

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

01.10.-4

[技術情報室]

環境中における長半減期放射性核種の 定量法とそのレベルに関する調査研究(III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1998年2月

財団法人 日本分析センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については、複製、
転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さ
い。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

社 内 資 料

登録区分
2001.10.04
変更表示

PNC IJ1309 98-001

1998 年 2 月

環境中における長半減期放射性核種の定量法とそのレベルに関する調査研究(III)

樋口 英雄*

要 旨

本報告は、昨年度に引き続き環境中に存在する核燃料サイクルに深く関連した長半減期放射性核種の分析定量法とそのレベルに関する調査研究結果をとりまとめたものである。

本調査研究は 1995 年度から 1997 年度の 3 ヶ年間で行われ、最終年度としての本年度は、学会から最新情報を入手すると共に、分析法の妥当性を確認する手法の一つであるクロスチェックを、海底土試料中の α 核種分析について実施した。

本報告書には、以下の項目の内容が記載されている。

- (1) 環境における放射性核種の挙動
- (2) 放射性核種の分析法
- (3) 学会からの情報収集
- (4) クロスチェック (α 核種分析)

本報告書は財団法人日本分析センターが動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した業務の成果である。

契約番号 :

事業団担当者 : 石黒秀治 東海事業所 安全管理部長

* : 財団法人日本分析センター 研修・開発部長



OFFICIAL USE ONLY

PNC T PJ1309 98-001

MARCH 1998

An Advanced Survey of Radioanalytical Methods for Long-Lived Radionuclides and its Radioactivity Level in Environment (III)

Hideo Higuchi*

Abstract

A further advanced survey on the radioanalytical methods and radioactivity level in environment has been conducted for long-lived radionuclides related to the nuclear fuel cycle. This investigation has been conducted for 3 years between 1995 and 1997, the final fiscal year. The valuable information on recent radioanalytical techniques and behavior of long-lived radionuclides in environment was acquired from proceedings/abstracts distributed by international/domestic symposia/meeting. In present survey, the cross-check analysis on nuclides, which is one of the confirmation techniques of the analytical methods, was also carried out for the analytical methods of α nuclides such as ^{239}Pu in environmental samples.

This report includes the following contents:

- (1) Behavior of long-lived nuclides in the environment
- (2) Analytical methods for long-lived nuclides
- (3) Collection of information on recent radioanalytical techniques and behavior of long-lived radionuclides in environment from international/domestic symposia/meeting
- (4) Cross-check on α nuclides analysis

This work was performed by Japan Chemical Analysis Center under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Shuji Isiguro Director, Health and Safety Division, Tokai Works, PNC.

* : Director, Division of Research & Development, Japan Chemical Analysis Center

長半減期放射性核種の定量法等に関する検討委員会

委員名簿

(順不同、敬称略)

委員長	橋 本 哲 夫	新潟大学 理学部化学教室 教授
委 員	久 松 俊 一	財団法人環境科学技術研究所 主任研究員
	山 本 政 儀	金沢大学 理学部付属低レベル放射能実験施設 助教授
	百 島 則 幸	九州大学 理学部化学科 助手
	五十嵐 康 人	気象研究所 地球化学研究部第二研究室 主任研究官

オブザーバー	片 桐 裕 実	動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 安全管理部 環境安全課
	渡 辺 均	動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 安全管理部 環境安全課

事務局	樋 口 英 雄	財団法人日本分析センター 研修・開発部
	佐 藤 兼 章	財団法人日本分析センター 研修・開発部 開発第一課
	磯 貝 啓 介	財団法人日本分析センター 研修・開発部 開発第一課
	岸 本 武 士	財団法人日本分析センター 研修・開発部 開発第一課

目 次

4.3.3 1997 International Symposium on Environmental Radiation (1997.10.20 Tsuruga, Japan) -----	123
4.3.4 The 7th International Symposium on Radon and Thoron in the Human Environment (1997.10.23-25 Fukuoka, Japan) -----	126
4.3.5 Sixth International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (1997.10.26-31, Sendai, Japan) -----	132
4.3.6 日本放射線影響学会(1997.11.5-7, 京都) -----	138
4.4 クロスチェック -----	142
4.4.1 参加機関 -----	142
4.4.2 分析試料 -----	142
4.4.3 分析方法 -----	142
4.4.4 分析結果 -----	144
5. まとめ -----	150

図 目 次

図 4-1 土壤中のテクネチウムの化学 -----	20
図 4-2 試料採取地点 -----	31
図 4-3 表層水中の ^{137}Cs の経年変化-----	32
図 4-4 表層水中の過剰分 ^{137}Cs の経年変化-----	33
図 4-5 表層水中の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ の経年変化 -----	34
図 4-6 放射能測定と MS による測定（原子数測定）との検出限界値の比較 ---	57
図 4-7 ICP-MS 装置 (VG Plasma Trace) の概要 -----	58
図 4-8 HR ICP-MS の Pu 検量線と ^{242}Pu と ^{237}Np の検出限界値 -----	58
図 4-9 水田土の採取地点 -----	59
図 4-10 秋田、新潟、石川の水田土中の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 、 ^{137}Cs と過剰 ^{210}Pb の経年化-----	59
図 4-11 水田土中の放射性核種の深度に関する見かけ滞留時間を見積もる ためのコンパートメントモデル -----	60
図 4-12 深さ 13cm までの秋田の水田表土における ^{237}Np 、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ と ^{137}Cs の 見かけ滞留時間の算値 -----	60
図 4-13 北アイリッシュ海における潮間帯表土と海底土コア試料の採取地点 ---	61
図 4-14 海底土コア試料測定による ^{99}Tc のインベントリー -----	61
図 4-15 1990 年 11 月に Esk 河口で採取した海底土コア試料 (Esk-C) 中の 長半減期核種濃度の深さプロファイル -----	62
図 4-16 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ との相対的インベントリーとセラフィールドプラントから 海岸方向への距離 (km) との関係 -----	63
図 4-17 Semipalatinsk 核実験場と土壤試料の採取地点 -----	64
図 4-18 PERALS スペクトロメトリーによる飲料水中のウラン分析操作の流れ ---	79
図 4-19 PERALS からの α -エネルギースペクトル -----	80
(a) 天然ウラン	
(b) 天然ウランと ^{232}U	

(c) およそ 7:1 の割合の非平衡状態にある $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	
図 4-20 ウランの抽出率に対する平衡状態到達の時間の影響	81
図 4-21 U、Am、Th の抽出率への DTPA 濃度の影響	81
図 4-22 ウランの抽出率への SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HC_2O_4^- 濃度の影響	82
図 4-23 ICP-MS 装置の概要(四重極型)	96
図 4-24 アイリッシュ海堆積物中の Pu 同位体分析スキーム	149

表 目 次

表 4-1 表層水中の ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ の濃度-----	35
表 4-2 日本海における ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ の鉛直プロファイル-----	36
表 4-3 環境中の超ウラン元素 -----	65
表 4-4 表層土中の放射性核種 ($^{238,239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs) の放射能濃度、放射能比 および原子数比-----	66
表 4-5 0.010M DTPA 溶液からの抽出への pH 依存性-----	83
表 4-6 水層の体積の関数として pH3.0 における 0.010M の DTPA 溶液からの ウランの抽出率-----	83
表 4-7 pH3.0 における 0.010M の DTPA 溶液からの抽出へのカルシウムと鉄 の影響-----	84
表 4-8 PERALS-DTPA 分析操作法と EPA 標準法 908.0 との比較-----	84
表 4-9 PERALS による飲料水中のウランに対する多重-单一オペレーター試 験-----	85
表 4-10 PERALS による飲料水中のウランに対する ASTM の継続(round-robin) 試験-----	85
表 4-11 分析結果-----	147

1. はじめに

現在、我が国初の核燃料サイクル施設の本格的稼働を間近に控えており、環境中における³H、¹⁴C、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁹⁹Tc、^{238, 239, 240}Pu、^{243, 244}Cm 等の長半減期放射性核種の濃度レベルと環境中での挙動の把握が急務とされている。これらの目的の達成には、信頼できる分析法の確立はもとより、分析機関の分析技術水準の維持と管理が重要である。また、ICP-質量分析装置等の最新機器が長半減期核種の測定に広く普及したことを考慮した分析法の改良も必要となっている。

特に、放射性核種の環境中での存在状態、挙動の把握は、人体への移行経路を決定でき、被ばく線量推定にとって有用であることから、分析法には環境における放射性核種のスペシエーションが推定できる方法であることも望まれている。

このような現状に鑑み、長半減期放射性核種の定量分析法の確立及び環境中における長半減期放射性核種の濃度レベル、環境移行・挙動等を目的とした総合的な調査研究を 1995 年度から 1997 年度の 3 ヶ年間にわたり実施してきた。特に、本年度は分析法の信頼性確認手法の一つであるクロスチェックを、海底土試料中の α 核種分析について実施した。本調査研究を実施するにあたり、「長半減期放射性核種の定量法等に関する検討委員会」(委員長 橋本哲夫 新潟大学教授) を設置し、調査内容の評価・検討を行った。

2. 調査研究目的

再処理施設に起因する長半減期放射性核種の標準的な分析法を確立し、各種環境試料(大気、陸上及び海洋環境)中の濃度レベルや検出下限等を確認しておくことは、核燃料サイクル施設から環境中へ放出される放射性核種の環境への影響評価法の高度化を図る上で重要なことである。

環境試料中の放射性核種の標準的な分析法としては、科学技術庁が制定している分析・測定法マニュアルがあるが、再処理施設に起因する核種分析法として十分に整理されていない核種も多く、また化学形態別定量法に関して多くは記載されていない。環境試料中の放射性核種の定量には、核種から放出される放射線を測定する方法が従来より採用されているが、半減期 10^4 年以上の核種の定量にはそれらの原子数を直接測定して行う ICP-質量分析装置を利用した方法が最近用いられ始めた。さらに、今後開発される分析法には、環境への影響を評価する場合に必要とされる放射性核種の化学形など、存在状態をも把握できることが望まれている。

このような、環境放射能分析法開発への学問的、社会的な要請に鑑み、再処理施設に係る長半減期放射性核種のモニタリング手法について最近の国内外の学会、シンポジウムにおける研究動向を調査する。また、クロスチェック分析を含めた総合的な調査のみならず、長期的観点から長半減期放射性核種の環境中における移行・挙動に関する調査も合わせて実施することを目的とする。

3. 概要

3.1 調査研究概要

本調査研究は、斬界の専門家からなる「長半減期放射性核種の定量法等に関する検討委員会」を設けて実施した。本年度は3年間行われた本調査研究の最終年度にあたり、昨年度の成果を踏まえて、最新のモニタリング手法としての分析法、環境中の核種濃度レベル及び核種の環境移行・挙動に関する調査を行った。また、 α 核種分析についてのクロスチェックを実施し、分析精度についての考察を行った。

本年度の主な分担は、以下のとおりである。

(1) 環境における放射性核種の挙動に関する調査

五十嵐委員：セレン-79、土壤中におけるテクネチウムの物理化学的形態、海洋環境における放射性核種の挙動

久松委員：環境中のトリチウムの挙動

(2) 長半減期放射性核種分析法に関する調査

橋本委員長：天然壊変系列元素

五十嵐委員：環境放射能分野への質量分析法の応用

百島委員：炭素-14、ニッケル-63、テクネチウム-99

山本委員：超ウラン元素

(3) 学会・シンポジウムにおける情報収集

橋本委員長：1997 International Symposium on Environmental Radiation (1997.10.20 Tsuruga, Japan)

五十嵐委員：日本放射線影響学会(1997.11.5-7, 京都)

久松委員：International Meeting on Influence of Climatic Characteristics upon Behavior of Radioactive Elements (1997.10.14-16 Rokkasyo Village, Aomori, Japan)

百島委員：Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (1997.10.6-9 Kumamoto, Japan)

山本委員：The 7th International Symposium on Radon and Thoron in the

Human Environment (1997.10.23-25 Fukuoka, Japan)

分析センター : Sixth International Conference on the Chemistry and Migration
Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere
(1997.10.26-31, Sendai, Japan)

(4) クロスチェックの実施

参加機関等 : 山本委員、百島委員、動燃事業団、日本分析センター

3.2 調査研究検討委員会

3.2.1 調査研究期間

平成 9 年 9 月 22 日 ~ 平成 10 年 2 月 27 日

3.2.2 委員会開催日及び議題

- 第一回委員会開催日 平成 9 年 10 月 31 日(金)
 - 議題 (1) 平成 9 年度調査研究計画について
 - (2) その他
- 第二回委員会開催日 平成 10 年 2 月 23 日(月)
 - 議題 (1) 平成 9 年度調査研究報告書について
 - (2) その他

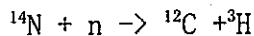
4. 調査研究成果

4.1 環境における放射性核種の挙動

4.1.1 環境中のトリチウムの挙動

(1) 環境中のトリチウム

トリチウム (^3H) は 12.34 年の物理的半減期を持つ β 崩壊性核種である。18.6KeV の最大エネルギーを持つ β 線のみを放出する。天然には、宇宙線と大気構成元素の相互作用によって主に作られ、代表的な核反応は



である。大気圏での生成量は 0.1-1.2 原子 $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ と推定され、それに応じた全地球での存在量は 6.3×10^{17} - $6.3 \times 10^{18}\text{Bq}$ (17-170MCi) と見積もられている¹⁾。推定値に幅があるが、UNSCEAR では存在量として $1.3 \times 10^{18}\text{Bq}$ を取っており²⁾、また、NCRP-62 では $2.6 \times 10^{18}\text{Bq}$ が存在するとしている³⁾。

天然の ^3H の 99% は HTO の化学形であり、水と同様の挙動を取る。生成は大気圏の上部で主に行なわれるため、 ^3H 濃度は成層圏で高く、対流圏、地表水が次ぎ、海水が最も低くなる。観測数は少ないが、大陸の地表淡水の代表的な天然 ^3H 濃度は 0.4Bq L^{-1} であり、表面海水中では 0.11Bq L^{-1} とされている²⁾。

一方、地上・大気圏内核実験によって放出された ^3H は 1980 年までに $2.4 \times 10^{20}\text{Bq}$ に達した⁴⁾。日本では 1961 年以来、初めは東京、後に綾里において月毎に降水試料が採取された⁵⁾⁻¹³⁾。その測定結果を見ると、1963 年に 198Bq L^{-1} の最大値を記録し、その後、3 年ほどは、約 1 年の見かけの半減期で急激に減少したが、1970 年以降では見かけの半減期が約 8 年と緩やかに下降し、1986 年には約 1Bq L^{-1} と最大時の 1/200 になっている。

原子炉においては核燃料の三体核分裂や燃料周辺の軽元素の中性子放射化によって発生し、原子炉のタイプによって発生量が異なる。重水を減速剤として使用している炉では特に発生量が多い。炉内保有量の 0.5% から数% が環境中に漏出するが、UNSCEAR の 1980-85 年の放出率を用いると、1987 年で、大気中に $8.7 \times 10^{15}\text{Bq}$ 、排水中に $7.6 \times 10^{15}\text{Bq}$ 、合計 $1.6 \times 10^{16}\text{Bq}$ が放出されたとみられる。約 5% の使用済み燃料は再処理されるが、

燃料中の³Hはこの際に溶けだし、一部が放出される。再処理される燃料の量が一定しないため、年間放出量もばらつくが、1985年にはセラフィールド、ラアーグ両工場からの合計で 3×10^{14} Bqが放出されている。これらを加えると、原子力平和利用からの³H放出は天然に生成する量の10-20%程度と考えられる。

この他、核兵器製造のための工場があり、³Hの製造・取り扱いが行なわれている。米国ではサバンナリバー工場がこれにあたり、1971-74年の定常運転で年間 2.4×10^{16} Bqの³Hが放出されていた³⁾。同様の施設がロシアにもあるとみられ、米国と同程度の³Hを排出しているとすると、平和利用の3倍程度の³Hが出ていると推定される。天然³Hや熱核爆発による³Hは成層圏から落ちてくるため、同一緯度では比較的均一に分布するが、施設から排出される³Hの分布には地域的な偏りがある。ヨーロッパの一部では既に降水中の³Hの大部分は施設からの寄与が占めるとの議論もある¹⁴⁾。

将来、熱核融合炉が実用化された場合は、1GWe当たりの $0.37\text{--}9.2 \times 10^{18}$ Bqの³Hを装荷するとされ、平常運転時で年間 $1\text{--}1.5 \times 10^{14}$ Bqが放出されると予測されており¹⁵⁾、環境中での³H挙動の研究は重要である。

³Hの測定法については文献を参照されたい¹⁶⁾。

(2) 大気中トリチウム

大気中の³Hの化学種として、大気中ではHTO、HT、炭化水素(CH_3T)が重要である。HT、 CH_3T は大気中で光化学反応により分解され、HTOに酸化されると考えられている。また、HTは、土壌内では微生物により急速に酸化されることが知られている。核実験以前のHT中³H濃度は 10^3 TUのレベルであった^{17), 18)}、これはHTを酸化して水にしたとすると、得られた水の³H濃度は約 100Bq L^{-1} となる。その後の核実験による³Hの注入のため、HT中の³H濃度は上昇し、1969-75年の観測では水濃度換算で $2\text{--}4 \times 10^5\text{Bq L}^{-1}$ となった¹⁹⁾。当時の成層圏のHTO中³H濃度は 10^6Bq L^{-1} の桁であったので²⁰⁾、HTOよりは低い比放射能である。Okaiらの福岡市でのデータによると、現在でもHT中の³H濃度は 10^5Bq L^{-1} のレベルであり、1970年代と比較して、余り変化していない²¹⁾。大気中でのHTの平均滞留時間は6-10年と推定されており²²⁾、物理崩壊を加えれば、実質的な平均滞留時間は4.5-6.4年となる。現在のHT中の³H濃度はこれらの平均滞留時間から考えられるより高く、福岡市の4年間にわたるデータも顕著な減少傾向を示していない。実際の平均滞留時間はもっと長いか、あるいは施設由来のHTの影響があるとも考えら

れる。現在の CH_3T の ^3H 比放射能は HT の約 1/25 である。

大気中の ^3H 分別定量法は Oestlund によって確立され²³⁾、その後、多くの研究者により同様の方法が用いられている。国内では九州大学、動燃により測定が行なわれている^{24), 25)}。測定の方法については文献を参照されたい²⁶⁾。

(3) 生物、その他の試料中のトリチウム

ここでは、生物試料とともに土壌、堆積物試料も扱う。環境中の ^3H が生物に移行した場合、生物体内の ^3H は、自由水中の ^3H (FWT) と有機物質に結合した ^3H (OBT) とに分類される。OBT の内、水酸基、アミノ基、カルボシキル基等に結合し、水溶液中で容易に FWT と交換する ^3H は交換型 ^3H と呼ばれ、有機物質の炭素骨格に直接結合している ^3H は非交換型 ^3H とされている。非交換型 ^3H の FWT との交換速度は遅く、実質的に交換反応は無視できる。

人体は H の 84% を水として、16% を有機物として摂取している²⁷⁾。一方、人体中の H の 67% は自由水として存在し、残りが、有機物、あるいは骨組織中の無機物を構成している。FWT として摂取・吸収された ^3H の 97% は半減期が 10 日 (4-18 日) で排泄されるが、3% は OBT となり、40 日の半減期で減少するとされる²⁸⁾。これに対して、OBT は 50% がそのまま体内の OBT に同化され、50% が FWT に分解されて排泄される。従つて、OBT として摂取した場合、同量の FWT の摂取と比較して、被曝線量は増えることとなる。このため、環境における OBT の挙動を押さえることは重要である。

生物試料中の ^3H は FWT と OBT に分別して定量されることが多い。土壌、堆積物では FWT の定量が一般的ではあるが、有機物含量が高い場合には OBT も測定できる。自由水と OBT の測定法の詳細については文献²⁶⁾を参照されたい。

食品・人体組織中の ^3H を FWT と OBT に分別した定量結果の報告例はそう多いものではない。1970 年代に Bogen らが New York 市で採取した食品と人体軟組織試料を分析している^{29), 31)}。また、イタリアのグループがやはり食品と人体試料の結果を報告している^{32), 33)}。アメリカの報告では、OBT の比放射能が FWT に較べて 2-3 倍高い。イタリアのデータでは OBT 比放射能が極端に高く、分析上の問題点があるのではないかとも考えられる。いずれにしても、アメリカとイタリアのデータでは、見掛け上、 ^3H が OBT へ濃縮されているように見えるが、実験室内で注意深く行われた植物や動物に対する HTO の取り込み実験によると、 ^3H は濃縮されるどころか、むしろ、OBT が形成される際には

希釈されることが示されている(最近の Diabate, S., Strack, S.による総説³⁴⁾がまとまっている)。このため、実環境で OBT への見かけの濃縮が観察されるのは奇妙なことと考えられてきた。

しかし、Hisamatsu が最近の日本で行った分析結果³⁵⁾⁻⁴²⁾によると、最近の秋田市の食品・人体軟組織試料では、OBT 濃度はほぼ FWT 濃度に等しいものであった。

