1971	15.0	1.04	57.6 \pm 4.7	37.8 \pm 3.0	57.1 \pm 2.9	51.6 \pm 1.6	800 \pm 24
	1975	15.0	1.04	61.9 \pm 4.6	40.0 \pm 4.1	51.1 \pm 2.8	49.5 \pm 1.9	814 \pm 19
(Kanazawa)	1979	15.0	1.03	50.5 \pm 4.0	36.2 \pm 3.5	54.5 \pm 3.0	50.1 \pm 1.8	810 \pm 21
	1984	16.0	1.03	59.8 \pm 4.4	36.1 \pm 3.5	53.3 \pm 2.4	50.1 \pm 1.4	804 \pm 17
	1989	14.0	0.70	54.3 \pm 3.8	29.8 \pm 3.3	41.7 \pm 2.3	40.1 \pm 1.3	713 \pm 18
								77 \pm 9

* The propagated counting error.

The value of Pb-210** was excess Pb-210, and its value was corrected for decay to the date of sampling.

Table 17 Deposition history of Cs-137, Pu-239, 240 and Np-237 from the global fallout of weapon testing at the site in Akita of Japan

Year	Cs-137		Pu-239,240 *		Np-237 **	
	Bq/m ² /y	Cumulative Bq/m ²	Bq/m ² /y	Cumulative Bq/m ²	mBq/m ² /y	Cumulative mBq/m ²
1954			0.71	0.7	1.42	1.4
1955			3.38	4.1	6.76	8.2
1956			2.80	6.9	5.60	13.8
1957			3.38	10.3	6.76	20.5
1958			4.38	14.7	8.76	29.3
1959			7.09	21.7	14.18	43.5
1960	376	376	2.06	23.8	7.42	50.9
1961	331	707	2.48	26.3	8.93	59.8
1962	1171	1878	7.38	33.7	26.57	86.4
1963	3990	5868	15.70	49.4	56.52	142.9
1964	1636	7504	16.95	66.3	61.02	203.9
1965	765	8269	10.31	76.6	37.12	241.0
1966	334	8603	6.30	82.9	22.68	263.7
1967	115	8718	1.73	84.7	6.23	270.0
1968	111	8829	1.35	86.0	4.86	274.8
1969	107	8936	0.74	86.7	2.66	277.5
1970	125	9061	0.30	87.0	1.08	278.6
1971	142	9203	0.83	87.9	2.99	281.5
1972	51	9254	0.14	88.0	0.52	282.1
1973	25	9279	0.42	88.4	1.53	283.6
1974	78	9357	0.34	88.8	1.22	284.8
1975	37	9394	0.33	89.1	1.19	286.0
1976	12	9406	0.06	89.2	0.22	286.2
1977	23	9429	0.15	89.3	0.54	286.8
1978	49	9478	0.25	89.6	0.90	287.7
1979	18	9496	0.16	89.7	0.58	288.2
1980			0.07	89.8	0.25	288.5

* : Estimated from Sr-90 data (Pu-239,240/Sr-90 activity ratio = 1.6%).

**: Calculated from the observed ratios of Np-237/Pu-239,240 activity ratio = 0.003 during 1954-1959, and 0.0036 in the following years.