また、OBT 摂取量への寄与が大きいのは穀類である。白米は 36%、その他穀類は 17% の寄与をしている。このうち、白米については、1 より低い OBT/WT 比放射能比(SAR)が観察される場合が多い。Inoue は 1985 年に国内の白米 37 試料を採取し、SAR を求めた⁴³⁾。その結果、SAR の平均値は 0.69 ± 0.38 とやはり 1 より低い値であった。白米の場合、収穫後に自由水が空気中の水分と置き変わる可能性も考慮し、刈り取り直後の粉米を収集して、分析を行った⁴⁴⁾。その結果、平均 SAR は 0.57 ± 0.12 と Inoue の結果より若干低い値であった。Hisamatsu は、さらに 1979 年から 1991 年に秋田県内で生産された粉付き米の OBT 濃度を測定したがその期間の降水中の ^{3}H 濃度より低い値であった⁴⁵⁾。

室内実験での SAR としてはこれらの結果と似たような値が報告されている。植物への HT0 の取り込み経路には経根の経路と葉から空気中 HT0 を取り込む経路の 2 通りが考えられる。HT0 をこれらのいずれか一方の経路で投与しても他方の経路からの水分による希釈が働き、植物中の HT0 濃度は投与 HT0 濃度よりも低くなる。そこで、閉鎖された実験系を組み、植物体内を含む全ての HT0 が平衡に達している条件の元で OBT への取り込み率を測定する実験が行われている。それらによると植物内の SAR はアルファルファについて 0.80^{46} 、トウモロコシで 0.73 、大麦で 0.54^{47} と報告されている。Inoue は米の SAR が低い原因として、水田のような冠水している環境では、稲が接触している空気中の ^{3}H が灌漑水と平衡になっているためではないかと考察している。即ち、他の作物では地中の水分と空気中の水分が非平衡であり、葉で光合成される有機物は空気中の水分の影響を受けやすい。空気中の ^{3}H 濃度が土壤水よりも高ければ、相対的に OBT 濃度が上昇するとも考えられるが、稲の場合は土壤水と平衡なために OBT への取り込み時の希釈が観察できているとしている。

人体組織についても測定値が報告されており、骨や軟骨を除いて食品と同様のレベルである⁴⁸⁾。また、食品から人体への移行や人体内代謝モデルの検証にフォールアウト ^{3}H のデータを用いる際に安易に食品・人体間の平衡を仮定すべきでないことも示されてい

る⁴⁹⁾。

参考文献

- 1) Ionizing radiation: Sources and biological effects, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1977 Report to the General Assembly, with annexes, United Nations (1977)
- 2) Ionizing radiation: Sources and biological effects, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1982 Report to the General Assembly, with annexes, United Nations (1982)
- 3) Tritium in the environment, National Council on Radiation Protection and Measurements, NCRRP report No. 62 (1979)
- 4) Ionizing radiation: Sources and biological effects, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1988 Report to the General Assembly, with annexes, United Nations (1988)
- 5) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 1: World survey of isotope concentration in precipitation (1953-1963) Vienna: IAEA, Technical reports series No. 96, (1969) .
- 6) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 2: World survey of isotope concentration in precipitation (1964-1965) Vienna: IAEA, Technical reports series No. 117, (1970) .
- 7) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 3: World survey of isotope concentration in precipitation (19661-967) Vienna: IAEA, Technical reports series No. 129, (1971) .
- 8) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 4: World survey of isotope concentration in precipitation (1968-1969) Vienna: IAEA, Technical reports series No. 147, (1973) .
- 9) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 5: World survey of isotope concentration in precipitation (1970-1971) Vienna: IAEA,

- Technical reports series No. 165, (1975) .
- 10) International in precipitation (1972-1975). Vienna: IAEA, Technical reports Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 6: World survey of isotope concentration series No. 192, (1979) .
- 11) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 7: World survey of isotope concentration in precipitation (1976-1979) . Vienna: IAEA, Technical reports series No. 226, (1983) .
- 12) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 8: World survey of isotope concentration in precipitation (1980-1983) . Vienna: IAEA, Technical reports series No. 264, (1986) .
- 13) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 9: World survey of isotope concentration in precipitation (1984-1987) Vienna: IAEA, Technical reports series No. 311, (1990) .
- 14) Hebert D., Isotopenpraxis 26, 592-595 (1990)
- 15) Feinendegen, L. E., et al. Radiat. Environ. Biophys. 18, 157-183 (1980)
- 16) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究、原子力安全技術センター、東京、(1993)
- 17) Faltings, V, Harteck, P. Z., Z. Naturforsch., 5a, 438-439 (1950).
- 18) Fireman, E. L., Rowland, F. S., J. Geophys. Res., 66, 4321 (1961)
- 19) Mason, A. S., Oestlund, H. G., in Behaviour of tritium in the environment, IAEA-SM-232/62, p3-15, Vienna:IAEA (1979)
- 20) Burger L. L., Behavior of Tritium in the Environment, pp. 47-64, STI/PUB/498, Vienna:IAEA, (1979) .
- 21) Okai, T., Takashima, Y., Appl. Radiat. Isot. 42, 389-393 (1991)
- 22) Mason, A. S., J. Geophys. Res., 82, 5913-5916 (1977)
- 23) Oestlund, H. G., Mason, A. S., Tellus, 26, 91 (1974)
- 24) Okai, T., Takashima, Y., J. Radioanal. Nucl. chem. Articles, 130, 399-407 (1989)
- 25) 篠原邦彦、渡辺 均、野村 保、大和愛司、保健物理、18, 231-236 (1983)
- 26) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(II)、原子力安全技術センター、東

京、(1994)

- 27) International Commission on Radiological Protection. Report of the Task Group on Reference Man. Oxford:Pergamon Press; ICRP Publication 23 (1974).
- 28) International Commission on Radiological Protection. Age-dependent Doses to members of the public from intake of radionuclides:Part1, Annals ICRP, 20, ICRP Publication 56 (1989)
- 29) Bogen, D. C., Henkel, C. A., White, C., Welford, G. A.:Tritium, TID-CONF-710809, 639-646, Messenger Graphics, Phoenix (1973)
- 30) Bogen, D. C., Welford G. A.:Health Phys. 30, 203-208 (1976)
- 31) Bogen, D. C., Welford G. A., White C. G.:Behavior of Tritium in the Environment, STI/PUB/498, 567-574, IAEA, Vienna (1979)
- 32) Clemente, G. F., Belloni, P., Di Pietro, S., Santori, G., Santaroni, G. P.: Biological Implications of Radionuclides Released from Nuclear Industries, Vol. II, STI/PUB/522, 257-264, IAEA, Vienna (1979)
- 33) Belloni, P., Clemente, G. F., Di Pietro, S., Ingrao, G.: Radiat. Protec. Dosi., 4, 109-113 (1983)
- 34) Diabate, S., Strack, S. Organically bound tritium, Health Phys., 65, 698-712, 1993.
- 35) Hisamatsu, S., Takizawa, Y., Abe, T., Fallout ^{3}H ingestion in Akita, Japan. Health Phys., 53, 287-293, 1987.
- 36) Hisamatsu, S., Takizawa, Y., Katsumata, T., Itoh, M., Ueno, K., Sakanoue, M., Further study on fallout ^{3}H ingestion in Akita, Japan. Health Phys., 57, 565-570, 1989.
- 37) Hisamatu, S., Takizawa, Y., Itoh, M., Ueno, K., Katsumata, T., Sakanoue, M. Fallout ^{3}H in human tissue at Akita, Japan. Health Phys. 57, 559-563, 1989
- 38) Hisamatsu, S., Ohmura, T., Takizawa, Y., Inoue, Y., Itoh, M., Ueno, K., Sakanoue, M., Tritium level in Japanese diet and human tissue. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 156, 89-102, 1992.
- 39) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y., Tritium concentration in foods and human tissues: Estimation of mean residence times of organically-bound tritium

- in costal cartilage and sternum. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 161, 455-463, 1992.
- 40) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y., Tritium concentration in Akita City Diet. Health Phys, 63, 393-397, 1992.
- 41) Hisamatu, S., Inoue, Y., Takizawa, Y. Tritium concentrations in some European foods. J. Environ. radioactivity, 10 251-255, 1989..
- 42) Hisamatsu, S., Hsashimoto, T., Takizawa, Y. Further study of trtium concentration in some European foods. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 146, 245-253, 1990.
- 43) Inoue, Y., Iwakura, T. Tritium concentration in Japanese rice. J. Radiat. Res., 31, 311-323, 1990.
- 44) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y. Tritium concentration in unpolished rice. J. Radiat. Res., 32, 389-394, 1991.
- 45) Hisamatsu, S., Inoue, Y., Takizawa, Y. Organically-bound tritium concentration in unhulled rice samples harvested between 1979 to 1991. J. Radiat. Res., 35, 112-115, 1994.
- 46) McFarlane, J. C. Tritium fractionation in plants. Health Phys. 16, 9-14, 1976.
- 47) Garland, J. A., Ameen, M. Incorporation of tritium in grain plants. Health Phys., 36, 35-38, 1979.
- 48) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(III)、原子力安全技術センター、東京、(1995)
- 49) 環境中における長半減期放射性核種の定量法とそのレベルに関する調査研究(I)、日本分析センター、千葉、(1996)

4.1.2 セレン-79について

セレンは原子番号34で、11種類の放射性同位体が発見されている。このうち79は、 10^4 年オーダーの長い半減期をもつ純 β 放射体であるが、半減期の数値は確定していない。このセレン同位体についての核化学的研究は数少なく、種々の物理パラメータも不明点が多い。これまで、環境試料の分析方法に関する報告は一報しかなく、極めて不十分である。しかし、実際の環境試料の分析値は報告例がない。検討された分離方法は、蒸留に基づき、得られた各画分を放射化学的に精製するものである。したがって、環境中での濃度レベル、インベントリーもよくわからない。詳細は、以前の報告書¹⁾を参照されたい。

参考文献

- 1) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(II)、原子力安全技術センター、東京、(1994)

4.1.3 土壌中におけるテクネチウムの物理化学的形態に関する考察

(1) はじめに

テクネチウムには質量数 92 から 107 までの同位体があり、そのすべてが放射性である。これらの同位体のうち、⁹⁹Tc は、核分裂収率が約 6% と ⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs と同様に高いこと、また物理学的半減期が 21 万年と非常に長いことから、放射線影響や環境安全の観点からその環境中での挙動が注目される。一般に、元素の環境挙動に最も影響を与えるものは、実際に環境中に存在する元素の物理化学的形態である。そこで近年は、物理化学的形態 (speciation) へのアプローチが重要視されている。他の元素と同様に Tc も環境中での挙動は物理化学的形態により大きく異なるが、実際にどのような物理化学的形態をとっているのかについては不明な点が多い。本章ではこの問題についての概説を行う。詳しくは以前の報告書を参照されたい¹⁾。図 4-1 に土壌中での Tc の物理化学的形態を単純化して示した。Tc の存在形態が複雑と考えられる理由は、他の金属元素に比べて、複数の酸化状態（-1 価から +7 価）をとる点にある。一般に元素の酸化還元には、土壌溶液の酸化還元電位 (Eh) や水素イオン濃度 (pH) が関与する。Eh ひとつだけに注目しても、微生物活動も反映してダイナミックに変動し、Tc の土壌一溶液間分配という単純な系においても、物理吸着、化学吸着、さらには土壌有機物との錯形成といった複雑な因子が絡み合っている。

(2) 土壌・植物中のテクネチウムについて

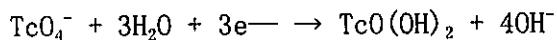
テクネチウムは酸化的雰囲気 (aerobic condition) の水溶液中では可溶性が非常に高い 7 価の過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) で存在する。土壌-植物系の発達する環境を考えた場合、Tc は TcO_4^- の化学形で存在することが予想される。土壌粒子の表面がマイナスにチャージしていることから、陰イオンの化学形をとる Tc は土壌に吸着されにくいと考えられる。土壌中の核種の移動性の実際的な指標としてよく用いられている Kd (土壌-溶液分配係数) で表現すると、上記のことから、Kd が限りなく 0 に近くなると予想される。Wildung ら (1976) は、バッチ法により米国で代表的な土壌を用いて Tc の Kd を求めた。得られた Kd が陰イオンであるヨウ素と同様に低いことから、Tc は土壌中に TcO_4^- として存在していると考察した。しかし、その後の室内・屋外実験では、いわゆる aging 効果により移行係数が小さくなることが報告されている。Tc が土壌に添加されてからある程度時間が経過しても、一部の Tc は土壌の下方に溶脱されずに地

表近くに留まること、さらにこの土壤からは 0.01 M の塩化カルシウム溶液により Tc がほとんど脱離できなかつたことという報告がある。すなわち、土壤中の Tc が、可溶性、交換性の物理化学形態から不溶性または非交換性の形態に変化したことを示唆している。Tc の不溶化、非交換化に影響する成分として、薄層クロマトグラフィー(Thin Layer Chromatography)や連続抽出法(Sequential Extraction)などの手法を用いた実験から、土壤有機物、酸化物や炭酸塩などが考えられている。しかし、Tc が植物に利用されない形態となる主な原因は、土壤有機物（土壤微生物を含む）の関与であると言う報告があつたり、土壤有機物はほとんど関係がなく、むしろ Tc が酸化鉄などに含まれることによるとする報告もあり、非常にまちまちである。このような違いが得られるのは、条件が土壤の種類や状態にかなり依存しているためと考えられる。

土壤から植物への元素の移行は、土壤溶液中からどのような化学形で植物に吸収されていくのかが重要な点である。植物が吸収する Tc の化学形や、植物体内中の化学形についての実験が報告されている。ゲル濾過法や薄層電気泳動法などを利用し、植物に吸収されている Tc の化学形を調べた場合、 TcO_4^- が重要であることがわかつた。 TcO_4^- が水と同じように植物によって経根吸収されていると考えられる。Tc の植物体への移行にとって重要な化学形は TcO_4^- であり、有機錯体の吸収はあっても TcO_4^- より小さな移行係数しか持たない。すなわち、ほとんどの場合、土壤中において過テクネチウム酸イオンとして存在する Tc が、植物に吸収されることになる。すでに述べたが、Tc の土壤中における化学形態が TcO_4^- であるなら、これは可溶性が非常に高いことから、土壤溶液中にはほとんど存在すると考えられる。

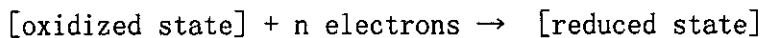
(3) pH-Eh ダイアグラム

平衡に達した水溶液中での Tc の原子価及び化学形は主として系の酸化還元電位 (Eh) と水素イオン濃度 (pH) に依存する。この様子を表したのがいわゆる Eh-pH ダイアグラムである。Tc は水溶液中で 7 価または 4 価としてのみ安定に存在しうる。7 価は過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) の形態をとり、空気にはばく露された好気的な条件下では Eh が大きいので、主要な化学形である。 TcO_4^- は、系が還元状態となって Eh が低下すると 4 価に還元され、pH に応じて加水分解をおこして水酸化物コロイドを生成すると考えられている。これは TcO_4^- よりも土壤サイトに吸着され易い。また、7 価と 4 価の Tc の酸化還元反応



の電位 E_0 は標準状態で -0.50V で、Tc は弱い還元剤と思われる。

酸化還元電位の正負の符号とその大きさは、その溶液系の酸化力あるいは還元力の尺度を示している。いま、単一の酸化還元系が溶液内に存在するとして、



であれば、酸化還元電位はその系の標準電位 E_0 と酸化型と還元型の比で決定される。

$$\text{すなわち, } Eh = E_0 + RT/nF \ln([O_x] / [\text{Red}])$$

で表される。ここで R は気体定数、F はファラデー定数である。

土壤中では多くの酸化還元系が存在するので、土壤溶液中の Eh は河川水等よりもはるかに複雑である。農学では一般に、土壤溶液の Eh が 300mV 以上を酸化状態、300mV 以下を還元（300-200mV：弱還元、200mV 以下：強還元）状態と呼ぶ。畠地などでは、通常、土壤間隙内の空気は大気との接触があり酸素の供給があり、Eh は 600-700mV の範囲にある。また、乾田でも、Eh は好気条件にあり、高い状態にある。したがって、このような条件下では Tc は TcO_4^- であると予想される。しかし、日本に特徴的な水田では、一旦施肥が行われて、湛水を受けると、土壤間隙はほとんど水で満たされ、大気からの酸素の供給が断たれる。さらに、水分の多い状態は、土壤微生物の活動の活性化を促進し、土壤溶液中の溶存酸素が消費される。溶存酸素がつくると化合物中の酸素の利用が開始され、Eh は $600 \rightarrow 500 \rightarrow 300\text{mV}$ と徐々に還元状態へ進む。促進要因が重なると Eh はさらに低下する。 $300 \rightarrow 0 \rightarrow -200\text{mV}$ というような強い還元状態になると作土中の金属元素 (Fe, Mg, Al) は溶脱し始める。そして、これらの金属元素は水と共に下層に移動し、作土はその肥沃性を失う。この状態では硫酸も還元されて硫化水素 (H_2S) となり、微生物も嫌気性菌にかわりメタンを生じる。この低い Eh の条件では、土壤中の Tc は、可溶性の低い化学形に変化すると予想できる。すなわち、低い Eh 条件下では、植物体への移行量が減る。

(4) 土壤中のテクネチウムのスペシエーション

(i) 抽出法によるスペシエーション

Bondietti と Garten は、オーフリッジの汚染土を試料として ^{99}Tc に連続抽出法を適用した。0.01 M CaCl_2 溶液 (pH 6.8) で可溶性の TcO_4^- を、0.1M NaOH でフミン質と結びついた Tc を、0.25% NaOCl (pH 10.4) で還元状態の Tc を、過硫酸カリウムと硫酸

の混液で残った化学形を酸化して Tc を抽出した。この結果、 CaCl_2 溶液にはほんの一部の Tc しか抽出されず（10–20 %）、 TcO_4^- の形態で存在する ^{99}Tc は少ないことがわかつた。しかし、易動性の低い画分は、 NaOCl 溶液によって効果的に抽出された。水酸化ナトリウムによって有機物は溶解するが、 NaOCl 溶液による抽出はもっとも効果的であった。彼らはこの他、キレート樹脂による捕集、透析、限外濾過、超遠心分離などを用いて、 ^{99}Tc の一部が高分子の有機物とも随伴していることを確かめた。

このような連続抽出法としては、現在のところ Tessier らによる方法か、これを修飾した方法が一般的である。すなわち、①交換可能画分、②炭酸塩画分、③鉄またはマンガン酸化物画分、④有機物画分、⑤残査（鉱物画分）の 5 つである。しかし、このような手順で得られる結果というものは必ずしも試料中の真の状態を表しているとは考えにくい。つまり、ある金属の様々な画分への分配は特定の物質相による捕捉作用を反映しているものではなく、むしろ抽出方法によりオペレーションに規定されているものと考えるべきである。

（ii）金属錯化容量（Complexing Capacity）によるスペシエーション

土壤—植物系を考えた場合、植物に吸われ易い形態（可給態）が重要であり、この形態のほとんどは土壤溶液を含む交換可能部分のフラクションにある。交換可能部分の Tc の存在形態は、土壤の固相がもつキャラクター（陰イオン交換容量、粘土鉱物の割合等）が関係し、これまで述べてきたような土壤溶液中の化学形態と同様、複雑である。しかし、交換可能部分を対象とした研究がこれまでのところ見当たらない。土壤溶液中に Tc が溶存するとすれば、 TcO_4^- が主と考えられるが、ほかにも、可溶性の錯体（ここでは有機錯体を考えている）を形成している可能性は大きい。抽出法では、Tc の錯形成等に関して十分な知識を得ることはできず、土壤溶液中の Tc についてこのような情報を知る新たな手段が必要となる。特に、Tc が植物に吸収されやすいのは TcO_4^- であり、有機物との錯体では吸収されにくいことはすでに述べた。このように錯形成が活発に行われることにより、Tc の植物への移行が減じることが考えられる。Tc と錯体形成能を有する配位子の存在と量を測定することにより、土壤溶液中の Tc の錯形成の程度を推察できる可能性がある。土壤溶液中の錯形成量を知るひとつの手段として、金属錯化容量（Complexing Capacity）の測定を利用することが考えられる。環境水中での測定法が報告されており、土壤溶液への適用が示唆される。CC は試料水に金属イオンが添加さ

れたとき、その金属イオンを錯化し得る試料水の能力を表すもので、試料水中の配位子濃度に依存する。高分子電解質であるフミン酸が錯形成において重要とも考えられる。単純な適用は難しいかもしれないが、土壤溶液中の元素の錯形成についての情報を得る手段としては、有効であると思われるので、今後その適用を期待したい。

(iii) その他の方法によるスペシエーション

土壤中の Tc の酸化状態、例えば 4 値と 7 値の別や、有機物（高分子、低分子）との錯体形成、無機化合物などの情報を得る手段として、化学分離と結び付けた光音響分光法（Photo Acoustic Spectroscopy）、分光法、ゲル濾過法等を挙げることができる。しかし現状では、最も検出限界の低いと考えられる PAS でも、環境試料中の Tc を測定するのに充分な感度はもちえていない。したがって現在のところでは、上述した方法も含めて専らトレーサー実験に頼らざるを得ない状況にはある。しかしながら、直接にその化学種を同定できる方法論の可能性は、できるかぎり追及されてしかるべきである。

(5) 土壤有機物、土壤微生物活動と Tc の相互作用

土壤の固相や一部液相中には、ごくふつうに土壤有機物が認められる。土壤有機物は直接・間接的に土壤中での元素の化学形に影響する。例えば、有機物の分解作用等の土壤微生物による活動で、土壤溶液中の pH や Eh の変化にともない、金属元素の酸化状態が変化する。また、高分子や低分子の有機物の配位子と金属イオンは錯体を生じる。すでに述べたが、土壤有機物のなかには、Tc の保持体的役割をしているものもあり、土壤溶液中の Tc が徐々に不溶化する原因の一つと考えられている。

土壤有機物と合わせて、土壤中での Tc の挙動を分かりにくくしているものの一つに土壤微生物がある。近年、微量元素の環境挙動においても、微生物の関与が注目されている。微生物活動による土壤の物理化学的な変化は、気象条件による風化、侵食、溶脱等によるそれと同様に重要な因子である。土壤微生物といつてもその種類は極めて豊富で、またその生物相も土壤の諸条件で様々に変化する。Tc の挙動に関して、これまでに特に実験が行なわれているのは、細菌の活動との関連である。とくに細菌に注目している理由は、細菌の活動で Eh が大幅に変化することが指摘されていて、Tc の酸化状態が溶液中の Eh-pH にかなり依存していることから、土壤中の Tc の挙動に少なからず影響を与えることが考えられるためである。pH に関しては、土壤にはかなりの緩衝

能があり、その pH の範囲はせいぜい 5 から 8 程度である。したがって、Eh の変化が土壤中の Tc の存在形を左右することになる。

細菌の種類は、かなりラフな表現であるが、酸素の存在下での生育可能／不可能により、好気性菌と嫌気性菌の 2 つに分類することができる。Henrot によれば、嫌気性菌に分類できるある種の硫化細菌は水溶液中 (TcO_4^-) から能動的に Tc を除去したが、好気性菌にはそのような作用が観察されなかった。畑土壤のように、通常、湿潤でない条件下では、好気性菌が非常に多い。また、湛水時の水田のように湿潤である条件下、すなわち、土壤が大気と遮断され、嫌気的になっている条件下では、やはり好気性菌は多いが、嫌気性菌がかなり増加する。

参考文献

- 1) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究（II）、原子力安全技術センター、東京、(1994)

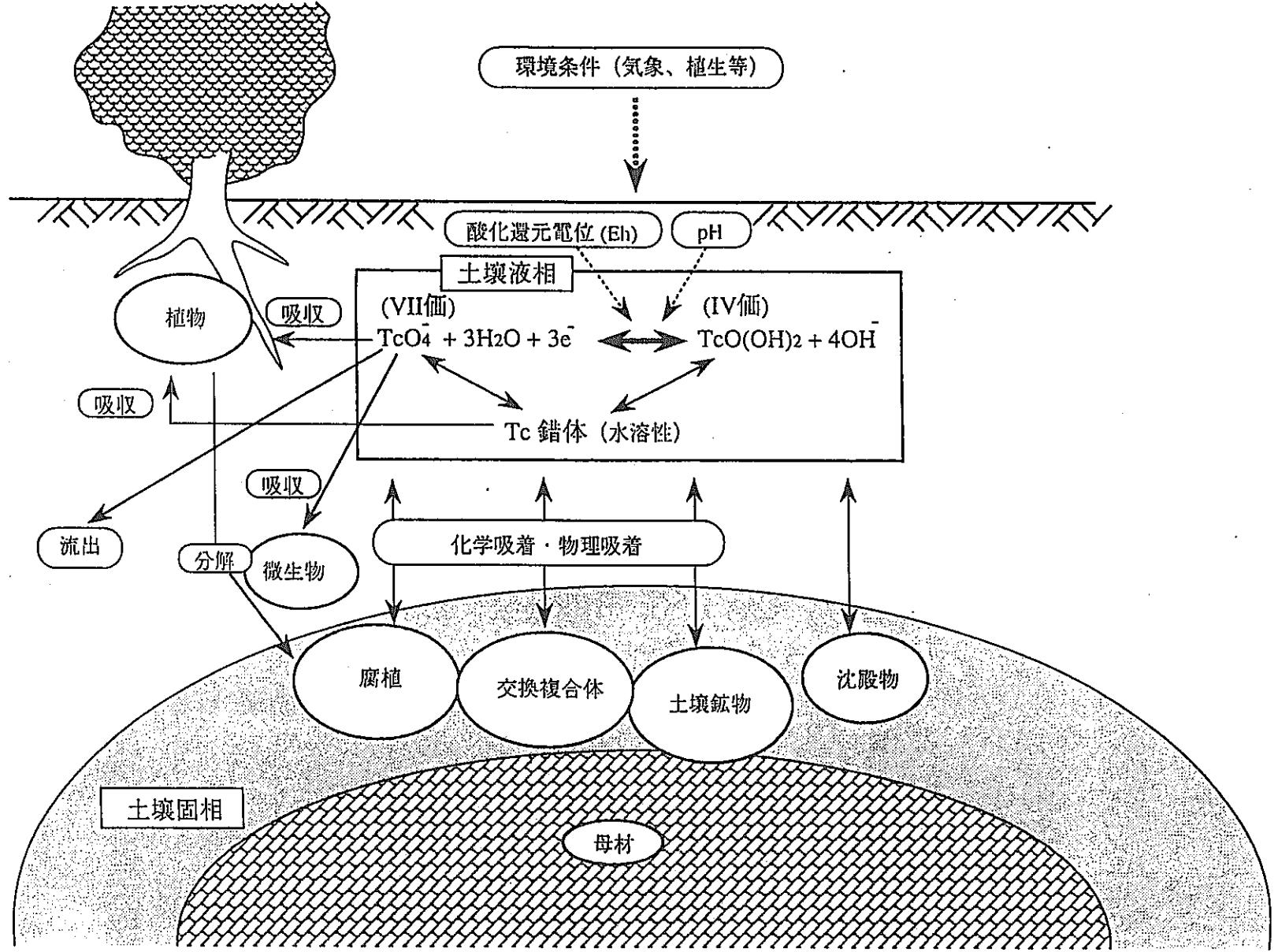


図 4-1 土壤中のテクネチウムの化学

4.1.4 海洋環境における放射性核種の挙動

以下に紹介するのは、“Temporal Variation of ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in the Sea of Japan, Takashi Miyao, Katsumi Hirose, Michio Aoyama & Yasuhito Igarashi, J. Environ. Radioactivity (in press)”の翻訳である。日本近海における放射性核種の濃度レベルを知るのに適当な材料があるので、その翻訳を掲載する。

(1) 要約

日本海表層水における人為起源の放射性核種 ^{137}Cs 及び $^{239,240}\text{Pu}$ の濃度は、1993–1994 年の期間では、それぞれ、 $2.7\text{--}3.8 \text{ mBq/L}$ 及び $1.3\text{--}8.0 \mu\text{Bq/L}$ の範囲であり、これらは北太平洋での値と同じオーダーであった。時系列データから、表層水中の ^{137}Cs 濃度が、チェルノブイリ事故及び大規模な放射性廃棄物の海洋投棄の行われた 1986 年及びその翌年の 1987 年に目立って増大し、その後急速に減少したことが示された。 ^{137}Cs の表層水での見かけの滞留半減期は(訳注：2つのコンポーネントの組み合わせとなり)、新たに ^{137}Cs が投入された場合約 3 年で、またかなり長時間の輸送を経る場合は約 16 年であると見積もられた。表層水の $^{239,240}\text{Pu}$ に関しては、過去 20 年間に特別に系統だった時間変動は認められず、このことは、深層に輸送された Pu が極めて速く表層に戻っている(recycle)ことを反映しているのかもしれない。本研究の結果から、日本海の海水中に存在する放射能の大部分は大気圏内核実験のグローバルフォールアウト起源であり、さらに一部がチェルノブイリ事故起源であることが明らかとなった。ロシアの海洋投棄由来の放射能による影響の明確な兆候は認められなかった。

(2) はじめに

ロシア及び旧ソ連による放射性廃棄物の日本海北部への海洋投棄が、約 440 TBq の液体廃棄物と約 140 TBq の固体廃棄物よりなる規模のものであったことが、「白書」(White Book, 1993) によって判明した。液体廃棄物の大規模な投棄は主に 1986 年に実行された。一方、日本海海水中の放射能の起源として、大気圏内核実験と 1986 年のチェルノブイリ事故に由来する放射性降下物 (Hirose et al., 1987; Aoyama et al., 1987) を考慮しなければならない。日本海における放射性廃棄物投棄の影響評価のためには、人為起源放射能の現在の濃度レベルと時間変動を明らかにすることが重要である。

日本海は、広さ $1,008,000 \text{ km}^2$ 、平均深さ $1,350 \text{ m}$ を有し、陸地に包囲された海盆状

の、日本海固有水で特徴づけられる特異な海である。日本海固有水は、塩分（34.04-34.10 ‰）、水温（0.2-0.5 °C）および溶存酸素量（220-250 mmol/kg）が極めて均一な水である（Asaoka, 1987）。日本海は北緯 40° 付近の極前線を境にして、2つの領域に区分することができる。すなわち、前線の北側は冷水域で、南側は暖水域である。冷水域は、低温、低塩分表層水で特徴づけられ、一方、暖水域では対馬暖流により高温、高塩分となっている。従って、これらの条件を背景としながら、海水中の人為起源放射性核種の時間及び空間変動は、物理過程及び生物地球化学的過程により支配されていると考えられる。

^{137}Cs や $^{239},^{240}\text{Pu}$ などの長半減期の人為起源放射性核種は、海洋汚染の指標であるばかりではなく、海洋学的知見を得るのに適当なトレーサーでもある。日本海の海洋学的な性格を理解するために、これまでも、天然及び人為起源の放射性核種を用いた地球化学的研究が行われてきた（Nagaya & Nakamura, 1981, 1987; Gamo & Horibe, 1983; Harada & Tsunogai, 1986; Nozaki & Yamada, 1987; Watanabe et al., 1991）。しかしながら、日本海の人為起源放射性核種が何に由来しどのように挙動していくのか、を解明しようとする系統的な研究はほとんどない。そこで本論文で著者らは、日本海海水中の ^{137}Cs 及び $^{239},^{240}\text{Pu}$ の濃度を示し、歴史的データと併せて、これらの核種の表層水における時間変動を検討した。

(3) 試料採取及び測定

(i) 試料

海水試料は、函館海洋気象台の観測船高風丸、舞鶴海洋気象台観測船清風丸により、1986年8月、1987年8月、1993年5月及び1994年10月に採取した。採取地点を図4-2に示す。すべての試料水はフィルター（ミリポアHA, 0.45 μm ポアサイズ）を用いて濾過した。

各 100-200 リットルを ^{137}Cs 定量に用いた。濃硝酸で酸性化した後、海水の ^{137}Cs をリンモリブデン酸アンモニウムに吸着、沈殿させた。Pu 同位体は、100-500 リットルの試料水から（Mg, Ca）水酸化物に沈殿させ、濃縮した。

(ii) 測定

^{137}Cs の計測は、高分解能γ線スペクトロメーターで行った。溶存態及び粒子態 Pu は Hirose & Sugimura (1985) および Miyake et al. (1988) に詳しく述べられている放射

化学的分析法と α 線スペクトロメトリーにより分析した。

(4) 結果

日本海で採取した海水中の ^{137}Cs と $^{239,240}\text{Pu}$ の濃度を表4-1と表4-2の2つにまとめた。表層水での ^{137}Cs の濃度範囲は1986-1993年の期間では、2.7-9.9 mBq/Lであった。1986年の大規模な放射性廃棄物の投棄とチェルノブイリ事故の後に、表層水中の ^{137}Cs の濃度レベルは著しく増加している。この時期に、著者らはチェルノブイリ事故の結果であるが、表層水に ^{134}Cs を検出している。1987年にKasamatsu et al. (1994)は日本海中東部の若狭湾で ^{90}Sr と ^{137}Cs を定量したが、それぞれの濃度は、3.0-3.3mBq/L、3.9-4.7 mBq/Lであった。このことから、日本海北部の ^{137}Cs 濃度は中東部よりも高いことが示唆された。1992年には、日本海表層水の ^{137}Cs 濃度は若狭湾での値と同じになり(Kasamatsu et al., 1994)、西部北太平洋での値(Aoyama & Hirose, 1995; Hamilton et al., 1996; Bourlat et al., 1996)と同じオーダーとなった。表層水の $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度は1.3-14 $\mu\text{Bq}/\text{L}$ で、はっきりとした地理的並びに時間変動を示さない。日本海表層水の $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度は、西部北太平洋での観測値(Nagaya & Nakamura, 1981, 1987; Hirose et al., 1992; Aoyama & Hirose, 1995)よりもやや高めである。

日本海での ^{137}Cs の鉛直プロファイルを表4-2に示す。 ^{137}Cs は最大濃度を表層で示し、深さが増すとともに徐々に濃度は低下する。このパターンは、北部太平洋で観測されたパターン(Nagaya & Nakamura, 1981, 1987; Aoyama & Hirose, 1995)と似ている。しかし注意すべきことは、北太平洋では表層そのものではなく、 ^{137}Cs は亞表層に最大があり、深度とともに急激に濃度減少する(Nagaya & Nakamura, 1981, 1987; Miyake et al., 1988)のに対して、日本海ではやや異なる点である。これらの観測結果は、日本海では表層の ^{137}Cs が北太平洋に比べて、より急速に深層にまで到達していることをほのめかしており、トリチウム、フロン11, 12についての観測結果(Watanabe et al., 1991)とも合致している。

日本海の $^{239,240}\text{Pu}$ の鉛直プロファイルを表4-2に示す。1993年及び1994年に採取された鉛直試料の $^{239,240}\text{Pu}$ は表層で最小、中層で最大を示し、深度の増加とともに徐々に減少した。日本海での $^{239,240}\text{Pu}$ の鉛直プロファイルもやはり、北太平洋で観測されたパターン(Nagaya & Nakamura, 1987; Miyake et al., 1988)と似ている。海洋でのPuの鉛直分布のパターンを支配する重要な過程は、粒子によるスキャベンジングであると

考えられている (Hirose et al., 1992; Hirose, 1997)。ちなみに、日本海海水中の粒子状 $^{239},^{240}\text{Pu}$ は、全体の 1.1–9.8% の範囲にあり、Pu が粒子反応性の高い (particle-reactive) 元素の一つであることを意味している。しかしながら、日本海で観測された中層での最大のパターンは北太平洋に比べてかなりブロードであり、冬季の鉛直混合のような活発な物理的な効果により、速やかに Pu が表層に戻ってくることを反映しているのかもしれない。

日本海での $^{239},^{240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ 放射濃比は、深度の増加とともに大きくなる。表層水での $^{239},^{240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ 放射濃比は、陸上への降下物での同比より小さく、Pu がスキャベンジングにより表層から除かれていることを意味する。

(訳注: 溶存している Pu など元素の沈降粒子による捕捉をスキャベンジングと称する。沈降粒子の本体が無機質の土壤粒子が主体か、あるいは有機物が主体なのかは議論のあるところだが、両者の混合した状態が実体に近いと推定される。このような粒子に含まれる、もともと生物由来の機能性の有機配位子が、Pu など錯形成能の大きい元素 (イオン) と錯体を形成して、粒子に捕捉されると考えられる。粒子は、海洋表層から深層へ沈降するので、結果として Pu の深層への輸送が生ずる。したがって、ここで Pu などの元素の海洋での分布について、生物が関与する過程を考慮する必要が出てくる。一方、沈降粒子自体が沈降の途上に分解されれば、Pu は再び溶存態で海水中に存在することとなる。これが recycle である。もし、対流が生じて水塊が上昇すれば、Pu は再び海洋表層へ輸送されることとなる。)

(5) 議論

日本海の人為起源放射性核種の由来は、大気圏内核実験よりの放射性降下物、 Chernobyl 事故の放射性降下物ならびに旧ソ連及びロシアによる放射性廃棄物である。とりわけ、1961–1962 年の旧ソ連ならびに米国により実施された大規模な核実験による放射性降下物は、海洋の人為起源放射能の大部分をもたらした。1961–1962 年の核実験由来 ^{137}Cs の日本海におけるインベントリーは、全降下量の約 50% に相当し、日本列島での降下量データ (Hirose et al., 1987) から、4–8 PBq であると見積もられる。一方、Chernobyl 事故降下物由来の ^{137}Cs のインベントリーは、日本での降下量の観測結果 (Aoyama et al., 1987) から、0.12–0.42 PBq と見積もられる。この値は、旧ソ連及びロシアによる 1986 年の投棄量 (約 0.4 PBq) と同じ程度の大きさである。

しかし、チェルノブイリ事故ならびに廃棄物海洋投棄による放射能の注入量は、グローバルフォールアウトに比べ1桁小さいことに留意したい。

歴史的データ (Saruhashi et al., 1975; Nagaya & Nakamura, 1981; Miyake et al., 1988; Aoyama & Hirose, 1995) を含む日本海の¹³⁷Cs 濃度を時間の関数としてプロットした。図 4-3 にその結果を示す。表層の¹³⁷Cs 濃度は 1968 年から 1984 年にかけて減少した。1986 年の大規模な放射性廃棄物の投棄、同年のチェルノブイリ事故の後、表層の¹³⁷Cs (訳注: 濃度または量) は明らかに増加した。また、1986 年及び 1987 年に表層及び亜表層で¹³⁴Cs が検出されたこと (Aoyama & Hirose, 1995) は注目に値する。¹³⁴Cs がすべてチェルノブイリ事故由来とすれば、表層水中の¹³⁷Cs へのチェルノブイリ事故寄与分を事故降下物中での¹³⁴Cs/¹³⁷Cs 比 (= 0.5) (Aoyama et al., 1986) から計算することができる。図 4-3 にチェルノブイリ事故由来ではない¹³⁷Cs の計算結果を白四角で示す。表層の¹³⁷Cs の増加の大部分はチェルノブイリ事故の降下物に起因することがわかる。このことはまた、水柱 (water column) での¹³⁴Cs のインベントリーが、日本で観測された降下量より見積もられた値 (Aoyama & Hirose, 1995) と一致することからも支持される。

¹³⁷Cs のような非粒子反応性 (non-particle reactive) の放射性核種は、生物地球化学的過程のトレーサーというよりはむしろ、物理的過程の短期的なトレーサーとなる。そこで、日本海表層水での¹³⁷Cs の挙動を理解するために、一次近似として単純な輸送モデルを適用した。すなわち、

$$-\frac{dC_{Cs}}{dt} = (\lambda_s + \lambda_{Cs}) C_{Cs} \dots \dots \dots \quad ①$$

ここで、 C_{Cs} は表層の¹³⁷Cs 濃度であり、 λ_s および λ_{Cs} はそれぞれ¹³⁷Cs の表層からの除去速度及び放射壊変定数である。

結果を図 4-3 に実線で示した。約 20 年間分については、表層の¹³⁷Cs に関する一本の直線が得られた。日本海の表層¹³⁷Cs の見かけの滞留半減期は約 16 年と計算され、これは北太平洋についての評価値 (Hirose et al., 1992) より長い。ただし、1960–1962 年の大気圏内核実験による大規模な注入直後の表層の¹³⁷Cs データがないことに注意されたい。ちなみに、Bourlat & Martin (1992) は、ポリネシアでの表層水について約 15 年という見かけの滞留半減期を見いだしている。

Bourlat & Martin (1992) は、ムルロア環礁でのフランスの核実験による局所的な放射能汚染に起因する部分について、過剰分の¹³⁷Cs という考え方を導入した。著者らも

これにならって、表層水について海洋投棄とチェルノブイリ事故由来の過剰分の¹³⁷Csを次のように計算した。

ここで $C_{Cs, ex}$, $C_{Cs, obs}$ および $C_{Cs, f}$ は、 ^{137}Cs の過剰分、観測値および核実験による落下物の寄与分を表す。核実験寄与分は①式に基づき、1968–1984 年のデータの外挿から計算した。過剰分の ^{137}Cs は単純な混合により輸送されたと仮定し、①式を 1986–1993 年の ^{137}Cs データに適用した。

Kasamatsu et al. (1994) および本研究によるデータに基づき得られた若狭湾周辺での表層の過剰分 ^{137}Cs は、1987–1993 年の期間は特に目立った時間変動を示さなかった。日本海の南側は、黒潮に起源を持つ対馬暖流が通常おおっている。若狭湾周辺の表層の ^{137}Cs 濃度は 3 mBq/L を若干上回る程度で西部北太平洋でのレベル (Bourlat et al., 1996) とほぼ同じ程度である。したがって、この海域において表層の ^{137}Cs の過剰分が少ないままに保たれているのは、対馬暖流に原因があることが示唆された。

一方、日本海北部では表層の過剰分の ^{137}Cs は、1986 年以後、急速に減少した。回帰分析の結果では、表層の過剰分の ^{137}Cs の回転時間 (turnover time) は約 3 年と ($R^2=0.91$) と計算され、西部北太平洋に比べて速い(図 4-4 参照)。水柱の Chernobyl 事故由来の ^{134}Cs の挙動に関する観測結果を考慮に入れると、注入直後に表層の溶存物質濃度が (訳注：この場合放射性の Cs) 大きな速度で減少するのは、冬季に大きな負の正味の表層熱流束 (海洋から大気へ) が生じ、また、強い季節風により混合層深度が拡大することによると考えられる。これらのことから、日本海北部における表層の ^{137}Cs は、速い輸送過程とややゆっくりとした輸送過程の 2 つの物理過程に支配されていることが示された。