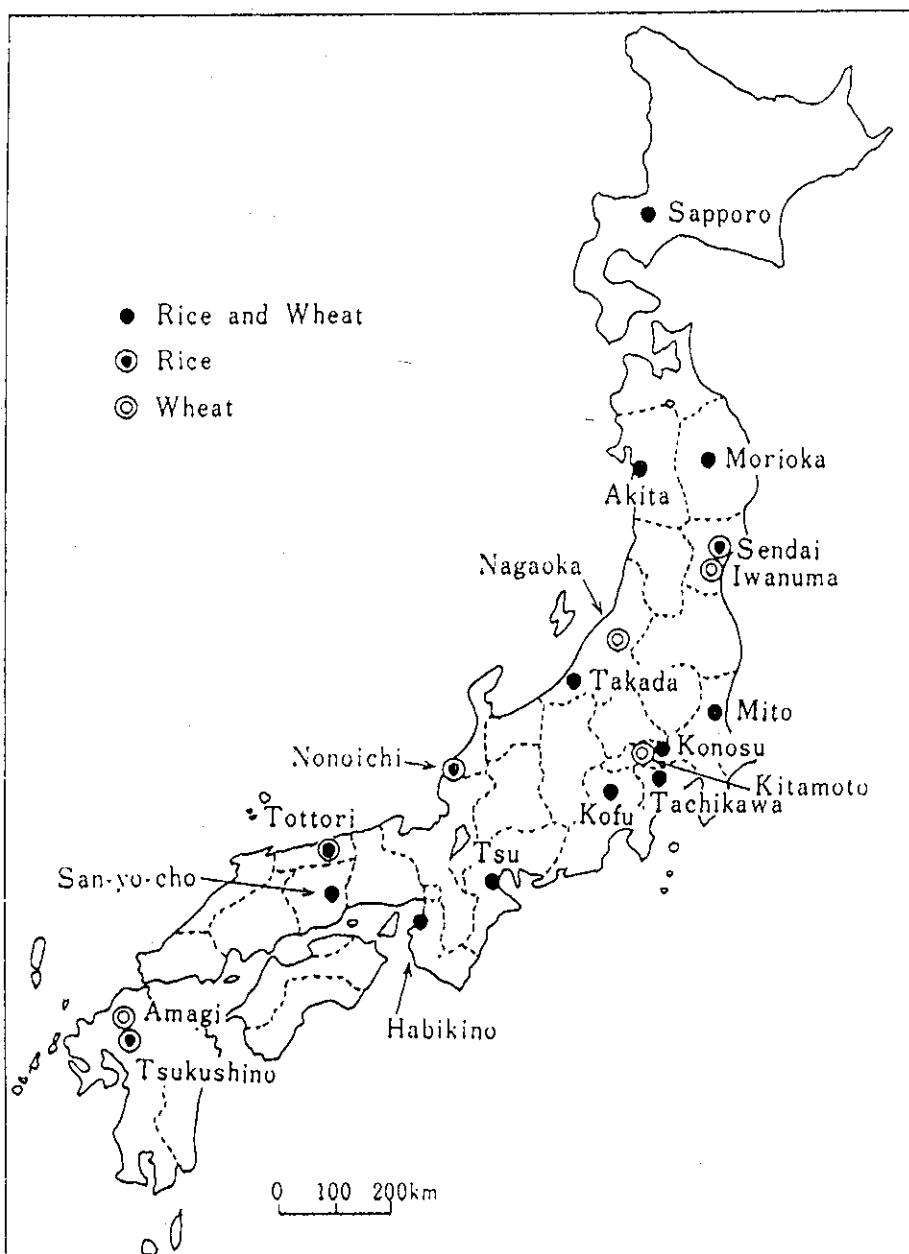


Fig.21 Sampling station of paddy surface soils in Japan

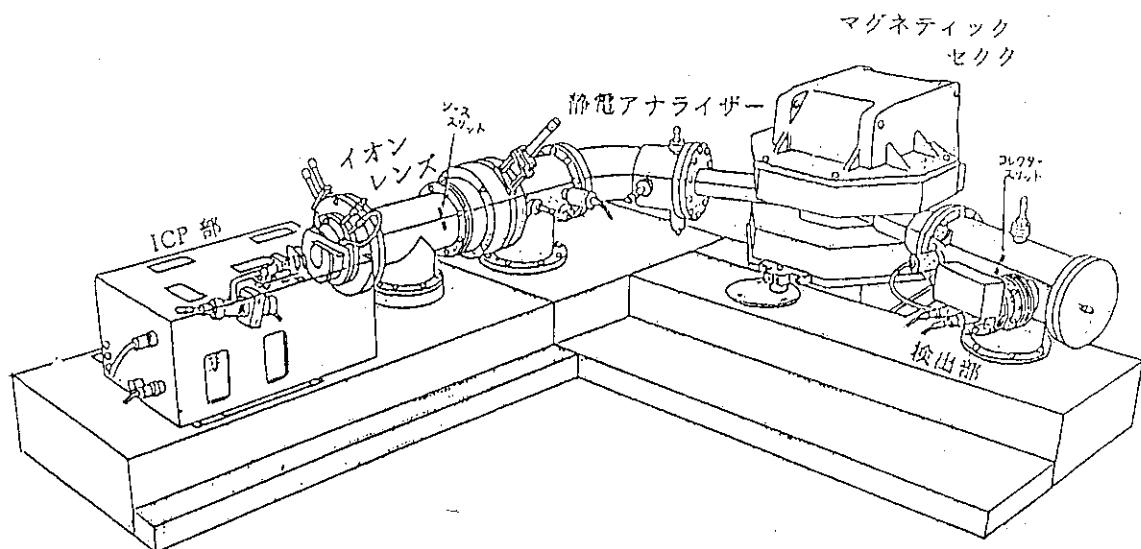


Fig.22 Schematic diagram of a sector type ICP-mass spectrometer

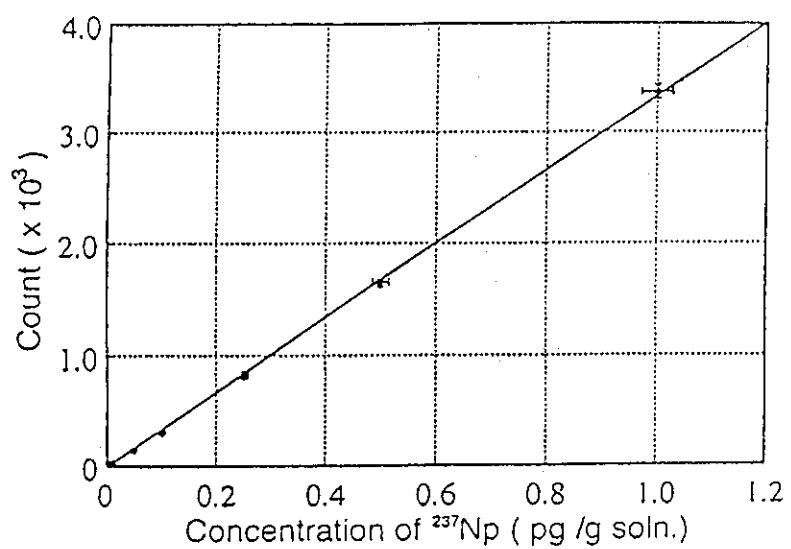


Fig.23 Calibration curve for Np-237 by HR-ICP-MS

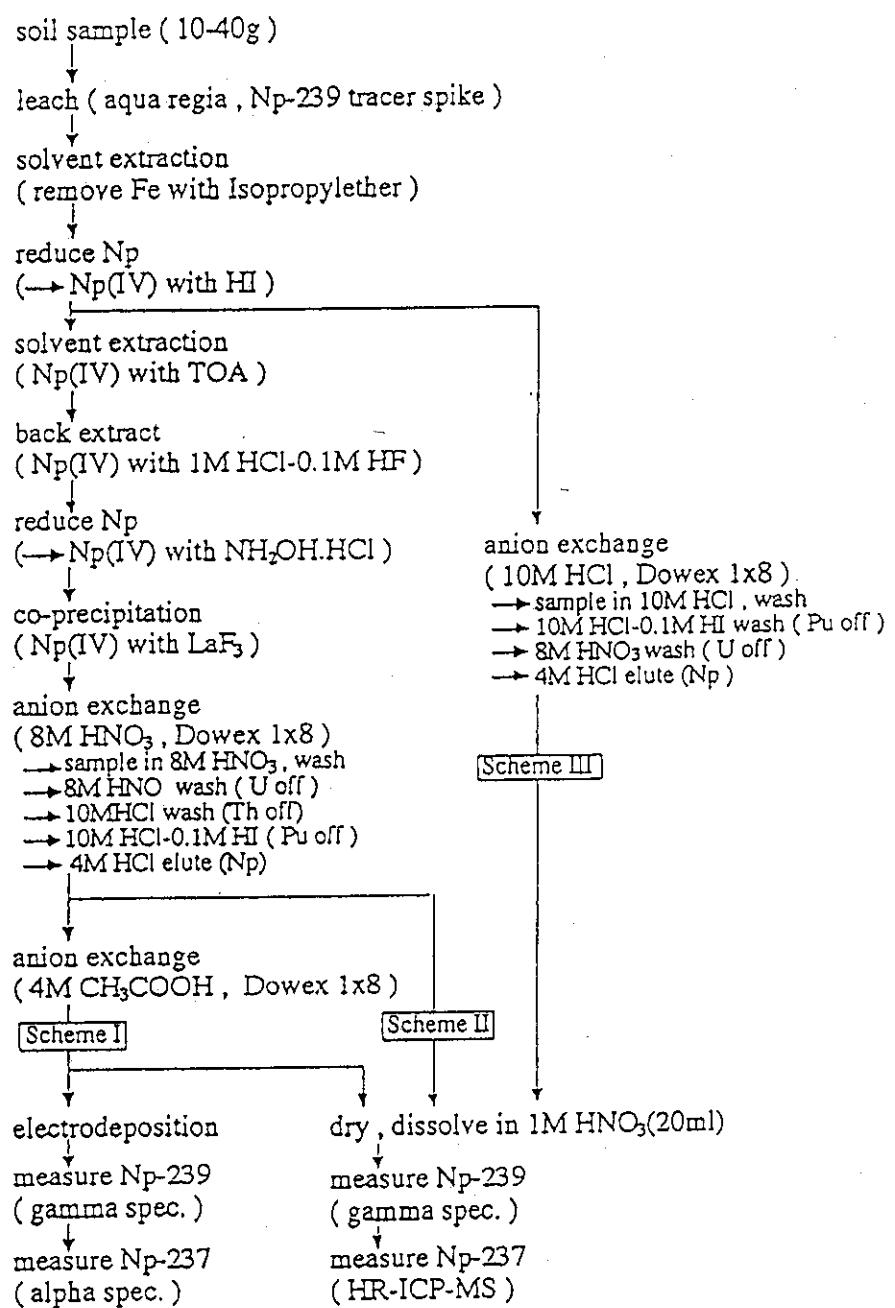