Watanabe et al. (1991) は、トリチウムのデータ及び Harada & Tsunogai (1986) による ^{226}Ra のデータを 3 ボックスモデルに導入して、日本海深層水の回転時間を約 100 年と見積もった。Tsunogai et al. (1993) は、3 層、4 つのボックスを持つモデルを用いて、日本海の回転時間がこのように速いことを確かめた。表層の ^{137}Cs が、短い見かけの滞留時間を見ることと、深層水の回転が速いことは、符合するように思われる。一方、表層の ^{137}Cs がかなり均一な分布を示すことを考慮すると、表層の ^{137}Cs がもう一つの長い滞留時間を示すのは、表層の混合層にはない、より大規模な物理混合過程が日本海にあることを表しているのかもしれない。

表層の $^{239,240}\text{Pu}$ は、図 4-5 に見られるように、1980 年から 1994 年の期間では、明確な時間変動を示さなかった。しかし、Pu は典型的な粒子反応性元素であり、(訳注：日本海においても) 沈降粒子によるスキャベンジングで表層から除去されている (Hirose, 1997) はずである。たとえば、西部北太平洋で表層の $^{239,240}\text{Pu}$ は、1981–1985 年の期間に大きな減少を示した (Hirose et al., 1992)。日本海の $^{239,240}\text{Pu}$ の時系列データは、 $^{239,240}\text{Pu}$ がかなり短い時間スケールで亜表層で再生すること (recycle)、この減少は日本海北部で冬季に生じる深層の対流 (Seung & Yoon, 1995; Hirose et al., 1996) と関係することを示唆している。これらのこととは、日本海の深層水の回転時間が短いことと矛盾しない。

(6) 結論

日本海では、海水中の ^{137}Cs 濃度は主として物理的過程により支配され、西部北太平洋に比較して緩やかな濃度勾配を示した。表層の $^{239,240}\text{Pu}$ は明瞭な時間変動を示さず、その鉛直プロファイルもまた、かなりブロードで、表層で最小、中層で最大となり、以深で減少するパターンを示した。このことからすると、日本海では、放射性核種が西部北太平洋に比べ、より短い時間スケールで再生する可能性がある。冬季の深層での対流や表層での混合のような物理的過程が、日本海では、放射性核種の分布と挙動を支配する重要な役割を果たしている。

今回示した日本海の人為起源の放射性核種の時系列データと、これら核種の鉛直及び水平分布からは、旧ソ連及びロシアによる放射性廃棄物の海洋投棄の明確な兆候は得られなかつた。しかしながら、1986 年に投棄とチェルノブイリ事故により、放射性核種の投入があり、その後には、 ^{137}Cs の明らかな増加が観測された。

参考文献

- Aoyama, M., Hirose, K., Suzuki, Y., Inoue, H. & Sugimura, Y. (1986). High level radionuclides in Japan in May. *Nature*, 321, 819–820.
- Aoyama, M., Hirose, K. & Sugimura, Y. (1987). Deposition of gamma-emitting nuclides in Japan after the reactor-IV accident at Chernobyl. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*

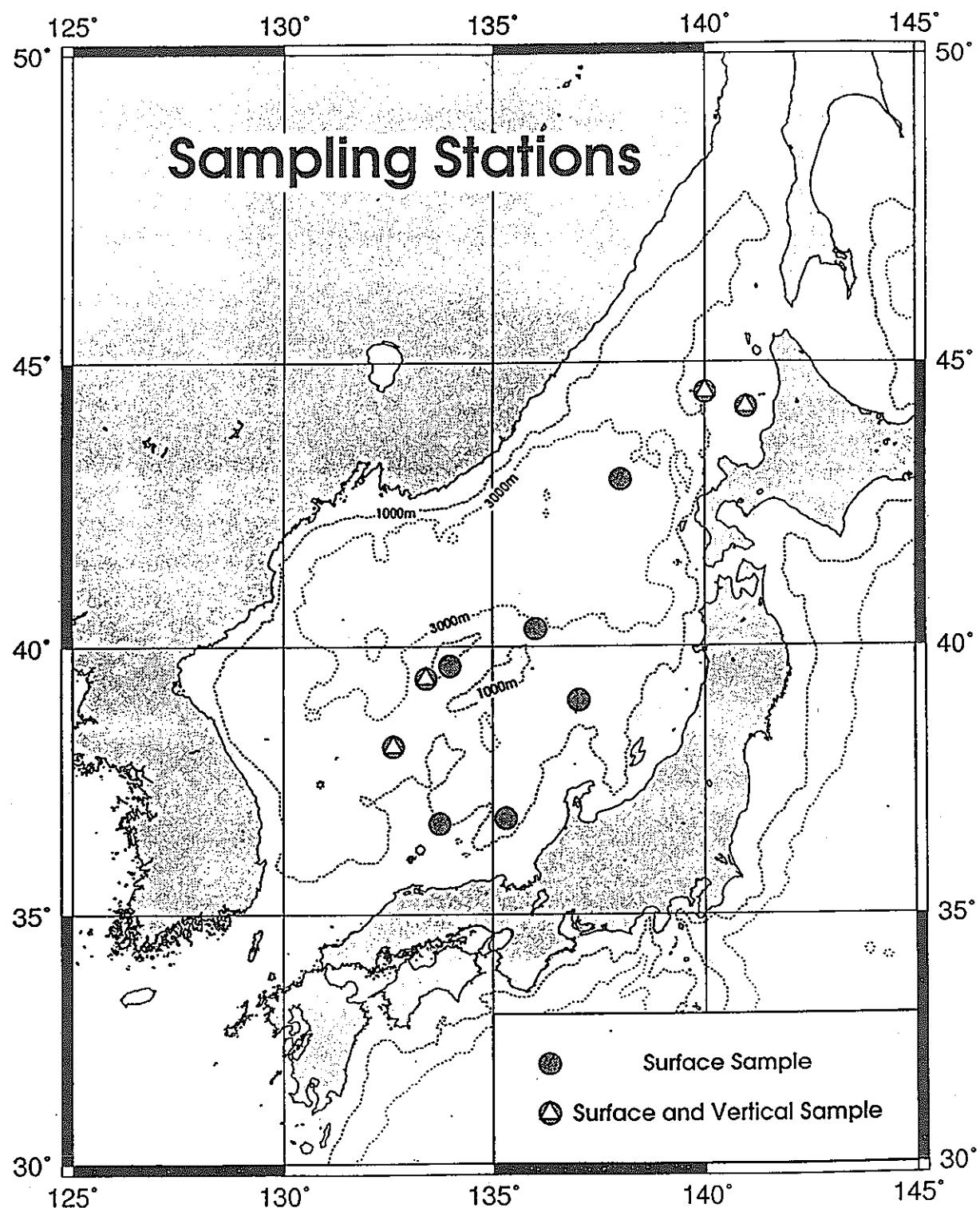
Art., 116, 291-306.

- Aoyama, M. & Hirose, K. (1995). The temporal and spatial variation of ^{137}Cs concentration in the western North Pacific and its marginal seas during the period from 1979 to 1988. *J. Environ. Radioactivity*, 29, 57-74.
- Asaoka, O. (1987). Encyclopedia of oceanography. Tokyodoshuppan Co., Tokyo, 333-384 (in Japanese).
- Bourlat, Y. & Martin, G. (1992). Precise determination of the concentration of radiocesium in the water of Mururoa lagoon. *J. Environ. Radioactivity*, 17, 13-29.
- Bourlat, Y., Milliés-Lacroix, J.-C., Le Petit, G. & Bourguignon, J. (1996). ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ in world ocean water samples collected from 1992 to 1994. In *Radionuclides in the Oceans Inputs and Inventory*, P. Guégueniat, P. Germain & H. Métivier, Les Editions de Physique, pp. 75-93.
- Gamo, T. & Horibe Y. (1983). Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 39, 220-230.
- Hamilton, T.F., Milliés-Lacroix, J.-C. & Hong, G.H. (1996). ^{137}Cs (^{90}Sr) and Pu isotopes in the Pacific Ocean: sources and trends. In *Radionuclides in the Oceans Inputs and Inventory*, P. Guégueniat, P. Germain & H. Métivier, Les Editions de Physique, pp. 29-58.
- Harada, K. & Tsunogai, S. (1986). ^{226}Ra in the Japan Sea and the residence time of the Japan Sea water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 77, 236-224.
- Hirose, K. & Sugimura, Y. (1985). A new method of plutonium speciation in sea water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Art., 92, 363-369.
- Hirose, K., Aoyama M., Katsuragi, Y. & Sugimura, Y. (1987). Annual deposition of ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ from the 1961-1980 nuclear explosions : A simple model. *J. Meteor. Soc. Japan*, 65, 259-277.
- Hirose, K., Sugimura, Y. & Aoyama M. (1992). Plutonium and ^{137}Cs in the western North Pacific: Estimation of residence time of plutonium in surface waters. *Appl. Radiat. Isot.*, 43, 349-359.
- Hirose, K., Hong, G.-H. & Miyao, T. (1996). A preliminary study of the temperature

- structure in the north central Japan Sea. *Oceanogr. Mag.*, 45, 1-8.
- Hirose, K. (1997). Complexation scavenging of plutonium in the ocean. *Radioprotection-Colloq.*, 32, C2-225 - C2-230.
- Kasamatsu, F., Ueda, Y., Tomizawa, T., Nonaka, N. & Nagaya, Y. (1994). Preliminary report on radionuclide concentrations in the bottom waters at the entrance of Wakasa Bay with special reference to the Japan Sea Proper Water. *J. Oceanogr.*, 50, 589-598.
- Miyake, Y., Saruhashi, K., Sugimura, Y., Kanazawa, T. & Hirose, K. (1988). Contents of ^{137}Cs , plutonium and americium isotopes in the southern ocean waters. *Pap. Meteor. Geophys.*, 39, 95-113.
- Nagaya, Y. & Nakamura, K. (1981). Artificial radionuclides in the western Northwest Pacific (I) ^{90}Sr and ^{137}Cs in the deep waters. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 37, 135-144.
- Nagaya, Y. & Nakamura, K. (1987). Artificial radionuclides in the western Northwest Pacific (II) ^{137}Cs and inventories in water and sediment columns observed from 1980 to 1986. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 43, 345-355.
- Nozaki, Y. & Yamada, M. (1987). Thorium and protactinium isotope distributions in waters of the Japan Sea. *Deep-Sea Res.*, 34, 1417-1430.
- Saruhashi, K., Katsuragi, Y., Kanazawa, T., Sugimura, Y. & Miyake, Y. (1975). ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Pacific Waters. *Records Oceanogr. Works in Japan*, 13, 1-15.
- Seung, Y.-H. & Yoon, J.-H. (1995) Some features of winter convection in the Japan Sea. *J. Oceanogr.*, 51, 61-73.
- Tsunogai, S., Watanabe, Y. W., Harada, H., Watanabe, S., Saito, S. & Nakajima, M. (1993) Dynamics of the Japan Sea deep water studied with chemical and radiochemical tracers. In *Deep Ocean Circulation, Physical and Chemical Aspects*, ed. by Teramoto, T., Elsevier Oceanography Series 59, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Watanabe, Y. W., Watanabe, S. & Tsunogai S. (1991). Tritium in the Japan Sea and the renewal time of the Japan Sea deep water. *Mar. Chem.*, 34, 97-108.
- White Book (1993). Yablokov, A. V., Karasev, V. K., Rumyantsev, V. M., Kokeyev,

M. Ye., Petrov, O. I., Lystsov, V. N., Yemelyanenkov, A. F. & Rubtsov, P. M.

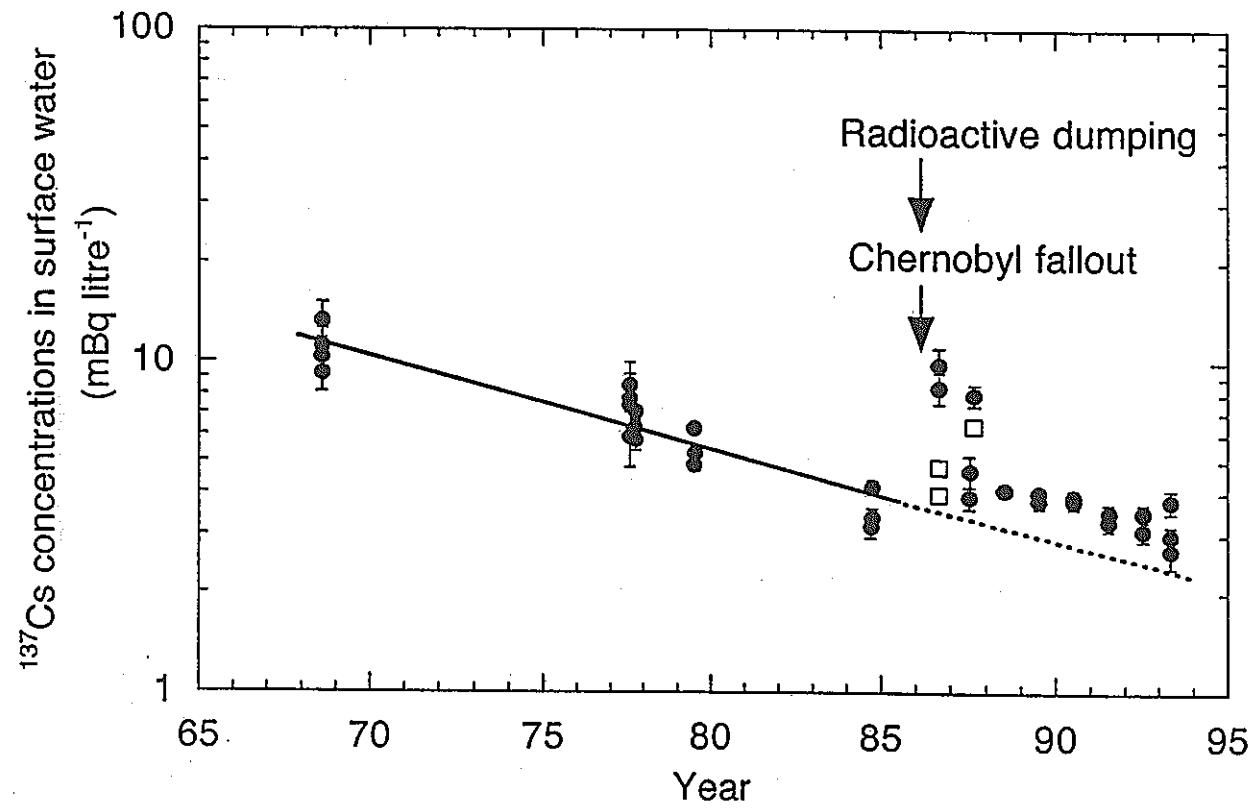
Facts and problems related to radioactive waste disposal in seas adjacent to the territory of the Russian Federation, Office of the President of the Russian Federation. Moscow.



GMT Sep 11 17:11 Sampling Stations

Sampling stations

図 4-2 試料採取地点



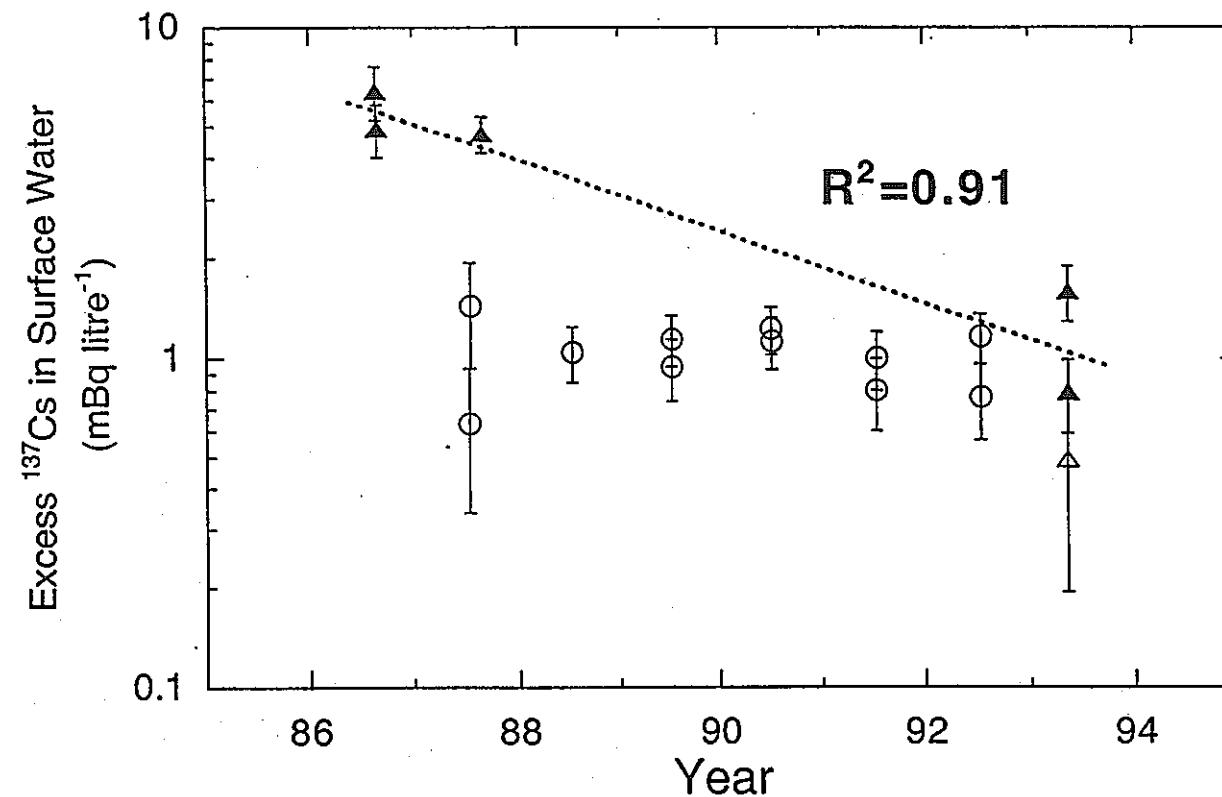
Temporal variation of surface ^{137}Cs . Solid curve showed the best fit one eqn. (1) for the data of 1967-1985.

□ : ^{137}Cs except the effect of Chernobyl-derived ^{137}Cs .

図 4-3 表層水中の ^{137}Cs の経年変化

実線は 1967-1985 年のデータを式(1)に適用したもの

□ : チェルノブイリ事故由来の ^{137}Cs を除いた ^{137}Cs



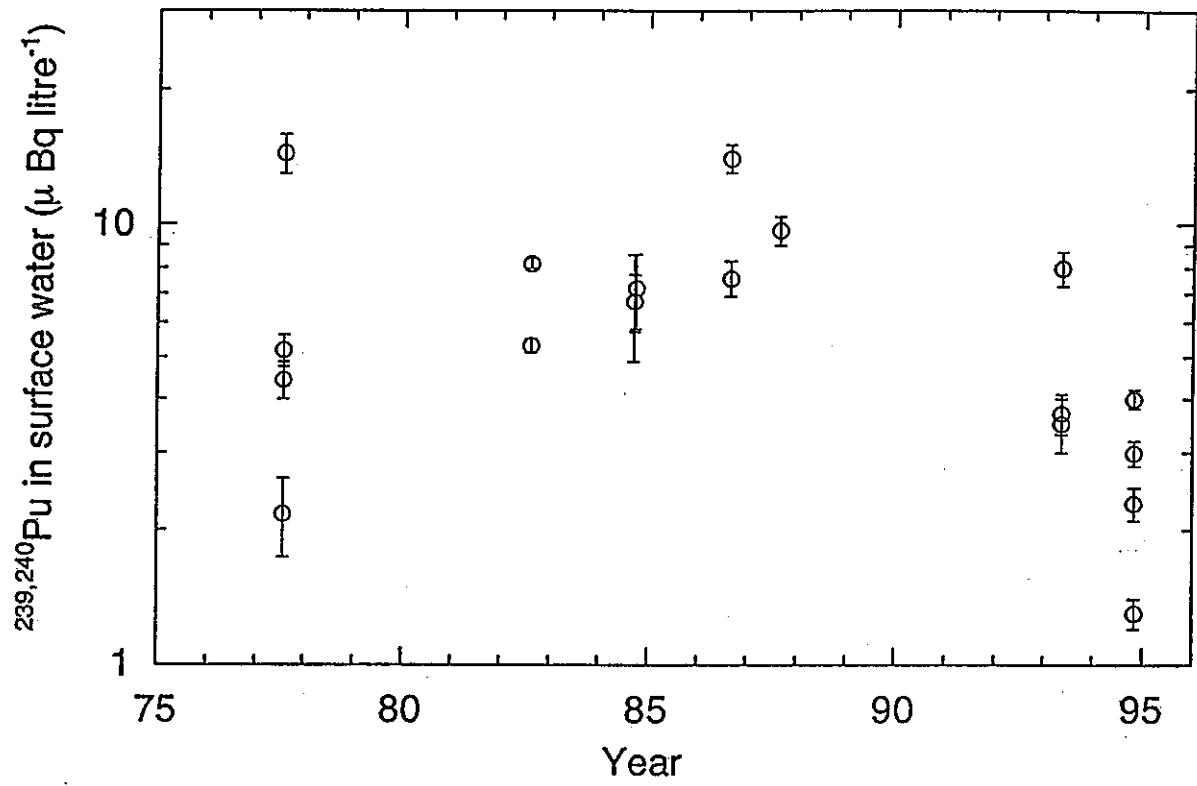
Temporal variation of surface excess ^{137}Cs .

○ : After Kasamatsu et al. (1994); △, ▲ : this work.

(Open symbols: obtained from the Tsushima warm current region.)

図 4-4 表層水中の過剰分 ^{137}Cs の経年変化

○ : Kasamatsu ら (1994) の値(対馬暖流海域)、△, ▲ : 本研究による値



Temporal variation of surface $^{239,240}\text{Pu}$

図 4-5 表層水中の $^{239,240}\text{Pu}$ の経年変化

表 4-1 表層水中の ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ の濃度Concentrations of ^{137}Cs , ^{134}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in Surface Water

Sampling date	Location	^{137}Cs	^{134}Cs	$^{239,240}\text{Pu}$	
		(mBq litre $^{-1}$)	($\mu\text{Bq litre}^{-1}$)	dissolved	particulate
22 Aug. 1986	44°30'N 140°00'E	9.9±1.2 ^a	2.3±0.4 ^a	14.0±1.0	0.37±0.08
27 Aug. 1986	43°00'N 138°00'E	8.4±0.9 ^a	2.0±0.5 ^a	7.6±0.7	0.12±0.02
26 Aug. 1987	44°15'N 140°58'E	8.0±0.6 ^a	0.5±0.2 ^a	9.7±0.7	0.34±0.07
8 May 1993	36°51'N 135°19'E	2.7±0.3	-	3.7±0.4	0.40±0.07
10 May 1993	39°25'N 133°25'E	3.0±0.2	-	3.5±0.5	0.15±0.04
11 May 1993	39°02'N 137°01'E	3.8±0.3	-	8.0±0.7	-
26 Oct. 1994	36°45'N 133°45'E	-	-	4.0±0.2	-
27 Oct. 1994	38°11'N 132°38'E	-	-	3.0±0.2	-
28 Oct. 1994	39°39'N 133°59'E	-	-	2.3±0.2	-
29 Oct. 1994	40°19'N 136°00'E	-	-	1.3±0.1	-

^a After Aoyama & Hirose (1995)

表 4-2 日本海における ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ の鉛直プロファイルConcentrations of ^{137}Cs , ^{134}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in Vertical Samples

Sampling date	Location	depth (meter)	^{137}Cs	^{134}Cs	$^{239,240}\text{Pu}$		
			(mBq litre $^{-1}$)	($\mu\text{Bq litre}^{-1}$)	dissolved	particulate	
22 Aug. 1986	44°30'N 140°00'E	0	9.9±1.2 ^a	2.3±0.4 ^a	14.0±1.0		
		50	7.7±1.7 ^a	0.3±1.1 ^a	15.8±1.3		
		100	8.6±1.2 ^a	0.7±0.4 ^a	6.9±0.7		
		300	4.9±0.7 ^a	ND	32.3±2.6		
26 Aug. 1987	44°15'N 140°58'E	0	8.0±0.6 ^a	0.5±0.2 ^a	9.7±0.7	0.34±0.07	
		45	5.2±0.6 ^a	0.3±0.1 ^a	6.4±0.7	0.37±0.09	
		71	6.9±0.9 ^a	0.4±0.2 ^a	15.6±1.2	-	
		304	3.8±0.6 ^a	0.3±0.1 ^a	35.5±0.7	-	
		523	2.7±0.4 ^a	0.1±0.2 ^a	-	-	
		1071	1.4±0.3 ^a	ND	15.0±1.2	0.37±0.09	
10 May 1993	39°25'N 133°25'E	0	3.0±0.2	-	3.5±0.5	0.15±0.04	
		125	2.6±0.4	-	17.1±1.7	<0.7	
		525	1.5±0.3	-	34.2±2.3	0.50±0.10	
		775	1.1±0.4	-	31.2±2.4	0.93±0.24	
		1020	0.9±0.2	-	27.6±2.0	0.32±0.12	
27 Oct. 1994	38°11'N 132°38'E	0	-	-	3.0±0.2	-	
		50	-	-	11.6±1.5	-	
		100	-	-	15.4±1.8	-	
		250	-	-	20.9±1.9	-	
		500	-	-	37.0±2.9	-	
		1000	-	-	26.8±2.9	-	
		2000	-	-	40.5±3.9	-	

^a After Aoyama & Hirose (1995).

4.2 長半減期放射性核種分析法

4.2.1 炭素-14

炭素-14(¹⁴C)は半減期5,730年で最大エネルギー155keVのβ線を放出し¹⁴Nに壊変する長半減期放射性核種である。天然では大気上層で大気構成原子と2次宇宙線との核反応により恒常に生成しており、大気中に広く二酸化炭素として分布している。この¹⁴Cは光合成を通して大気から植物に移行し生物圏にも広く分布している。1950-1960年代前半の大気圈内核実験により大量の¹⁴Cが放出され、大気や植物中の濃度が増加した。現在の大気中のレベルは核実験が始まる以前より少し高い程度である。¹⁴Cは原子力発電所の運転でも生成し環境へ放出されている。軽水炉で¹⁴Cは原子炉の熱中性子と燃料体、構造材及び冷却水中に存在する酸素及びそれらに不純物として含まれる窒素との核反応で生成する。原子力発電所から環境へ放出される¹⁴Cは、主に冷却水中に生成したものと考えられ、発電所の通常運転に伴い排気筒からその他の気体廃棄物と共に放出される。一方、燃料棒中に生成した¹⁴Cは主に核燃料再処理に伴い核燃料再処理施設から環境へ放出される。原子力発電所から放出される¹⁴Cの化学形は原子炉のタイプにより異なり、沸騰水型原子炉(BWR)では大部分が二酸化炭素として、加圧水型原子炉(PWR)では主に炭化水素として放出される。

¹⁴Cの測定は①放射能測定法と②加速器質量分析法(AMS)がある。放射能測定法には液体シンチレーション測定法(LSC)とガス計測法(GC)があるが、現在ではLSCが主流である。ガス計測法の詳細は調査研究(1993)の報告書を参照。放射能測定法と加速器質量分析法では測定に供する試料の量が違う。AMSでは数mgの炭素で十分であるが、放射能測定法では数gの炭素が必要である。このことは両者の長所でもあり短所でもある。AMSは試料の汚染を招きやすいが、少量の試料しか得ることができない場合は、AMSでしか測定できない。この良い例は大気中メタンの¹⁴C測定を行う場合などである。両方法とも、¹⁴Cの分析は環境試料から炭素を回収することから始まる。

大気中の二酸化炭素はアルカリ溶液に通して吸収後、炭酸塩の沈殿として回収する。二酸化炭素をアルカリ溶液に吸収させ炭酸塩として回収する手法は最も基本的なものであり、各種環境試料から炭素を回収するのによく使われる。大気中の二酸化炭素はモレキュラーシープに吸着捕集することも可能である。一酸化炭素や炭化水素は高温の触媒を通して二酸化炭素に変換する。陸水や海水中の炭酸イオンや炭酸水素イオン

は酸を加え窒素ガスを通じて追い出して回収する (Nydal, 1980)。水中の溶存有機物濃度は極めて低いので、放射能測定に必要な量の炭素を集めることは通常困難であり AMS で測定する (Bauer, 1992)。生体試料及び土壤試料は燃焼して炭素を二酸化炭素に変換する。

(1) 放射能測定法

回収した二酸化炭素を吸収剤に固定して LSC で測定をする方法とベンゼンあるいはメタノールに変換して測定する方法がある (調査研究、1993)。詳細は 1992 年報告書を参照。二酸化炭素はアミン系の試薬に吸収される。反応は化学量論的であるから、増加重量から固定された二酸化炭素量を算出できる。二酸化炭素吸収剤はトルエンベースシンチレータと混和しないのでメタノールを加えて放射能測定試料を調製する。市販の二酸化炭素吸収剤とそのシンチレータを利用することも可能である。Momoshima ら (1993) は市販の二酸化炭素吸収剤とそのシンチレータの利用を検討し、その手法を原子力発電所周辺のモニタリングに適応した (百島ら、1996)。Woo ら (1997a, 1997b) は原子力発電所周辺の ^{14}C 環境モニタリングを目的として、市販の二酸化炭素吸収剤を用いる手法の検討を行った。地下水 100 リットルを酸性にしガスを循環させて無機形の ^{14}C をアルカリ溶液に吸収させている。生物試料は燃焼法で、スタックからの放出気体はアルカリ溶液に通した後、500°C の Pd/A1 触媒を通し炭化水素形の ^{14}C を酸化してアルカリ溶液に回収している。アルカリ溶液に吸収させるときの同位体効果を調べたところ、約 1.2% の誤差しか与えないことを報告している。

ベンゼン合成法は ^{14}C 年代測定に広く利用されている。市販のベンゼン合成装置もあり、二酸化炭素吸収法より測定精度は高いが簡便さでは劣る。ベンゼンは一分子中に 6 個の炭素原子を含み測定に供する炭素量が高く、ベンゼン自身がシンチレータ溶媒になる利点を持っている。ベンゼンを合成するには多くのステップを踏む必要がある。メタノールは液体シンチレーション測定では弱いクエンチャであるが、その合成はベンゼンほど複雑ではない。Shibata ら (1997) は福井の水田に埋没していたスギの ^{14}C 濃度をメタノール合成及び液体シンチレーションカウンターで測定し、INTCAL と比較することで実際の成長年代を決定している。

炭酸塩として回収した ^{14}C をゲルとして放射能測定する方法が報告されている (Wakabayashi ら、1997)。環境中の ^{14}C を CaCO_3 として N-lauroyl-L-glutamic-a, g-

dibutylamide でゲルを形成させ液体シンチレーションカウンターで測定している。100mL、20mL、7mL のバイアルで 30g、6g、2.1g までの CaCO₃ を保持可能で、最適条件での測定限界は 100mL のバイアルでは 2000 分の測定時間で 0.3dpm/g-C であり、20mL のバイアルでは 4000 分の測定時間で 0.5dpm/g-C であった。

(2) 加速器質量分析法

装置は高価で大型である。環境試料の前処理は放射能測定のために行なわれる前処理法と途中までは同じである。AMS では最終的に試料中の炭素を純粋な炭素に変換した後、高純度の銀粉と混ぜ、圧縮して炭素ターゲットとする。二酸化炭素から元素状炭素への還元は 950°C に加熱した金属マグネシウムで行なう。吉川ら(1987)は金属マグネシウム中の不純物炭素含有量など前処理過程における現代炭素混入を詳細に調べている。Oda ら(1997)は、AMS による鉄製品の年代測定のために鉄中の炭素を回収する方法を検討している。鉄は CuCl₂ に溶解させ、炭素はコロイドとして凝集沈殿させる。沈殿した金属銅はろ過後、酸に溶解させて取り除く。炭素は二酸化炭素に変換して精製した後、還元してグラファイトとして AMS で分析する。本手法により AMS 測定に必要な炭素 1mg を環境中の炭素の汚染なしに回収している。名古屋大学年代測定資料研究センターでは、AMS による測定結果を年報として報告している。

参考文献

- Bauer, J. E. et al. (1992) Nature, 357, 667.
- Momoshima, N. et al. (1993) J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 173, 323.
- Nydal, R. et al. (1980) Radiocarbon, 22, 626.
- Oda, H. et al. (1997) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry, p. 194.
- Shibata, S. et al. (1997) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry, p. 83.
- Wakabayashi, G. et al. (1997) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry,

p. 107.

Woo, H. J. et al. (1997a) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium
on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry, p. 81.

Woo, H. J. et al. (1997b) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium
on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry, p. 186.

百島則幸ら (1995) 保健物理 30, 121.

吉川英樹ら (1987) BUNSEKI KAGAKU, 36, 755.

長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究、原子力安全技術センター、東京、
(1993)

4.2.2 ニッケル-63

^{63}Ni は半減期 100 年で最大エネルギー 67keV の β 壊変を行う。 γ 線は放出しないので、放射化学分析して β 線を測定する。一般環境中の ^{63}Ni は大気圏内核実験によるフォールアウトであり、 $^{62}\text{Ni}(\text{n}, \gamma)^{63}\text{Ni}$ で生成した。 ^{63}Ni は原子力発電所で中性子放射化で生成している。Ni は鋼鉄中に十数%含まれているため、原子炉の構成材中に ^{63}Ni が蓄積され、原子炉が老朽化して解体廃棄されるときに問題となる。 ^{63}Ni の生成は加速器施設でも問題となる。近藤ら(1993)は、高エネルギー物理学研究所の 12GeV 陽子シンクロトロンの付帯施設である EP2 ビームラインの SUS ボルトおよび Q マグネットの銅パイプの ^{63}Ni を報告している。銅からは $^{63}\text{Cu}(\text{n}, \text{p})^{63}\text{Ni}$ で生成している。加速器施設などの放射性廃棄物は数年冷却されるが、冷却後の残留放射能の大部分は ^{63}Ni と ^{55}Fe が占める。

(1) ニッケル-63 の放射化学分析

環境中の ^{63}Ni の分析の報告は少ない。Ni はいくつかの有機試薬と特異的に反応するので ^{63}Ni の分離にもこの反応が利用されている。分離精製後、放射能は液体シンチレーションカウンター、低バックグランドガスカウンターあるいはシリコン半導体検出器で測定される。Beasle (1986) は、1,2-シクロヘプタンジオノジオキシムで Ni を沈殿として分離している。Koide ら(1986)も 1,2-シクロヘプタンジオノジオキシムを用いている。一方、Holm ら(1992)はジメチルグリオキシム (DMG) を使用している。他の放射性核種との分離を確実にするため、溶媒抽出、イオン交換などを組み合わせている。調査研究(II)(1994)に詳細は記載されている。

(2) ニッケル-63 の放射能測定

液体シンチレーションカウンターによる ^{63}Ni の放射能測定ではカラーエンチングと安定 Ni 量に注意をはらう必要がある。小島ら(1985)は Ni 量と計数効率の関係を調べ、220mg の Ni 量で FOM が最大となるとしている。ガスカウンターによる測定では安定 Ni による計数効率の低下が起こる。Beasley(1986)は、10mg の Ni キャリアーの使用で低バックグランドのプロポーショナルカウンターの計数効率は 3.5-3.9% と報告している。

参考文献

- Beasley, T. M. (1986) J. Environ. Radioactivity, 4, 1.
- Holm, E. et al. (1992) Appl. Radiat. Isot., 43, 371.
- Koide, M. and Goldberg, E. D. (1985) J. Environ. Radioactivity, 2, 261.
- Kojima, S. and Furukawa, M. (1985) J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 95, 323.
- 近藤健次郎ら(1993)第37回放射化学討論会講演予稿集、p.302。
- 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(II)、原子力安全技術センター、
東京、(1994)

4.2.3 テクネチウム-99

^{99}Tc は ^{235}U 及び ^{239}Pu の核分裂で生成する半減期 2.14×10^5 年の長寿命放射性核種で、核分裂収率は約 6 % と高く ^{90}Sr や ^{137}Cs と同程度である。 ^{99}Tc は低エネルギーの β 線を放出して壊変するが γ 線は放出しない。そのため放射化学分析が必要である。また、収率トレーサとして利用できる安定同位体が存在しないため分析が難しい。

^{99}Tc は 1950-1960 年代に行われた大気圈内核実験のフォールアウトとして一般環境中に広く分布し、原子力発電所の運転に伴い核燃料棒中に生成している。原子力発電所からの放出はほとんどないとされているが、核燃料再処理の際に一部の ^{99}Tc は環境へ放出されている。このためヨーロッパにあるシェラフィールドなどの大型の核燃料再処理施設周辺の ^{99}Tc レベルは上昇している。 ^{99}Tc の半減期は長いので、核廃棄物の地層処分では長期保管中に起こるであろう移行挙動をあらかじめ評価し、環境へ重大な影響を与えないように配慮されなければならない核種である。これまで様々な環境試料について分析法が報告してきた。

実際に環境レベルを測定することを考えると、 ^{99}Tc の分析法は次の二つに限定される。

- ① 放射能測定法：放射化学分析を行った後、 β 線を測定する。
- ② ICP-MS 法：分離精製を行った後、ICP-MS で測定する。

その他、放射化分析法、グラファイト原子吸光法 (GFAAS)、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES)、吸光光度法などがあるが、何れも一般環境レベルの ^{99}Tc 測定には感度が不足している。また、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) と同様な質量分析法に表面電離型質量分析法 (TIMS) があるが、測定の簡便さでは ICP-MS 法が断然有利である。以下、上に掲げた二つの分析法について収率トレーサの問題も含めながら概説する。なお、放射能測定法の詳細は調査研究(1993)の報告書を、ICP-MS 法の詳細は調査研究(III)(1995)の報告書を参照されたい。

(1) 放射能測定法

γ 線や α 線測定の場合と異なり β 線のエネルギー弁別は困難であるため、 ^{99}Tc を β 線測定で定量する場合、放射化学分析で不純物をあらかじめ分離することが必要である。 ^{99}Tc の測定を妨害すると考えられる放射性核種の安定同位体を試料に添加して分離操作を行う。例えば、放射性の ^{106}Ru の除染係数を高めるために安定 Ru を加えて分

離操作を行う。放射能測定法は最終段階の放射能の純度が問題となるため、放射化学分析法は様々な化学的手法を組み合わせて妨害核種の除去を行っている。

これまで用いられている分離法には次のようなものがある。(i)共沈法 (Matsuoka 1990、Kenna 1964、Golchert 1969、Boyd 1956) 銅の硫化物に ^{99}Tc を共沈させる。硫化物はアンモニア水と過酸化水素の混合溶液あるいは濃硝酸で分解できる。TPAC (tetraphenylarosonium) で過テクネチウム酸を沈殿させる。(ii)水酸化鉄スキャベシジング (Kaye 1982、Foti 1972、Koide 1985、Matsuoka 1990、Calmet 1987) 過テクネチウム酸は水酸化鉄に共沈しないので水酸化鉄に共沈する元素から分離することができる。(iii)陰イオン交換法 (Kaye 1982、Foti 1972、Koide 1985、Chen 1988、Matsuoka 1990、Kenna 1964、Riley 1982、Chu 1984、Boyd 1956、Calmet 1987、Otsuji 1987) 過テクネチウム酸は陰イオン交換樹脂 (例えば Dowex 1×8) に強く吸着される。溶離は濃い硝酸や過塩素酸を用いる。(iv)溶媒抽出法 : MEK (メチルエチルケトン) (Matsuoka 1990、Kenna 1964、Riley 1982、Hirano 1989)、5%TIOA／キシレン (tri-isooctylamine/xylene) (Chen 1988、Chen 1989、Golchert 1969)、シクロヘキサノン (cyclohexanone) (Kaye 1982、Foti 1972、Koide 1985)、TBP (tributyl phosphate) (Holm 1984、Otsuji 1987)などを用いている。最終的には、 ^{99}Tc は金属板に電着して β 線測定を行う (Kaye 1982、Holm 1984、Chen 1988、Matsuoka 1990、Riley 1982、Golchert 1969)

これまで ^{99}Tc 測定に用いられた放射能測定器には、GMカウンター (Kaye 1982、Holm 1984、Matsuoka 1990、Golchert 1969)、プロポーショナルカウンター (Ehrhardt 1978)、液体シンチレーショカウンター (Koide 1985、Otsuji 1987)、シリコン検出器 (Holm 1984) などがある。

放射能測定法における収率トレーサには様々なものが用いられてきた。(i) $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Holm 1984、Chen 1988、Otsuji 1987) 半減期 6 時間で ^{99}Tc に壊変し、 γ 線を放出する。医療用に広く使用されているので入手は比較的容易であるが、半減期が短いため分析時間が制限を受ける。壊変して生じる ^{99}Tc の寄与はほとんどない。(ii) $^{95\text{m}}\text{Tc}$ 、 $^{97\text{m}}\text{Tc}$ (Foti 1972、Calmet 1987) 低濃度の ^{99}Tc 測定には影響するので実質的には使用できない。(iii)Re (Matsuoka 1990、Kenna 1964、Attrep 1971、Ehrhardt 1978) レニウムはテクネチウムと化学的挙動が良く似ているが、厳密に言えばテクネチウムとは異なる元素であることが欠点である。(iv)トレーサーを使用しない (Koide 1985、

Riley 1982、Golchert 1969、Hirano 1989、Calmet 1987) その分析法についてあらかじめ適當なトレーサーを用いて決定した収率を用いる。実際的には分析毎に回収率は変動することが問題である。結論として放射能測定法には最適な収率トレーサがないと言える。

(2) ICP-MS 法

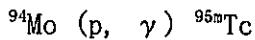
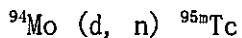
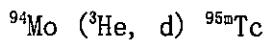
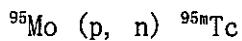
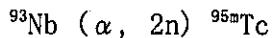
ICP-MS による長半減期放射性核種の分析の利点は(1)低い検出限界と(2)測定時間の短縮にある。同重体を分離して測定できない現状の ICP-MS を利用する限りはルテニウムの安定同位体 ^{99}Ru (12.7%)が問題となる。従って、 ^{99}Tc を ICP-MS で分析する場合、ルテニウムの分離を行い測定試料への混入をできるだけ低く押さえなければならない。ICP-MS による ^{99}Tc 分析法に関するこれまでの論文もルテニウムの化学分離に多くの努力を払っている。論文は再処理施設周辺の比較的高い ^{99}Tc レベルを対象にしたものと、核実験のフォールアウトレベルを対象にしたものがある。