Fig.24 Chemical separation scheme for the determination of Np-237 by alpha-ray spectrometry and HR-ICP-MS

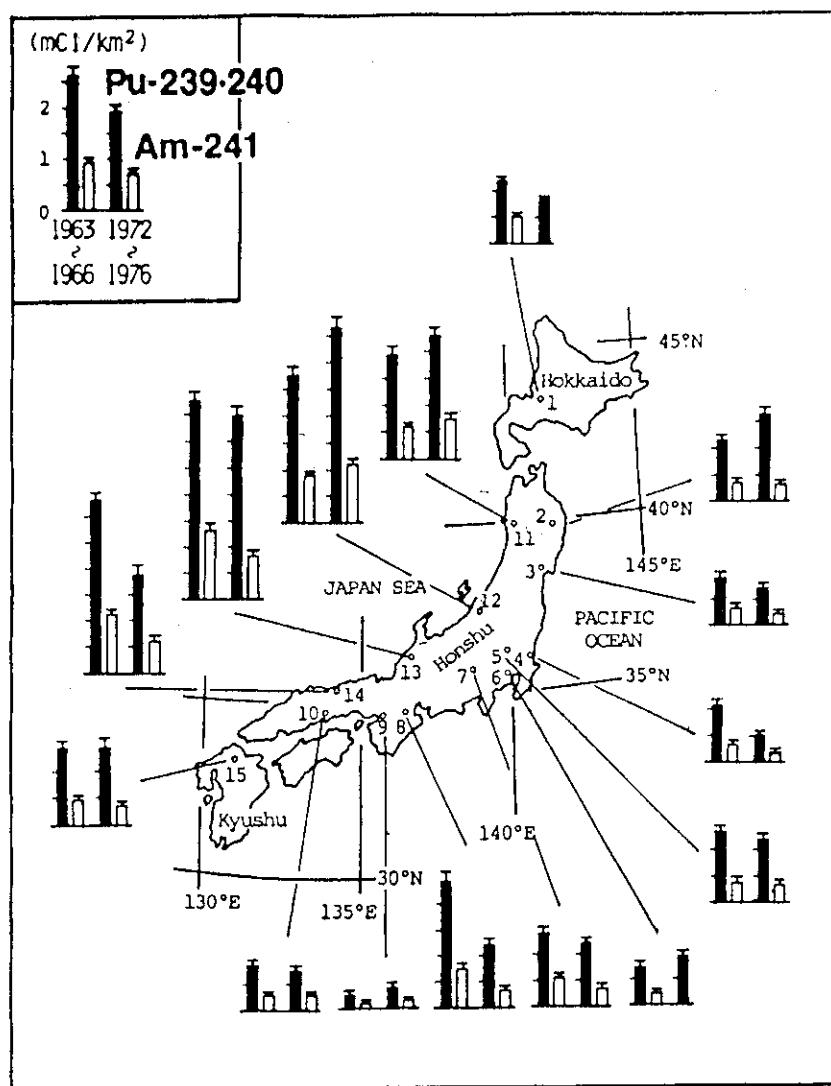


Fig. 25 Deposition of $^{239, 240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in Japanese rice-field soil.
 The ^{241}Am data are as of the dates of analysis from the end of 1981 to the beginning of 1982.
 (The propagated counting error of 1σ is given by the symbol "T" as the highest value on the top of each bar.)