核燃料再処理施設周辺のモニタリングを目的とした分析法が、Ihsanullah と East(1991a, 1991b) 及び Nicholson ら(1993)によって報告されている。Ihsanullah と East は、 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NaOCl}$ 系で加熱後、 CCl_4 による溶媒抽出、 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$ 系でのサイクロヘキサノンによる溶媒抽出、 H_2SO_4 系からの $\text{TiO}-\text{キシレン}$ による溶媒抽出を組み合わせたルテニウム除去のステップを提案している。一方、Nicholson らは TBP と MEK による溶媒抽出を行っている。

ICP-MS による一般環境の ^{99}Tc 分析は日本の研究者によって行われている。Morita ら(1993)は、 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$ 系からの TBP-キシレン溶媒抽出、陰イオン交換、 K_2CO_3 系からのシクロヘキサノンによる溶媒抽出によるルテニウム分離を提案した。土壤について ICP-MS 法と放射能測定法を比較し、両方法の結果は良く一致した。Kim ら(1992)と Morita ら(1991)は灰化した土壤試料から酸抽出、陰イオン交換、 K_2CO_3 系からのシクロヘキサノンによる溶媒抽出を行い ICP-MS を行った。ICP-MS 法と LSC 法を比較し一致した結果を得ている。Tagami と Uchida(1993)は高温加熱法を採用し、あらかじめ 500 度で 1 時間処理した土壤試料を引き続き酸素気流中で 950 度で 3 時間加熱しテクネチウムを Tc_2O_7 として昇華させ、アルカリ溶液に回収している。そしてサイクロヘキサノンによる溶媒抽出で精製後、ICP-MS 測定を行っている。Momoshima ら(1993)は一般海水中の ^{99}Tc 分析法を提案している。海水中の TcO_4^- を $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ で還元し水酸化鉄

に共沈して回収している。MEK 溶媒抽出、陰イオン交換、陽イオン交換で精製して ICP-MS を行っている。

放射能測定法では最適な収率トレーサがなかったが、ICP-MS 法では ^{95m}Tc を収率トレーサとして用いることができる。 ^{95m}Tc は γ 線スペクトルで定量し、 ^{99}Tc は質量分析で分析する。従って、使用する ^{95m}Tc は ^{99}Tc を含んでいないことが条件となる。 ^{95m}Tc は Nb あるいは Mo をターゲットした以下の核反応で作ることができる。



Mo を用いる核反応では ^{99}Tc が生成するので、Nb を用いる反応により作る。百島と柴田(1996)は厚さ 0.1mm の金属 Nb を 4 枚重ね、40MeV の α 粒子を東京大学原子核研究所の SF サイクロトロンで照射して製造した。 ^{95m}Tc の分離精製は上述の海水中の ^{99}Tc 分析法と同じ手法を採用している。Sekine ら(1997)は東北大学の AVF サイクロトロンで 40MeV の α 粒子を Nb に照射し ^{95m}Tc を作っている。精製は昇華法を用いている。照射した金属 Nb を酸素気流中で 1100°C に加熱し、テクネチウムは酸化物として昇華させ Nb と分離している。 $^{93}\text{Nb} (\alpha, 2n) ^{95m}\text{Tc}$ の核反応では ^{99}Tc は生成しないので ^{99}Tc の汚染のない ^{95m}Tc を得ることができる。 ^{95m}Tc の半減期は 61 日であるため長期間保存はできないが、 ^{99}Tc 分析には ICP-MS と ^{95m}Tc の組合せが最適であり、今後、広く採用されていくことは間違いないであろう。

参考文献

- Attrep, M. et al. (1971) Environ. Sci. Tech., 5, 344.
Boyd, G. E. and Q. V. Larson. (1956) J. Phys. Chem., 60, 707.
Calmet, D. et al. (1987) J. Environ. Radioactivity, 5, 57.

- Chen, Q. J. et al. (1988) RISO-M-2739.
- Chen, Q. J. et al. (1989) J. Radioanal. Nucle. Chem. Art., 131, 171.
- Chu, N. Y. and J. Feldstein. (1984) Talanta, 31, 809.
- Ehrhardt, K. H. and J. M. Attrep. (1978) Environ. Sci. Tech., 12, 55.
- Foti, S. et al. (1972) Anal. Chim. Acta., 60, 269.
- Golchert, N. W. and J. Sedlet. (1969) Anal. Chem., 41, 669.
- Hirano, S. et al. (1989) Radioisotopes, 38, 186.
- Holm, E. et al. (1984) Nucl. Instru. Meth., 223, 204.
- Ihsanullah, and B. W. East (1991a) Appl. Plasma Source Mass Spectrom., 48.
- Ihsanullah, and B. W. East (1991b) Appl. Plasma Source Mass Spectrom., 59.
- Kaye, J. H. et al. (1982) Anal. Chem., 54, 1158.
- Kenna, B. T. and P. K. Kuroda. (1964) J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 493.
- Kim, C.-K. et al. (1992) J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 156, 201.
- Koide, M. and E. D. Goldberg. (1985) J. Environ. Radioactivity, 2, 261.
- Matsuoka, N. et al. (1990) J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 140, 57.
- Momoshima, N. et al. (1993) Radiochim. Acta, 63, 73.
- Morita, S. et al. (1991) Appl. Radiat. Isot., 42, 531.
- Morita, S. et al. (1993) Radiochim. Acta, 63, 63.
- Nicholson, S. et al. (1993) Sci. Total Environ., 130-131, 275.
- Otsuji, M. et al. (1987) Radioisotopes 36, 473.
- Riley, J. P. and S. A. Siddiqui. (1982) Anal. Chim. Acta, 139, 167.
- Sekine, T. et al. (1997) Abstracts of the Joint Symposium-Asia-Pacific Symposium on RadioChemistry '97 and The 41st Symposium on RadioChemistry, p. 148.
- Tagami, K. and S. Uchida (1993) Radiochim. Acta, 63, 5.
- 百島則幸、柴田誠一 (1996) Radioisotopes, 45, 511.
- 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究、原子力安全技術センター、東京、
(1993)
- 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(III)、原子力安全技術センター、
東京、(1995)

4.2.4 超ウラン元素

Measurements of Long-lived Artificial Radionuclides in the Environment: Transuranium Elements

(1) Abstract

Inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS has been successfully applied to the measurement of several long-lived radionuclides such as ^{99}Tc , ^{232}Th , ^{238}U , ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{240}Pu at the pg level. A review of our up-to-date results of these measurements is presented in this paper, with emphasis on the measurements of low level ^{237}Np in paddy field soil of Japan, ^{99}Tc and ^{237}Np in the intertidal coastal sediment from the Irish Sea, UK and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios in soil at the Semipalatinsk nuclear test site in the former USSR.

(2) Introduction

The transuranium elements, which are known as the general name of the elements heavier than the atomic number of 92, uranium, were first discovered about five decades ago when they were artificially synthesized by the nuclear reactions.¹⁾

It is since 1945 that man has been in direst relationship to the significant quantities of such transuranium elements, although plutonium was discovered in 1942 to exist in very small quantities in mineral pitchblende.²⁾ Due to a tremendous number of atmospheric nuclear weapons tests carried out until the end of 1962, artificial transuranium elements such as ^{237}Np , $^{238}, 239, 240, 241\text{Pu}$ and ^{241}Am have been distributed worldwide and measurable amounts of them can be found in the present environment in a global scale.³⁾ Furthermore, with increasing development of nuclear industries such as nuclear reactors and nuclear fuel reprocessing plants, the possibility of the accidental release or leakage of these elements into the environment has been progressively increasing. The Irish Sea has been receiving radioactive effluents including transuranium elements from nuclear fuel reprocessing plant at Sellafield in Cumbria, UK.⁴⁾ The accident at the Chernobly reactor site in April 1986 caused a widespread

distribution of a variety of radionuclides. It was reported that the release of $^{239},^{240}\text{Pu}$ from the damaged reactor was about 6×10^{13} Bq, with most of the deposition occurring in close vicinity of the accident.⁵⁾

Thus, it is more and more required to deepen our understanding of biological, physicochemical and geochemical nature of transuranium elements in the environment, especially from the viewpoints of effects on human health from radiation. In the studies on the environmental low level transuranium elements, it is indispensable to develop more reliable and accurate method for determining these radionuclides in the environmental samples. In this paper, a review of our works is presented on ① the advantage of low level measurements of ^{99}Tc and transuranium elements by using high resolution ICP-MS and ② its application to the environmental samples.

(3) Measurements of long-lived transuranium elements

As shown in Table 4-3(表 4-3), most of the transuranium nuclides are alpha-ray emitters with relatively long half-lives. For the determination of low-level transuranium elements present in the environmental samples, various methods such as alpha-ray spectrometry, neutron activation analysis and mass spectrometry have been employed. In all these cases, transuranium elements must be separated and purified radiochemically from the bulk of sample. Alpha-ray spectrometry, used worldwide, is a powerful analytical tool for the identification and assay of alpha-ray emitting nuclides in all kinds of samples, although problems especially considered are the preparation of thin counting source, the separation from interfering alpha-ray emitters and the long counting time. Neutron activation analysis (for ^{237}Np analysis) possesses advantages over an alpha-ray spectrometry in that a lower degree of radiochemical purity is acceptable and the gamma-ray spectrometry is much less demanding than in the alpha-ray spectrometry for the preparation and measurement of thin counting sources. The method is some tedious in terms of using reactor. Mass spectrometry such as TIMS (thermal ionization mass spectrometry) has the

advantage of being the most sensitive among these methods. Mass spectrometer is, however, very expensive and the measurement must be performed by a skillful analyst. Furthermore, a radionuclide of interest must be radiochemically separated with higher purity.

In practical works with radionuclides, activity (A) defined as $A = \lambda N$ (λ : decay constant, N: number of atoms) has been usually measured by gamma-ray spectrometer, beta-ray counting method and alpha-ray spectrometer. The relationship between the number of atoms and the corresponding activity for a nuclide of interest is shown in Fig. 4-6(図 4-6). The shaded lines in the figure are approximate detection limits for the measurements of the number of atoms and the corresponding activity, respectively. For the measurement of low level long-lived radionuclides, measurement of the number of atoms by a mass spectrometer is superior to the activity measurement as seen in Fig. 4-6(図 4-6). This is especially case for the nuclides having more than 10,000 years of half-life, although measurement time is closely associated with the detection limit for atom or activity measurement.

Recently, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been developed as a new analytical technique for the determination of trace metals. It has been applied to the determination of trace level stable elements in wider variety of samples and measurement of their isotopic ratios.⁶⁾ The advantages of the ICP-MS techniques include a simultaneous multi-elements analysis with a lower detection limit, higher precision, accuracy and rapid and simple measurement. Although the ICP-MS is not so sensitive as the mass spectrometry such as TIMS, the measurement of low level long lived radionuclides in the environmental samples by ICP-MS doesn't demand higher purity of chemical separation for sample preparation than that by TIMS.

(4) High resolution ICP-MS (HR ICP-MS)

Two types of ICP-MS are now widespread : one is the conventional version of ICP-MS using a quadrupole mass separator and the other is a high resolution ICP-MS

with double-focusing magnetic sector mass spectrometer (HR ICP-MS). The latter instrument allows the separation and resolution of polyatomic ions and analytions at the same nominal mass. We have examined an application of HR ICP-MS (VG Elemental, Winsford, Cheshire, UK), which is installed in National Institute of Agro-Environmental Science, Tsukuba (see Fig. 4-7(図 4-7)). Details of the system are described elsewhere.⁶⁾ By using this machine, long-lived artificial radionuclides ⁹⁹Tc, ²³⁷Np, ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu have been successfully determined together with naturally occurring long-lived radionuclides ²³²Th and ²³⁸U.⁷⁻¹⁶⁾

In Fig. 4-8(図 4-8), an example of calibration curve is shown for the determination of Pu isotopes.¹⁴⁾ Excellent linearity was found for the Pu isotopes examined in the concentration ranges from 0.028 to 0.437 pg/g-soln. for ²⁴²Pu, 0.426 to 6.74 pg/g-soln. for ²⁴⁰Pu and 1.74 to 27.5 pg/g-soln. for ²³⁹Pu. The sensitivities were quite similar within a range in mass 239 to 242. A level of as low as 0.028 pg/g-soln. for ²⁴²Pu was detectable. One ng of ²⁴²Pu is equivalent to 2.5×10^{12} atoms and its corresponding activity is 8.7 dpm. In this case, 20 ml of Pu standard solution (0.028 pg/g-soln. for ²⁴²Pu) was used. Therefore, total amount of ²⁴²Pu becomes 0.6 pg (1.5×10^9 atoms) and its activity corresponds to 0.0052 dpm. If this amount was determined by alpha-ray spectrometry, assuming 80% of chemical yield and 30% of counting efficiency for measurement, its activity becomes as little as 1.8 counts per day. As for ²³⁷Np, a level of 0.01 pg/g-soln. was detectable.⁹⁾ By assuming the same condition as Pu, this activity corresponds to about 0.1 counts per day. The detection limit of 0.25 pg (0.16 mBq) per sample was also found for ⁹⁹Tc.¹¹⁾ Thus, because of its extremely low detection limit (typically from 0.1 to 0.01 pg/g-soln.), HR ICP-MS is very well suited for the measurement of low level long-lived radionuclides in the environmental samples.

(5) Application to environmental sample

The above described method has been applied to studies on the spatial and temporal features and behaviors of ⁹⁹Tc, ²³⁷Np and ^{239, 240}Pu in the environment.

Here, the topics of applications are focused on the global fallout ^{237}Np deposition in paddy field of Japan, behaviors of ^{237}Np and ^{99}Tc in the Irish Sea, UK, and the atom ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in soil from the former Soviet Union's Semipalatinsk nuclear test site.

(i) Global fallout ^{237}Np in paddy field of Japan

Substantial amounts (1.5 - 2 ton) of ^{237}Np ($T_{1/2}=2.14 \times 10^6$ y, α), along with other transuranium elements, have been released to the environment mainly by atmospheric nuclear weapons tests. ^{237}Np is produced directly by $^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U}$ (β^-) and also by radioactive decay of its parent ^{241}Am and grandparent ^{241}Pu . With the increase of nuclear power generation, this nuclide has become one of the most important alpha-ray emitting nuclides from the viewpoints of radioactive waste disposal problem. The measurement of global fallout ^{237}Np in soil samples (12-20 cm in depth) from paddy field collected periodically between 1959 and 1989 (Fig. 4-9(図 4-9)) was carried out by HR ICP-MS following chemical separation, in order to clarify the temporal feature of ^{237}Np deposition together with the behavior of ^{237}Np in the soils of the past 30 years.⁹⁾ The levels of $^{239},^{240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs were also determined by alpha-ray spectrometry and non-destructive gamma-ray spectrometry, respectively. As shown in Fig. 4-10(図 4-10), ^{237}Np was detected for all of the soil samples (40 g of soil sample was used for analysis). The integrated ^{237}Np deposits ranged from 81 to 239 mBq/km² in Akita, 89 to 499 mBq/km² in Niigata and 112 to 437 mBq/km² in Ishikawa. The $^{237}\text{Np}/^{239},^{240}\text{Pu}$ activity ratios ranged from 1.5×10^{-3} to 4.0×10^{-3} . The behavior of ^{237}Np , $^{239},^{240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs in paddy soil of the past 30 years after maximum fallout deposition was investigated from a comparison between the accumulated deposits obtained here and the cumulative deposits. A simple compartment model (Fig. 4-11(図 4-11)) was used to evaluate the apparent residence time of these nuclides. The results of the calculation are shown in Fig. 4-12(図 4-12). The preferential loss of ^{237}Np in paddy soil within the depth studied may be explained by the greater mobility of this nuclide.

(ii) Transuranium elements and ^{99}Tc in sediments of the Irish Sea, UK

The Irish Sea has received controlled discharges of effluents from the Sellafield (Windscale) nuclear fuel reprocessing plant in Cumbria, UK, over the last four decades. Therefore, the Irish Sea has offered a favored location for studying environmental behavior of various radionuclides discharged. Enhanced levels of transuranium elements such as $^{238,239,240,241}\text{Pu}$, ^{241}Am and $^{242,244}\text{Cm}$ have been reported in a variety of environmental media. However, data on ^{237}Np and ^{99}Tc were sparse. The quantities of radionuclides discharged annually from Sellafield decreased by two orders of magnitude from the 1970's to 1990.

We have started systematic measurements of ^{99}Tc and ^{237}Np together with ^{137}Cs , Pu isotopes, ^{241}Am and $^{242,244}\text{Cm}$ to give the full feature of long-lived radionuclides (mainly transuranium elements) in intertidal coastal and estuarine sediments in the Irish Sea. For this purpose, surface and core sediment samples were collected at many stations in the Irish Sea as shown in Fig. 4-13(図 4-13): surface (top 1 cm) in 1988 at 24 sites, core sediment samples (25–30 cm in depth) in 1988 and 1990 at the Esk Estuary situated about 10 km south of Sellafield and core sediment samples (50–100 cm) in 1994 at 9 sites. The measurements of ^{99}Tc ($T_{1/2}=2.1\times 10^5$ y, β^-) and lower levels of ^{237}Np in the sediments were performed by HR ICP-MS following chemical separation using $^{95\text{m}}\text{Tc}$ and ^{239}Np as chemical yield tracers for each element.

As an example of the results, inventories of ^{99}Tc obtained from the core sediments at 9 sites are shown in Fig. 4-14(図 4-14). Depth profiles of the concentrations of ^{99}Tc and ^{237}Np in the core sample at the Esk Estuary are also given in Fig. 4-15(図 4-15) together with those of ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am . Furthermore, for the core samples at 9 sites, inventory activity ratios relative to $^{239,240}\text{Pu}$ are plotted in Fig. 4-16(図 4-16) as a function of shore-line distance from the Sellafield fuel reprocessing plant.¹³⁾ As seen from Fig. 4-16(図 4-16), the inventory activity ratios of $^{99}\text{Tc}/^{239,240}\text{Pu}$ and $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}$ increase steeply with the increase of distance from the plant. The $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ ratios have a slightly increasing trend. From these findings, ^{99}Tc was predicted to be more

mobile than other nuclides as follows: $^{239,240}\text{Pu} \approx ^{241}\text{Am} < ^{237}\text{Np} < ^{137}\text{Cs} < ^{99}\text{Tc}$.¹³⁾

(iii) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio in soil at the Semipalatinsk nuclear test site
Between 1949 and 1989, the former USSR conducted 88 atmospheric, 30 surface (5 nuclear units failed to trigger) and 346 underground nuclear tests at the proving ground near Semipalatinsk City, located in the northeastern part of Kazakhstan (Fig. 4-17 図 4-17)). These experiments varied in type and size, and resulted in the local and global dispersion of radioactive materials. The lack of openness regarding the results of environmental radioactive contamination and levels of radiation dose being exposed to the general population in the areas has gradually caused many problems which are complex and unresolved, most of which had been related to the effects on human health from radiation of the nuclear explosion.

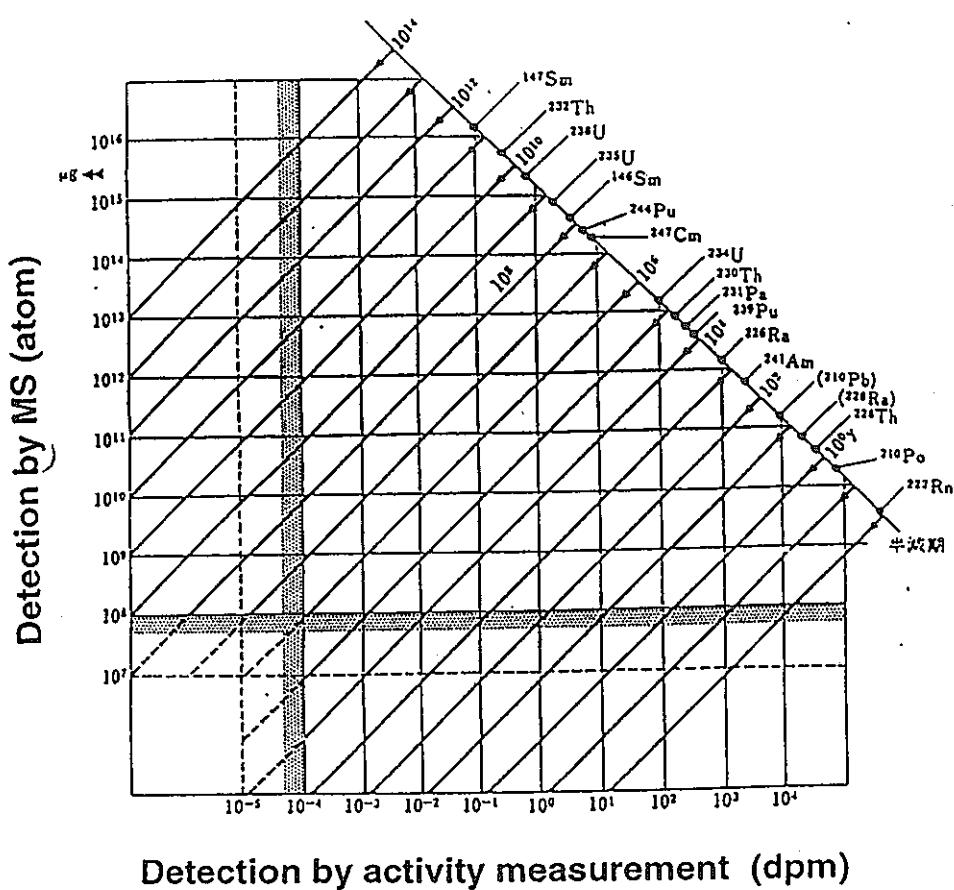
To serve an aid to resolve such problems, we have started from 1994 to investigate the present situation of radioecology in and around the Semipalatinsk nuclear test site, as a co-operative research with the National Nuclear Center of the Kazakhstan.¹⁴⁻¹⁶⁾ Soil samples were collected in 1995 at approximately 30 sites along roads connecting Kurchatov City (research complex for the test), ground zero for the first USSR nuclear test, Balapan (atomic lake), Mt. Degelen (underground nuclear test site) and Sarzhal settlement (Fig. 4-17(図 4-17)). These sampling stations are inside the territory of the nuclear test site, except for the Sarzhal settlement. Our methods involve the determination of long-lived radionuclides ^{137}Cs , ^{238}Pu and $^{239,240}\text{Pu}$ levels (α -ray spectrometry) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios (HR ICP-MS) in the soil.¹⁶⁾ The determination of Pu isotopes was performed for one surface samples (0-10 cm in depth) at each site where the highest concentration (as Bq/kg) for ^{137}Cs was observed. The results are listed in Table 4-4(表 4-4) together with the $^{239}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ and $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratios and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios. Among these results, it is particularly interesting to discuss the atomic ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ to elucidate the origin of Pu found in this area. The isotopic composition of Pu varies depending on its

origin. Of the characteristics for Pu isotopic composition, the ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ gives strong evidence of the contamination with Pu on non-global fallout origin. As seen in the last column of Table 4-4(表 4-4), all the soil samples measured have very low $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios of 0.025-0.072. These values are significantly lower than 0.18 commonly accepted for global fallout Pu. As a results, although ^{137}Cs was within typical environmental levels except for an area near ground zero for the first USSR nuclear test, $^{239,240}\text{Pu}$ was found to be at elevated levels contaminated with weapons-grade Pu in all area we visited.

References

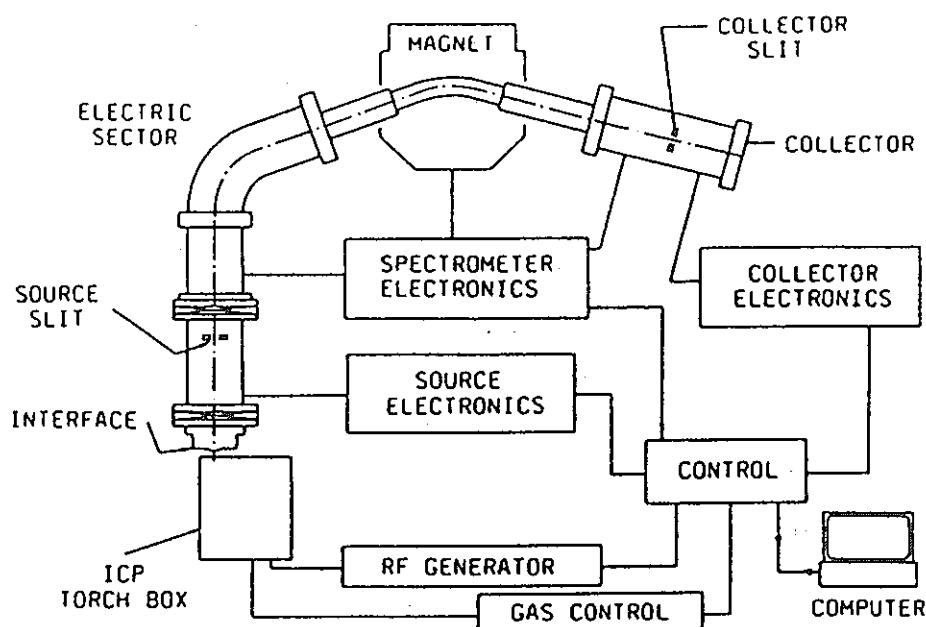
- 1) G. T. Seaborg, in: The Transuranium Elements, Addison-Wesley Pub. Co., ING (1958).
- 2) G. T. Seaborg, M. L. Perman, J. Am. Chem. Soc., 70, 1571 (1948).
- 3) For example, in: Transuranic Elements in the Environment (W. C. Hanson, Ed.), USDOE Technical Information Center, Oak Ridge, Tenn., (1980).
- 4) G. J. Hunt, Aquatic Environmental Monitoring Reports, MAFF, Lowestoft (1980-1989).
- 5) International Atomic Energy Agency, Summary Report on the Post-accident Review on the Chernobyl Accident, Safety Series No. 75-INSAG-1, IAEA, Vienna (1986).
- 6) A. Tsumura, S. Yamazaki, in: Application of Plasma Source Mass Spectrometry(G. Holland & A. N. Eaton, Eds.), Royal Society of Chemistry, cambridge (1991).
- 7) C. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamazaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. At. Spectrom., 6, 205 (1991).
- 8) Y. Igarashi, K. Shiraishi, Y. Takaku, K. Masuda, R. Seki, M. Yamamoto, Anal. Sci., 8, 475 (1992).
- 9) Y. Yamamoto, H. Kofuji, A. Tsumura, S. Yamazaki, K. Yuita, M. Komamura, K.

- Komura, K. Ueno, Radiochim. Acta, 64, 217 (1994).
- 10) J. Kuwabara, M. Yamamoto, H. Nagai, K. Komura, K. Ueno, D. J. Assinder, J. Radioanal. Nucl. Chem., 197, 369 (1995).
- 11) M. Yamamoto, Syarbaini, K. Kofuji, A. Tsumura, K. Komura, K. Ueno, D. J. Assinder, J. Radioanal. Nucl. Chem., 197, 185 (1995).
- 12) J. Kuwabara, Master thesis of Kanazawa University, 1993. (in Japanese).
- 13) S. Oikawa, Master Thesis of Kanazawa University, 1997.
- 14) M. Yamamoto, A. Tsumura, Y. Katayama, T. Tsukatani, Radiochim. Acta, 72, 209 (1996).
- 15) M. Yamamoto, T. Tsukatani, Y. Katayama, Health phys., 71, 142 (1996).
- 16) M. Yamamoto, A. Tsumura, T. Tsukatani, Radiochim. Acta, in press (1998).



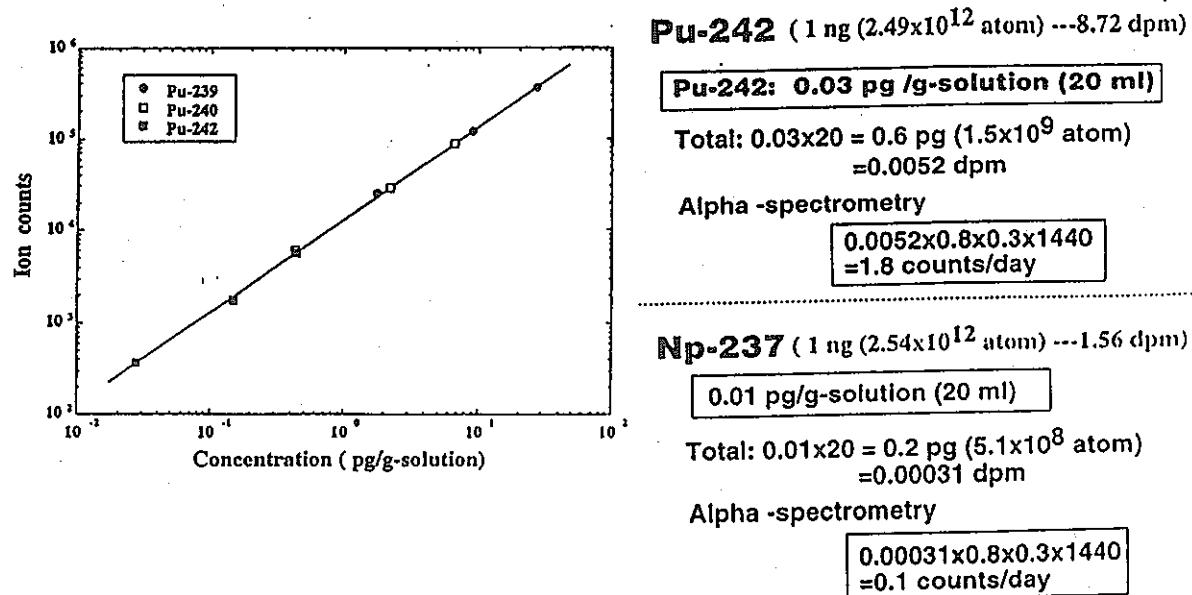
Relationship between number of atom and activity of radionuclide
with different half-life

図 4-6 放射能測定と MS による測定（原子数測定）との検出限界値の比較



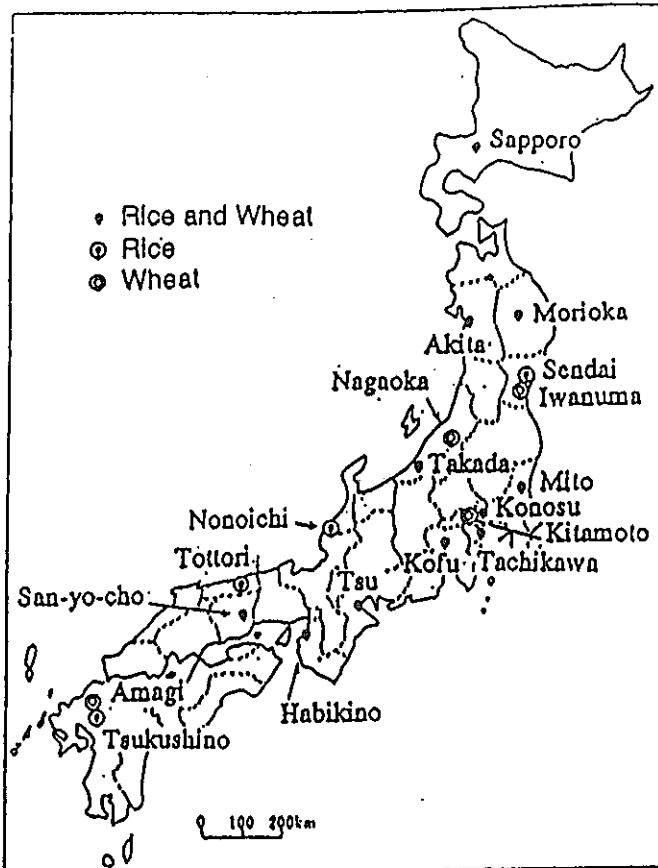
Schematic diagram of the VG Plasma Trace ICP-MS arrangement.

図 4-7 ICP-MS 装置 (VG Plasma Trace) の概要



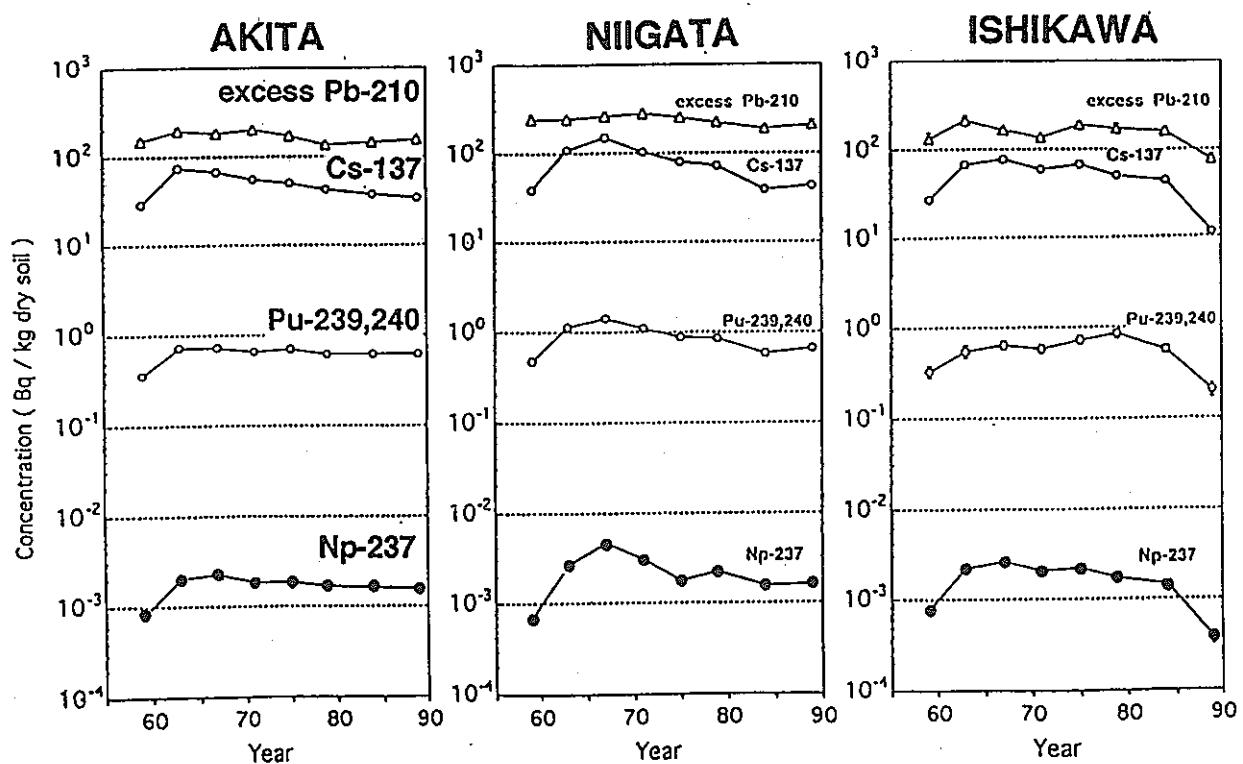
Calibration curve for Pu isotopes obtained by HR ICP-MS and calculation of apparent detection limits for the determination of Pu-242 and Np-237.

図 4-8 HR ICP-MS の Pu 検量線と ^{242}Pu と ^{237}Np の検出限界値



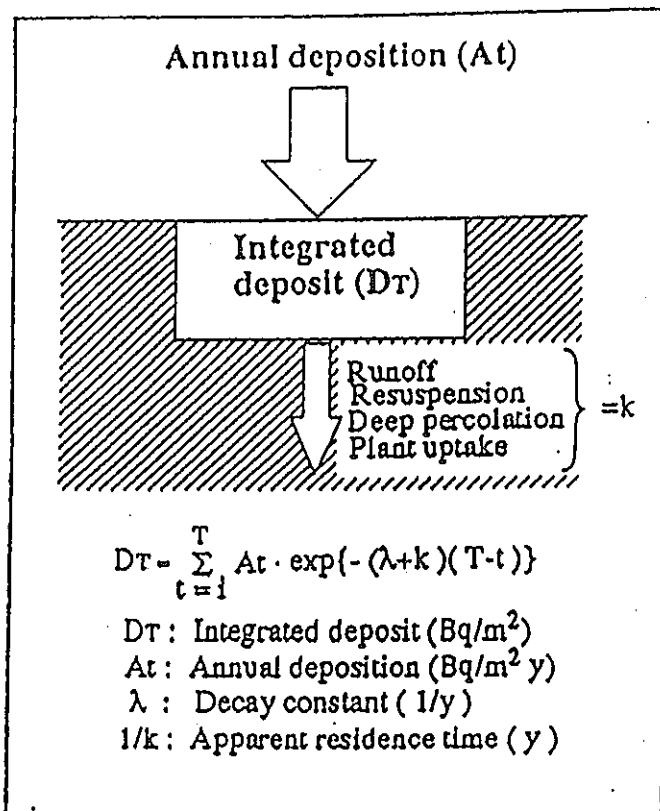
Sampling locations of paddy surface soils (Nonoichi, Nagaoka and Akita in the figure correspond to Ishikawa, Niigata and Akita, respectively).

図 4-9 水田土の採取地点



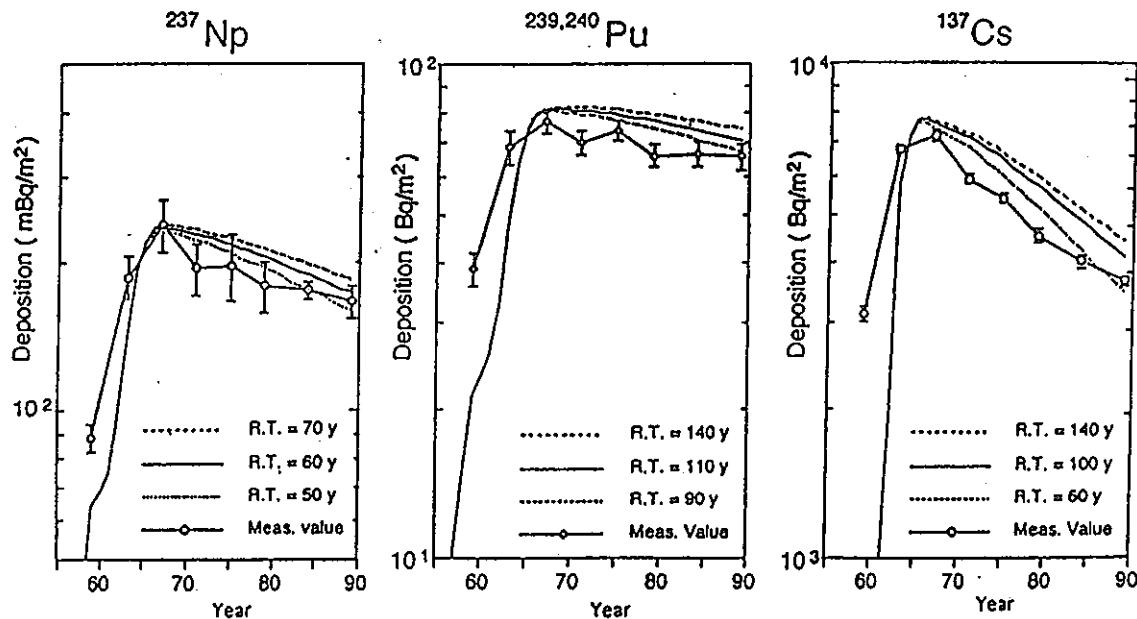
Time variations of Pu-239,240, Np-237, Cs-137 and excess Pb-210 concentrations in the paddy surface soils from Akita, Niigata and Ishikawa.

図 4-10 秋田、新潟、石川の水田土中の $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 、 ^{137}Cs と過剰 ^{210}Pb の経年変化



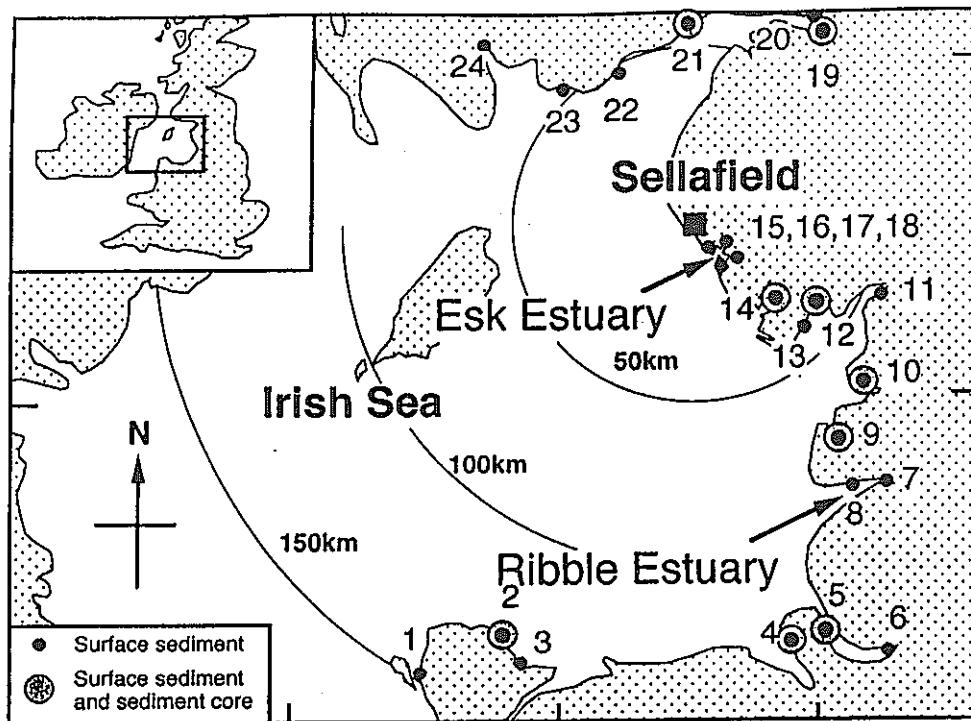
Simple compartment model for estimating the apparent residence times of radionuclides in the paddy surface soil within the depth studied

図 4-11 水田土中の放射性核種の深度に関する見かけ滞留時間を見積もるためのコンパートメントモデル



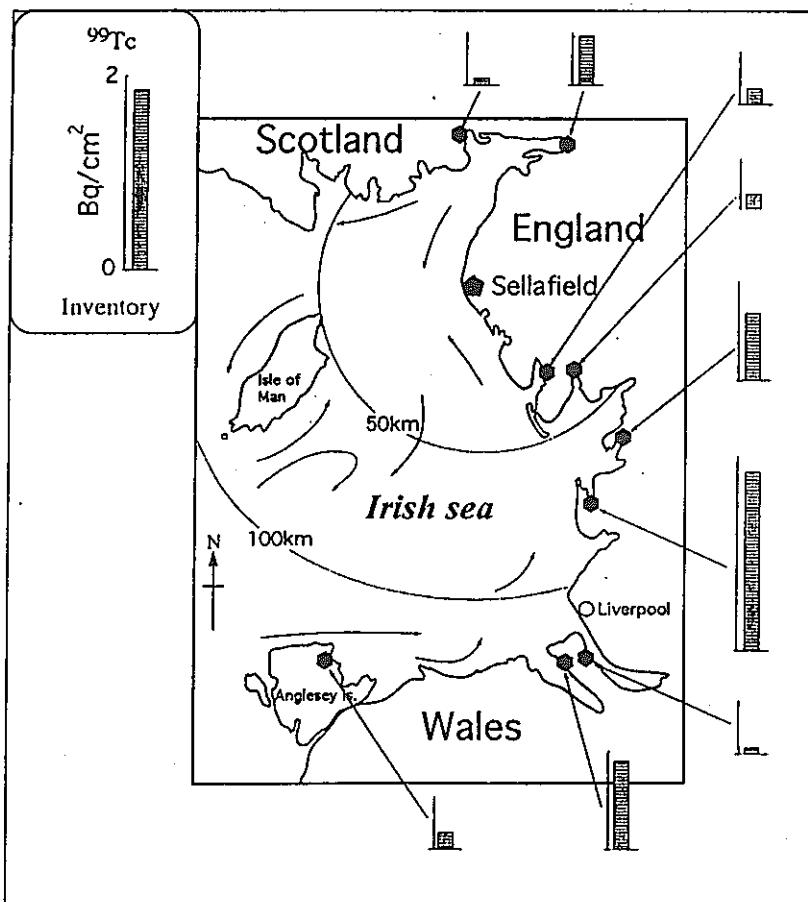
Calculated apparent residence times of Np-237 , Pu-239,240 and Cs-137 in paddy surface soils up to the depth of 13 cm from Akita.