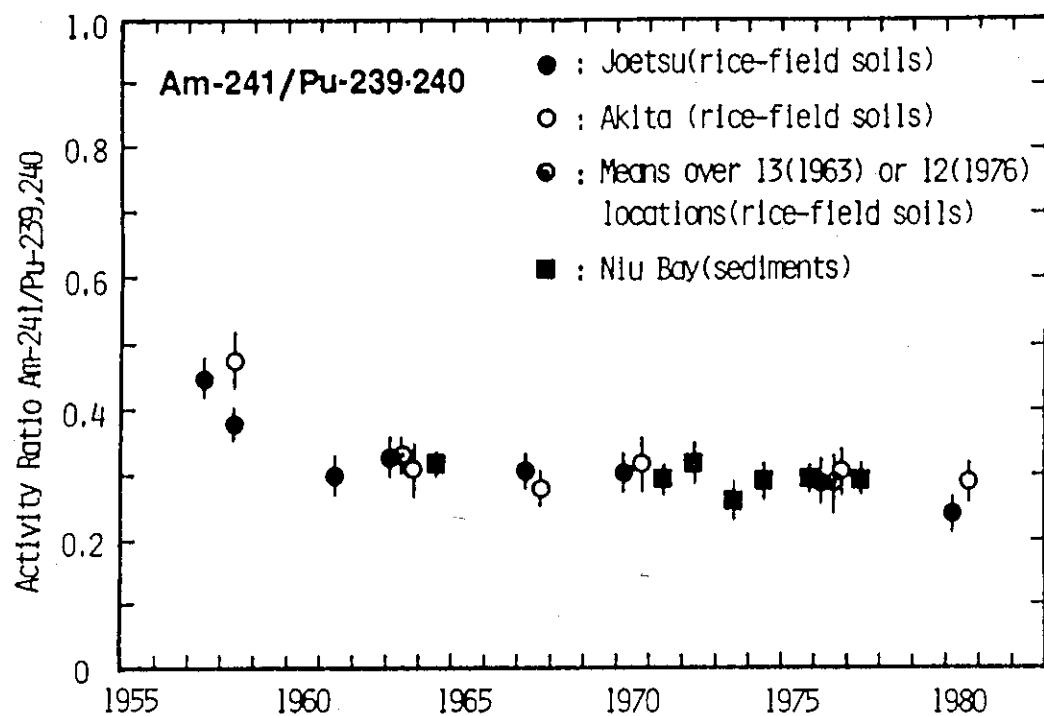


Fig. 26 Am-241/Pu-239, 240 activity ratios at the dates of analysis(May 1982) in paddy surface soils collected during 1957-1980

$$(R)_t = (R)_0 \cdot e^{-k_3(t - t_0)} \quad (1)$$

$$(R')_t = (R)_0 \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot [e^{-k_1(t - t_0)} - e^{-k_2(t - t_0)}] \quad (2)$$

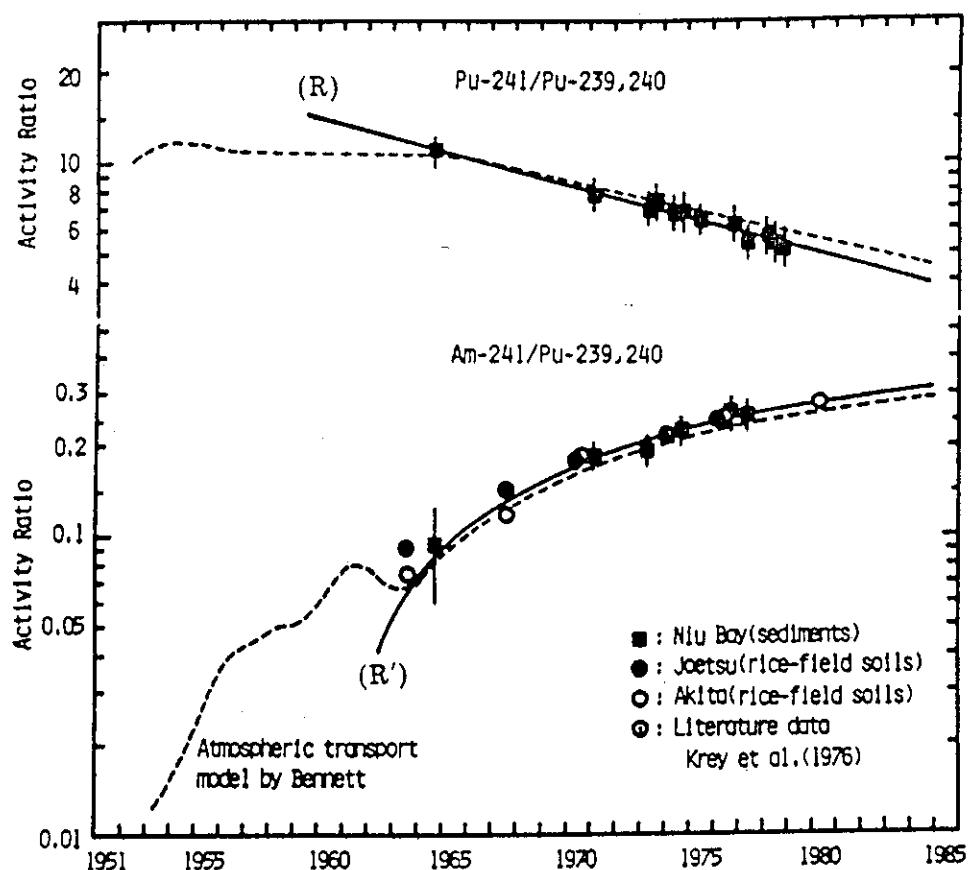


Fig.27 The variation with time of the estimated activity ratios of $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$ in rice-field soils at the dates of sampling.
 (The regression lines for the Niu Bay sediment data are given in solid lines. Also are given in dashed lines the variations with time of $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$ ratios estimated by Bennett³⁸⁾ based on the atmospheric transport model.)

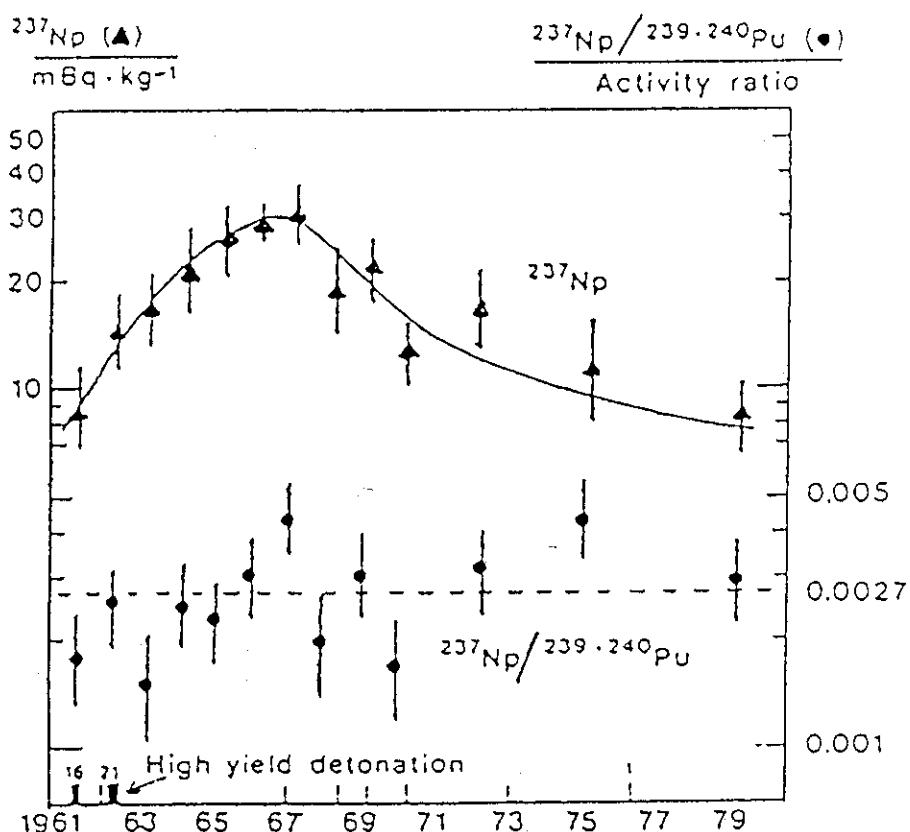


Fig.28 Measurement of Np-237/Pu-239, 240 activity ratios in lichen samples reported by Holm et al.

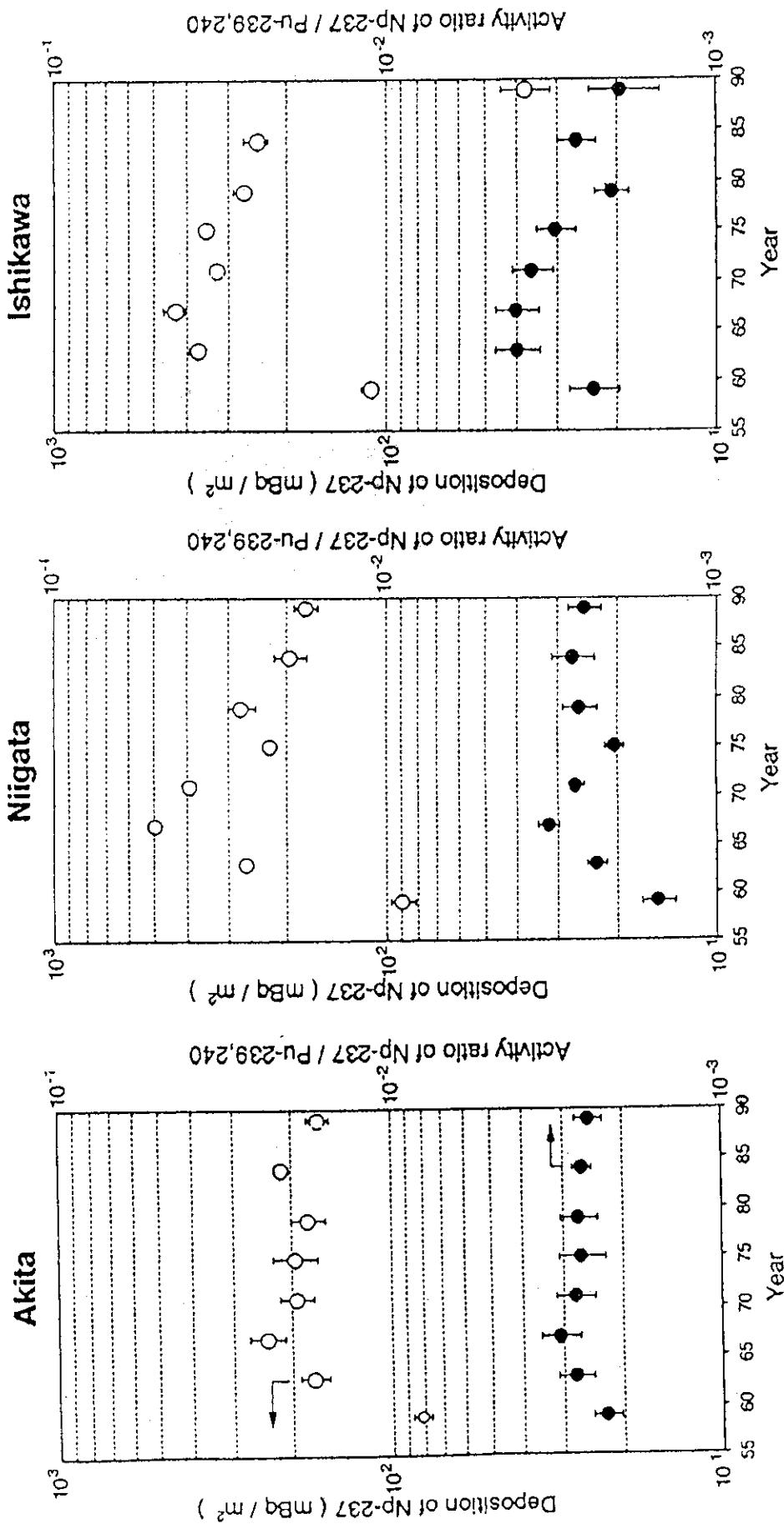


Fig. 29 Variation of integrated Np-237 deposits in paddy field soils collected from Akita, Niigata and Ishikawa during 1959-1980 and Np-237/Pu-239, 240 activity ratios

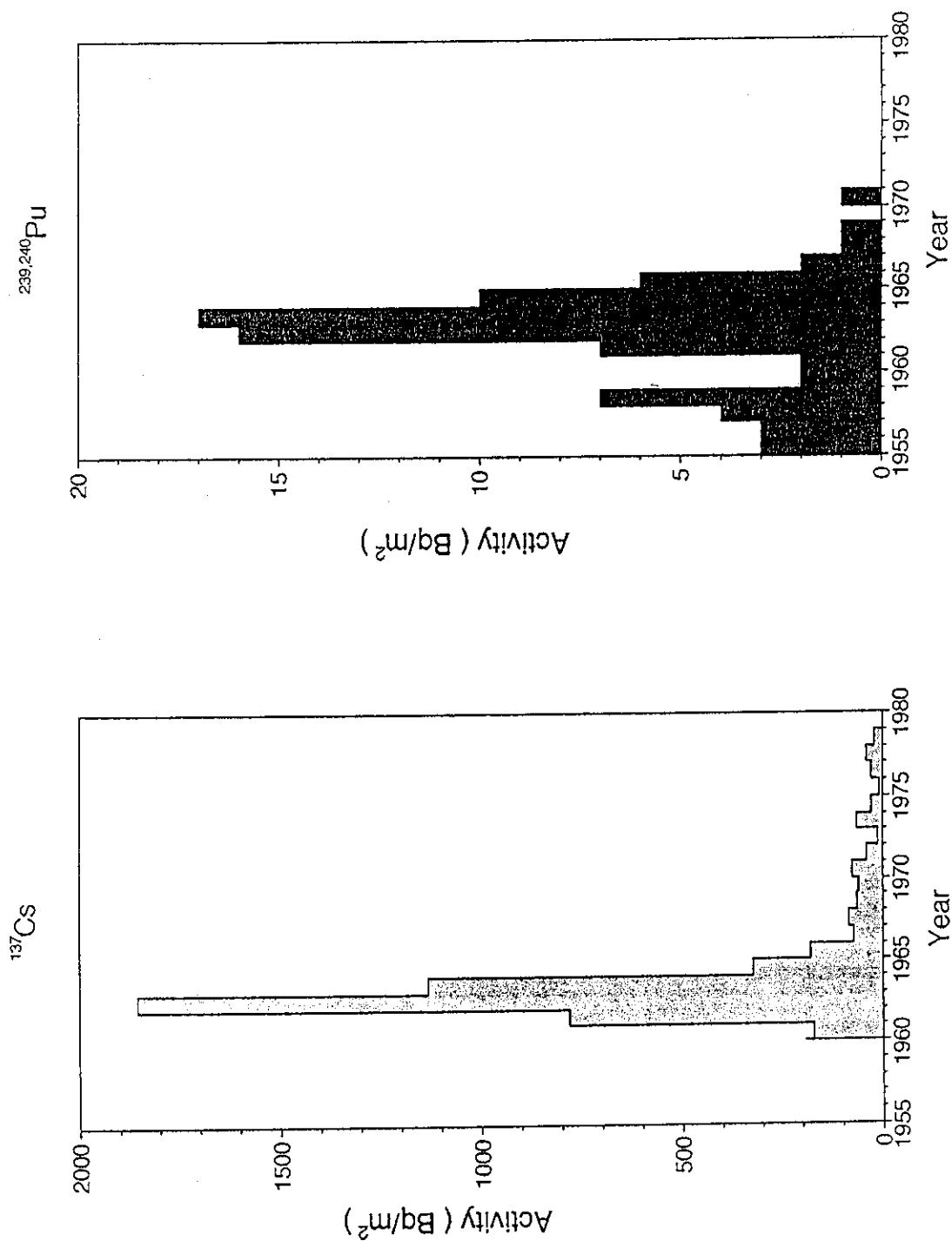
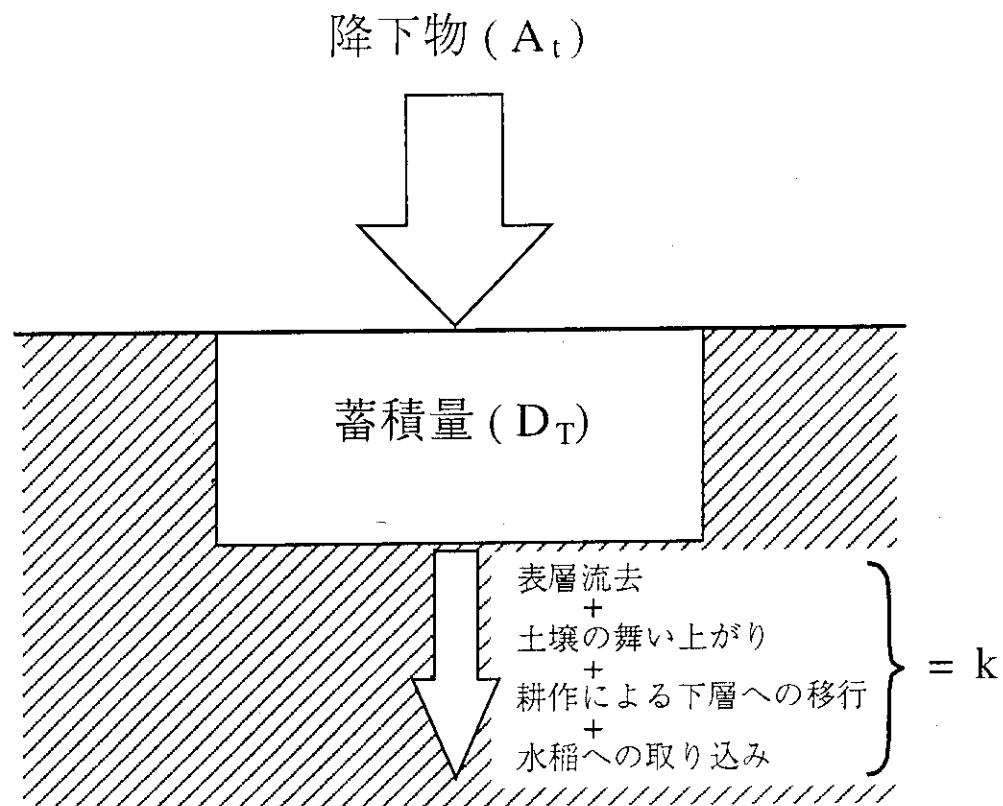


Fig. 30 Deposition history of Cs-137 and Pu-239, 240 from the global fallout of weapons testing at Akita in Japan



$$D_T = \sum_{t=1}^T A_t \cdot \exp\{ - (k + \lambda)(T - t)\}$$

D_T : 土壤中の蓄積量 (Bq/m^2)

A_t : 每年の降下量 ($Bq/m^2 y$)

λ : 壊変定数 (y^{-1})

$1/k$: 滞留時間 (y)

Fig. 31 Evaluation of the residence times of Np-237, Pu-239, 240 and Cs-137 in the paddy soil layer (13cm in depth) studied

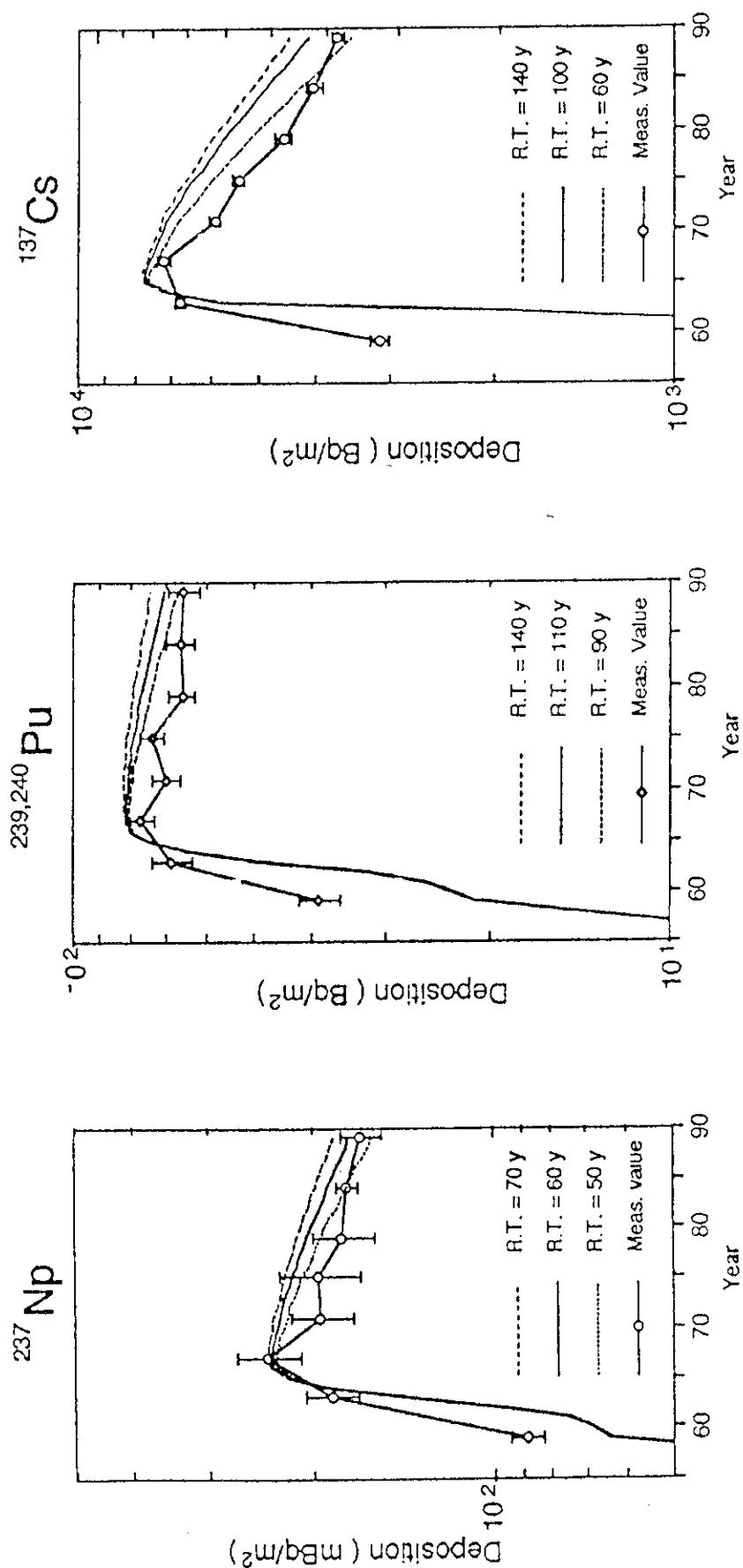


Fig. 32 Residence times of weapons testing fallout Np-237 , Pu-239 , 240 and Cs-137 in the surface layer(13cm in depth) of a paddy soil in Akita

4. 結 論

農業生産環境における超ウラン元素 (Np , Pu , Am) の物質動態、すなわち土壌中での挙動および米への移行を定量的かつ動的に解明・評価するための一助として、これら核種の分析・測定法をサーベイし、わが国における水田土壌の放射性降下物、特に ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$ および ^{241}Am の超ウラン元素の濃度および蓄積レベル、さらに滞留時間などを検討した。まず、分析・測定法については、すべての元素が化学分離・精製を必要とするが、 α 線スペクトロメトリー、液体シンチレーション法、さらにICP-MSの組み合わせにより、非常に低いレベルまで測定が可能になっている。 ^{237}Np のように半減期の長い核種に対しては、放射能測定よりも原子数を直接測定する方が数10倍高感度である。全国各地および秋田、新潟、石川の年代別の水田土壌中の ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$, ^{241}Am の測定結果から、(1)日本海側での蓄積量が太平洋側とくらべて2~3倍多いこと、(2) ^{241}Am の蓄積量が親核種 ^{241}Pu の壊変で増加し、2033年に最大となり $^{239}, 240\text{Pu}$ との放射能比で約41%に達すること、(3) $^{237}\text{Np}/^{239}, 240\text{Pu}$ 比が核実験が主として行われた1952~1958年と1961~1962年の期間で異なること、さらに(4)表層水田土壌中での ^{237}Np のみかけの滞留時間(50~70年)が $^{239}, 240\text{Pu}$, ^{137}Cs よりも短く、 ^{237}Np の方が早く系外に出ていくことなどを明らかにした。

あとがき

序論でも述べたように、水田は日本人の主食である米の生育の場として重要な位置を占めている。大気圈内核実験からのフォールアウトのうち、これまでに⁹⁰Srや¹³⁷Csについて農業生産環境における挙動、すなわち白米中の含量や水田土壤から白米への移行係数の算定など数多くの研究が実施してきた。一方、超ウラン元素については低濃度のため分析がかなり困難であったことにより、ほとんど研究が行われてこなかった。しかし人体が受ける被曝のリスク評価、あるいは低線量放射線の人体に対する身体的・遺伝的影響解明などのために α 線放射体の超ウラン元素のデータは必要である。今回の報告書では、環境中超ウラン元素の分析法、水田土壤中の超ウラン元素の濃度、蓄積量、分布、さらに滞留時間等について、きわめて限られているが、ある程度まとめることができた。今後は、最近開発された高感度の誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を適用し、分析精度の向上を図るとともに、白米中の含有量を土壤とともに測定し、移行係数を算定していくことが必要であろう。また、チェルノブイル事故炉周辺環境のような、超ウラン元素濃度が高い場所での環境試料について、選択的抽出法といった手法を用いて、超ウラン元素の実環境中での存在形態を把握し、それらの環境中移行挙動を解析する研究が重要であろう。

謝辞

最後に、環境中の超ウラン元素に関して、分析・測定法ならびに水田土壤中の分布や挙動をまとめる機会を与えてくださいました日本原子力研究所 環境安全研究部 森内 茂 前部長、放射線医学総合研究所 主任研究官 内田滋夫氏 他 関係各位に厚くお礼申し上げます。また、原稿取りまとめにご協力いただいた金沢大学 理学部附属低レベル放射能実験施設 中本美智代氏に感謝します。

あとがき

序論でも述べたように、水田は日本人の主食である米の生育の場として重要な位置を占めている。大気圈内核実験からのフォールアウトのうち、これまでに⁹⁰Srや¹³⁷Csについて農業生産環境における挙動、すなわち白米中の含量や水田土壤から白米への移行係数の算定など数多くの研究が実施してきた。一方、超ウラン元素については低濃度のため分析がかなり困難であったことにより、ほとんど研究が行われてこなかった。しかし人体が受ける被曝のリスク評価、あるいは低線量放射線の人体に対する身体的・遺伝的影響解明などのために α 線放射体の超ウラン元素のデータは必要である。今回の報告書では、環境中超ウラン元素の分析法、水田土壤中の超ウラン元素の濃度、蓄積量、分布、さらに滞留時間等について、きわめて限られているが、ある程度まとめることができた。今後は、最近開発された高感度の誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を適用し、分析精度の向上を図るとともに、白米中の含有量を土壤とともに測定し、移行係数を算定していくことが必要であろう。また、チェルノブイル事故炉周辺環境のような、超ウラン元素濃度が高い場所での環境試料について、選択的抽出法といった手法を用いて、超ウラン元素の実環境中での存在形態を把握し、それらの環境中移行挙動を解析する研究が重要であろう。

謝辞

最後に、環境中の超ウラン元素に関して、分析・測定法ならびに水田土壤中の分布や挙動をまとめる機会を与えてくださいました日本原子力研究所 環境安全研究部 森内 茂 前部長、放射線医学総合研究所 主任研究官 内田滋夫氏 他 関係各位に厚くお礼申し上げます。また、原稿取りまとめにご協力いただいた金沢大学 理学部附属低レベル放射能実験施設 中本美智代氏に感謝します。

参考文献

- 1) D.C.Adriano, A.Wallace, E.M.Romney in : Transuranic elements in the environment (W.C.Hakonson, Ed.) USDOE Technical Information Center, Oak Ridge, Tenn., 1980, p. 336-360.
- 2) R.W.Perkins, Thomas, C.W. : Transuranic Elements in the Environment, (Hanson, W.C. ed.), DOE/TIC 22800 (1980), U.S. Department of Energy, NTIS, Springfield, VA.
- 3) M.Yamamoto et al., J.Radiat. Res., 24, 237 (1983).
- 4) NCRP Report-75. NCRP (1983).
- 5) K.Chatani, Master thesis of Kanazawa Univ., (1988).
- 6) J.Rioseco, Thesis of Lund Univ., (1987).
- 7) 山本政儀, 日本分析センター広報 JCAC No.15, 1988, p.15-39.
- 8) V.E.Noshkin et al., UCRL-51612 (1974).
- 9) R.J.Pentreath et al., Mar. Ecol. Prog. Ser., 6, 243 (1981).
- 10) B.R.Harvey, G.A.Sutton, Nucl. Instrum. Methods A25 4, 172 (1987).
- 11) B.R.Harvey, L.M.Thurston, Ministry of Agriculture Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research, Lowestoff, ISSN 0953-4466 (1988).
- 12) M.Yamamoto, K.Chatani, K.Komura, K.Ueno, Radiochim. Acta. 47, 63 (1989).
- 13) A.R.Byrne, J.Environ. Radioactivity, 4, 138 (1986).
- 14) C.K.Kim, R.Seki, N.Ikeda, Radioisotopes, 37, 229 (1988).
- 15) P.Germain, P.Guegueniat, S.May, G.Pinte, J.Environ. Radioactivity, 5, 319 (1987).
- 16) P.Germain, G.Pinte, Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1, 49 (1990).
- 17) V.E.Noshkin, K.M.Wong, D.J.Eagle, C.Gatrousis, USAEC Report UCRL-51612 (1974).
- 18) D.W.Efurd, G.W.Knobeloch, R.E.Perrin, D.W.Perrin, D.W.Barr, Health Phys., 47, 186 (1984).
- 19) 池田長生, 日本分析センター広報, JCAC No.18 p.2 (1990).
- 20) 金昌奎, 池田長生, Isotope News, 11, 6 (1990).
- 21) C.K.Kim, Y.Takaku, M.Yamamoto, H.Kawamura, K.Shiraishi, Y.Igarashi, S.Igarashi, H.Takayama, N.Ikeda, J.Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 132, 131 (1989).
- 22) Y.Igarashi, C.K.Kim, Y.Takaku, K.Shiraishi, M.Yamamoto, N.Ikeda, Anal. Sci., 6, 157 (1990).
- 23) A.S.Hursthouse, M.S.Baxter, K.Mckay, F.R.Livens, J.Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 157, 281 (1992).
- 24) K.E.Sampson, R.D.Scott, M.S.Baxter, R.C.Hutton, In : Radionuclides in the

- study of marine processes. Edited by P. J. Kershaw, D. S. Woodhead, Elsevier Applied Science, p.177 (1991).
- 25) S. K. Kim, R. Riki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. At. Spectrom., 6, 205 (1991).
 - 26) 科学技術庁編：「プルトニウム分析法」（放射能測定シリーズ12）（1991）。
 - 27) 科学技術庁編：「プルトニウム・アメリシウム逐次分析法」（放射能測定シリーズ22）（1991）。
 - 28) C. L. Sill, Anal. Chem., 51, 1307 (1979).
 - 29) M. Yamamoto, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 90, 401 (1985).
 - 30) 科学技術庁編：「液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法」（放射能測定シリーズ23）（1991）。
 - 31) 五十嵐修一, 山本政儀, 伊藤希一郎, 福井県衛生研究所年報 第26集, p. 60 (1987).
 - 32) M. Yamamoto, S. Igarashi, K. Chatani, K. Komura, K. Ueno, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 138, 365 (1990).
 - 33) E. P. Hardy, P. W. Krey, H. L. Volchok, United States Atomic Energy Commission, U. S. Energy Research and Development Administration, New York, NY, HASL-250 (1972).
 - 34) E. P. Hardy, P. W. Krey, H. L. Volchok, U. S. Atomic Energy Commission, New York, NY, HASL-257 (1972).
 - 35) V. E. Noshikin, C. Grous, Earth Planet. Sci. Lett. 22, 111 (1974).
 - 36) H. Umezawa, T. Suzuki, S. Ichikawa, J. Nucl. Sci. Technol. 13, 327 (1976).
 - 37) T. E. Sampson, S. T. Hsue, J. L. Parker, S. S. Johnson, D. F. Bowersox, Nucl. Instr. Meth., 193, 177 (1982).
 - 38) S. Hisamatsu, M. Sakanoue, Health Phys., 35, 301 (1978).
 - 39) K. Komura, M. Sakanoue, M. Yamamoto, Health Phys., 46, 1213 (1984).
 - 40) T. Nakanishi, Y. Seki, M. Sakanoue, Proc. of the 23rd Symp. on Radiochemistry, 11-13 October 1979, Toyonaka, Japan, p. 72 (Tokyo : Japan Chemical Society), (1979).
 - 41) T. Matsunami, A. Mizohata, T. Mamuro, T. Tsujimoto, K. Katsurayama, Proc. of the 25th Annual Meeting of the Japan Radiat. Res. Soc., 5-7 October 1982, Akita, Japan, p. 95 (Chiba : Japan radiation Research Society), (1982).
 - 42) K. O. Buesseler, J. E. Halverson, J. Environ. Radioactivity, 5, 425 (1987).
 - 43) Y. Igarashi, K. Kim, Y. Takaku, K. Shiraishi, M. Yamamoto, N. Ikeda, A review, Anal. Sci., 6, 157 (1990).
 - 44) S. K. Kim, R. Riki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, J. Anal. At. Spectrom., 6, 205 (1991).
 - 45) M. Yamamoto, K. Komura, M. Sakanoue, J. Radiat. Res., 21, 204-212 (1980).
 - 46) F. Holm, B. R. R. Person, Nature, 273, 289-290 (1978).

- 47) 山本政儀, 第35回放射化学討論会講演予稿集, IC14, p. 96-97 (1991).
- 48) 小林宏信, 駒村美佐子, 津村昭人, 農業技術研究報告 B, 第36号 別刷 1984, p. 115-170.
- 49) 駒村美佐子, 津村昭人, Radioisotopes, 43, 1-8 (1994).
- 50) M. Yamamoto, H. Kofuji, A. Tsumura, S. Yamasaki, K. Yuita, M. Komamura, K. Komura, K. Ueno, Radiochim. Acta, 64, 217 (1994).
- 51) M. Yamamoto, K. Komura, M. Sakanoue, J. Radiat. Res., 24, 237 (1983).
- 52) Geochemical study of the ocean and the atmosphere. Part I and II (Miyake, Y., seventieth anniversary collected papers), Geochem. Lab. Inst., Tokyo (1978).
- 53) B. G. Bennett, Thesis of Univ. of New York (1979).
- 54) E. Holm, in : Impacts of radionuclide release into the marine environment, IAEA-SM-248, Vienna, p. 155 (1981).