図 4-12 深さ 13cmまでの秋田の水田表土における $\text{^{237}Np}$ 、 $\text{^{239,240}Pu}$ と $\text{^{137}Cs}$ の見かけ滞留時間の算値



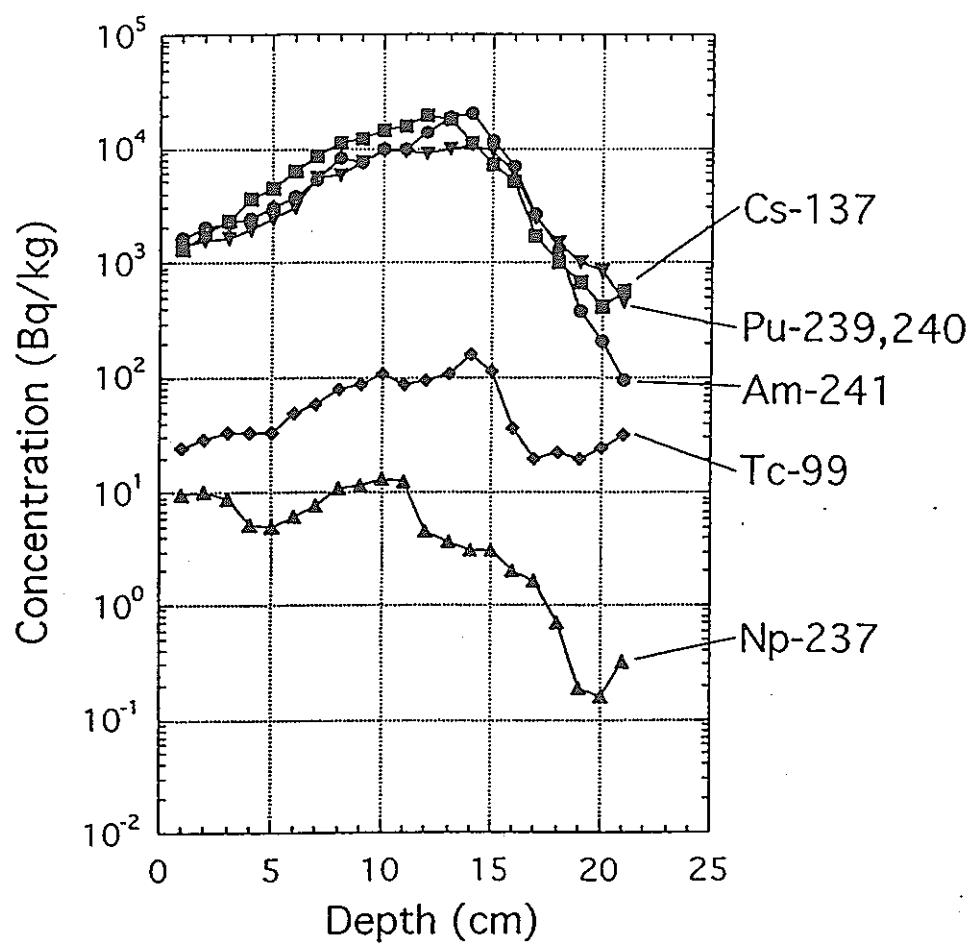
Location map of the northern Irish Sea, with sites of intertidal surface and core sediment samples

図 4-13 北アイリッシュ海における潮間帯表土と海底土コア試料の採取地点



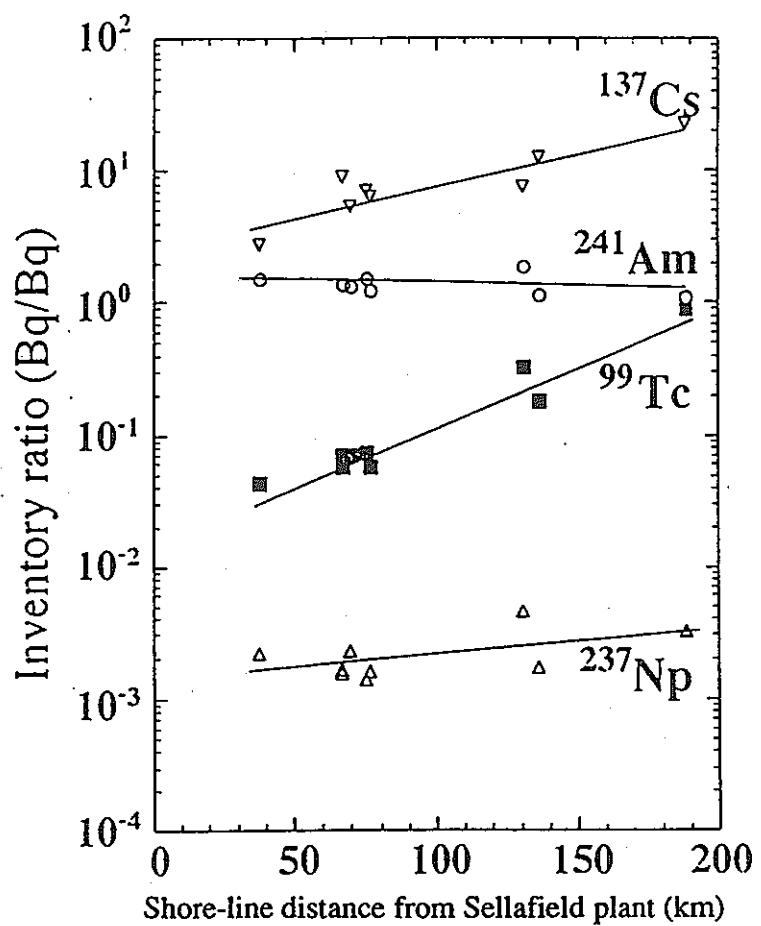
Inventory of ^{99}Tc measured using long core sediment samples .

図 4-14 海底土コア試料測定による ^{99}Tc のインベントリー



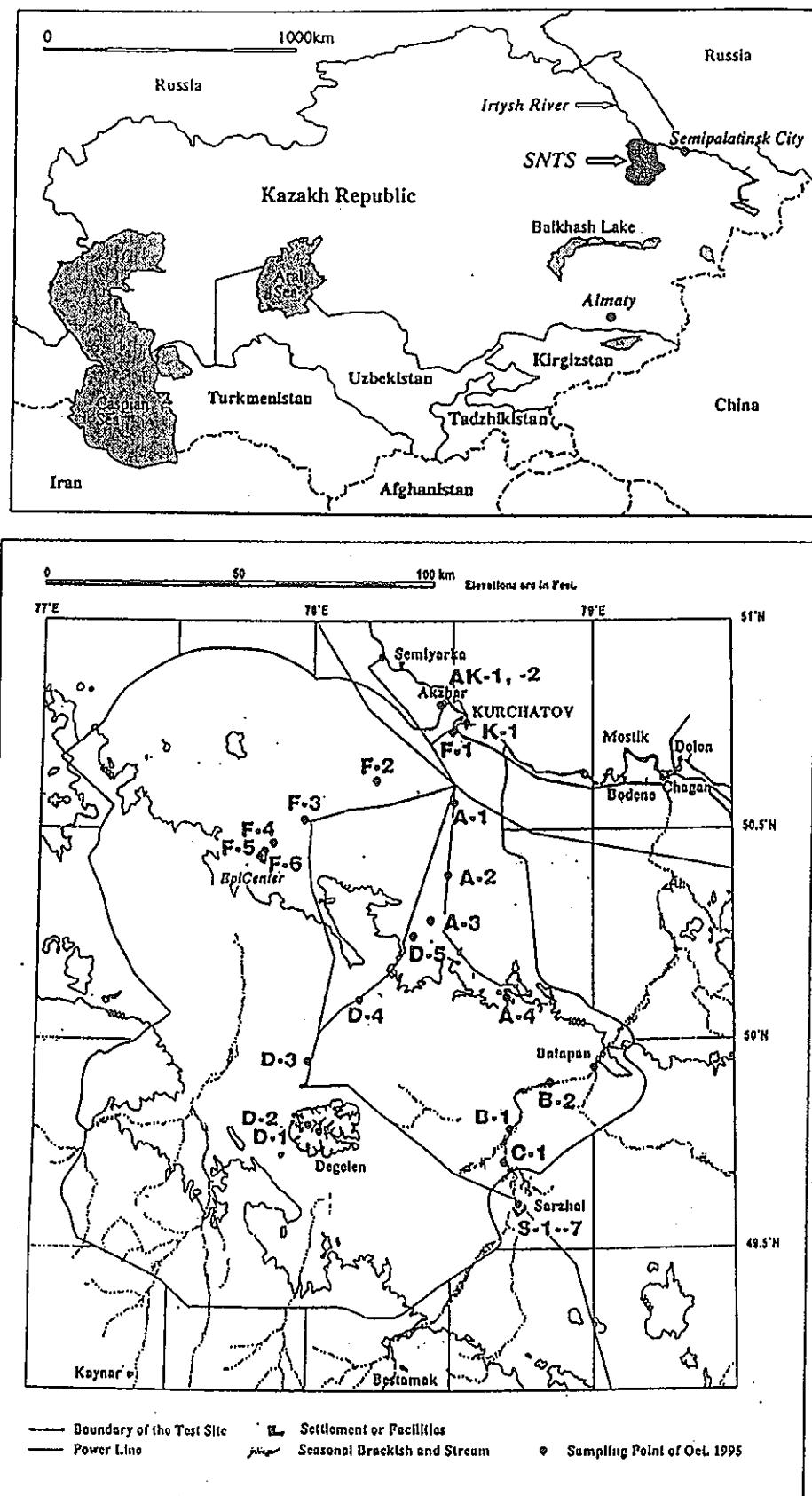
Depth profiles of the concentrations of long-lived radionuclides in the sediment core (Esk-C) collected from the Esk Estuary in Nov. 1990.

図 4-15 1990 年 11 月に Esk 河口で採取した海底土コア試料 (Esk-C) 中の長半減期核種濃度の深さプロフィール



Relationship between inventory ratio relative to
Pu-239,240 and shore-line distance from Sellafield plant.

図 4-16 $^{239,240}\text{Pu}$ との相対的インベントリーとセラフィールドプラントから海岸方向への
距離 (km) との関係



Location map of the former Soviet Union's Semipalatinsk nuclear test site, with sampling sites of soil samples.

図 4-17 Semipalatinsk 核実験場と土壤試料の採取地点

表 4-3 環境中の超ウラン元素

Transuranium elements 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	
$^{242}\text{Am}^\infty$	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).

表 4-4 表層土中の放射性核種($^{238}, ^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 、 ^{137}Cs)の放射能濃度、放射能比
および原子数比

Activities, activity ratios and atom ratios of selected nuclides in surface soil (0-10 cm)

Sample No.	Activity (Bq/kg dry)		Inventory (Bq/m ²)		Activity ratio		Atom ratio $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
	$^{239,240}\text{Pu}$	^{137}Cs	$^{239,240}\text{Pu}$	^{137}Cs	$^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	$^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$	
F5-1 ^a	826 ± 21 ^b	226 ± 2 ^b	7.75×10^4	2.12×10^4	3.65 ± 0.10 ^b	0.024 ± 0.002 ^b	0.031 ± 0.002 ^c
F4-2	465 ± 17	102 ± 1	4.13×10^3	9.08×10^3	4.55 ± 0.17	0.023 ± 0.001	0.025 ± 0.002
F3-1	79.0 ± 1.8	29.2 ± 0.6	1.04×10^3	3.97×10^3	2.71 ± 0.08	0.027 ± 0.001	0.056 ± 0.004
F2-1	19.2 ± 0.6	23.6 ± 0.4	1.64×10^3	2.02×10^3	0.81 ± 0.03	0.023 ± 0.002	0.057 ± 0.004
F1-1	4.86 ± 0.18	25.3 ± 1.6	3.86×10^2	2.01×10^3	0.19 ± 0.01	0.025 ± 0.002	0.051 ± 0.006
A1-4	12.4 ± 0.7	17.0 ± 0.3	1.69×10^3	2.31×10^3	0.73 ± 0.04	0.013 ± 0.002	0.051 ± 0.004
A2-2	6.07 ± 0.20	10.4 ± 0.3	7.06×10^2	1.21×10^3	0.58 ± 0.03	0.012 ± 0.002	0.039 ± 0.005
A3-4	61.0 ± 2.2	47.5 ± 0.5	6.13×10^3	4.77×10^3	1.28 ± 0.05	0.012 ± 0.002	0.051 ± 0.004
A4-5	62.3 ± 2.1	43.7 ± 0.7	8.04×10^3	5.64×10^3	1.43 ± 0.05	0.014 ± 0.002	0.049 ± 0.004
D5-3	25.4 ± 0.6	53.6 ± 0.9	2.02×10^3	4.26×10^3	0.47 ± 0.01	0.023 ± 0.002	0.032 ± 0.004
D4-3	20.1 ± 0.7	78.2 ± 3.0	1.90×10^3	7.40×10^3	0.26 ± 0.01	0.030 ± 0.001	0.054 ± 0.007
D3-1	10.9 ± 0.3	31.3 ± 0.6	1.20×10^3	3.42×10^3	0.35 ± 0.01	0.016 ± 0.002	0.046 ± 0.005
D1-3	6.51 ± 0.22	85.3 ± 1.5	3.54×10^2	4.64×10^3	0.08 ± 0.01	0.037 ± 0.002	0.072 ± 0.009
B2-3	8.35 ± 0.22	34.1 ± 0.6	8.49×10^2	3.47×10^3	0.24 ± 0.01	0.025 ± 0.003	0.047 ± 0.005
B1-2	5.16 ± 0.20	24.5 ± 0.4	5.01×10^2	2.37×10^3	0.21 ± 0.01	0.016 ± 0.002	0.057 ± 0.004
S1-5	10.8 ± 0.4	52.1 ± 0.6	1.51×10^3	7.31×10^3	0.21 ± 0.01	0.005 ± 0.001	0.040 ± 0.005
S2-1	6.76 ± 0.37	53.0 ± 0.8	7.53×10^2	5.91×10^3	0.13 ± 0.01	0.009 ± 0.001	0.047 ± 0.006
S3-3	18.1 ± 0.7	70.7 ± 0.8	1.75×10^3	6.86×10^3	0.26 ± 0.01	0.013 ± 0.001	0.046 ± 0.004
S4-1	4.29 ± 0.20	28.6 ± 0.7	3.23×10^2	2.16×10^3	0.15 ± 0.01	0.008 ± 0.001	0.043 ± 0.008
S5-1	11.0 ± 0.4	36.5 ± 0.8	1.42×10^3	4.71×10^3	0.30 ± 0.01	0.007 ± 0.001	0.043 ± 0.009
S6-1	2.30 ± 0.09	22.9 ± 0.6	2.63×10^2	2.62×10^3	0.10 ± 0.01	0.011 ± 0.001	0.043 ± 0.005
S7-3	6.46 ± 0.22	29.3 ± 0.5	7.39×10^2	3.35×10^3	0.22 ± 0.01	0.011 ± 0.001	0.044 ± 0.007

^a Sample number of one surface sample (0-10 cm depth) at each site which showed the highest concentration (as Bq/kg) of ^{137}Cs .

^b One sigma standard deviation from counting statistics

^c One standard deviation of replicate measurements (n=6) in the final solution taken from one sample.

4.2.5 天然壊変系列元素

光子（ γ 線）／電子（ β 線）-排除アルファ液体シンチレーション(PERALS)スペクトロメトリーを用いた飲料水中のウラン定量の迅速操作の開発
(Development of a rapid procedure for the measurement of uranium in drinking water by PERALS spectrometry)
J. M. Duffey, F. I. Case, R. L. Metzger, B. J. Jessop, G. K. Schweitzer:
J. Radioanal. Nucl. Chem., 221, 115-122 (1997).

(1) 要旨

DTPA 溶液からの HDEHP (ビス-2-エチル-ヘキシル-リン酸) を含む抽出シンチレータへの選択的かつ定量的抽出と PERALS (Photon/Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) アルファースペクトル測定を組み合わせて水の中のウラン量の測定に関する新たな方法が開発されている。この方法は飲料水中のウラン測定で使われている EPA や ASTM 標準試験法にうわまわって、迅速性、簡易性、それに同位体に関する情報含めた、幾つもの利点を有しているので、新たな ASTM 標準試験法として提案しているところである。試料調製に 1-4 時間が必要である。5 %以下の Am, Pu, Po, Ra, Th が現在の方法で抽出されることが分かった。典型的なバックグラウンドは 0.001 cpm 以下である。ここでの方法を EPA 標準法 908.0との比較とこの方法の 2 カ所の研究所間試験の結果も以下報告されている。

(2) 序論

水中のウランの定量は、多くの環境や水質のモニタリングプログラムにおいて、様々なリサーチプログラムにおける測定と同じくらい重要な測定である。現在の環境保護機関 (EPA) の放射化学的方法による水の中のウランに対する標準的な方法 (908.0) は、1L の水からウランを他の放射性核種と同様に予備濃縮するために、 Fe(OH)_3 の共沈法を利用している¹⁾。その方法ではウランを単離するために時間のかかる陰イオン交換分離を必要とし、ガスフロー比例計数することにより、トータルの α の放射能測定のみが与えられるにすぎない。何らのアルファ線のエネルギー分解もこの技術には含まれていないため、内部収率モニターの使用は出来ず、ウランの重量濃度を計算するために、同位体比を仮定する必要がある。

アメリカ物質 L 試験標準局 (ASTM) 制定の放射化学的方法による水中のウランに対する標準分析法(D 3972)は²⁾、EPA 法にとてもよく似ているが、分離されたウランは電着され、半導体- α スペクトロメトリーで計測される点が違っている。この場合、優れたエネルギー分解能が、ほとんどの関心のあるウラン同位体の正確な定量化と同じく、内部収率モニターの使用を可能にしている。しかしながら、電着そのものは、非常に時間を要し、そして、化学的収率が不規則になることがある。検出器の効率の変化と化学的収率を考慮にいれた全計数効率は高いときで 30%から 10%以下にまで変動する。

近年、アルファ-液体シンチレーションが、 α -粒子放射能の測定にとって魅力的な新たな代替法となることを多数の著者が立証してきた。この技術は、事実上 100% の α 線の計数効率と、計測時間の減少および高い再現性を示している。抽出シンチレータの技術と、波形弁別 (PSD) 装置を組み合わせたとき、この技術はまた、分離操作とサンプルの調整を組み合わせた操作、適度の α 線のエネルギー分解能 (4.78MeV の α 線に対して、 $<200\text{KeV}$)、そして低いバックグラウンド (一般に、 $3.8\sim5.3\text{ MeV}$ 領域に対して 0.01cpm 以下) を与えている³⁾。

硫酸 (H_2SO_4) と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を含んだ水試料から、ウランを選択的に抽出するために抽出剤としてトリオクチルアミン硫酸塩を含む抽出シンチレーターの使用と、それに引き続く、 γ 線/ β 線排除アルファ液体シンチレーション (PERALS) スペクトロメトリによる α -計測は、LOWRY と LEYBA 等によって提案、詳査された^{4,5)}。しかしながら、 100ppm 以上の硝酸イオン (NO_3^-)、または 1000ppm 以上の塩化物イオン (Cl^-) の存在が 3 級アミン硫酸塩によるウランの抽出を妨げる⁵⁾。これは、実際の場合では、硝酸 (HNO_3) や塩酸 (HCl) の何れかで保存しておいた水試料に対する直接的な抽出を非実用的なものにさせる。これらの妨害は、硫酸の存在下での完全な蒸発と、三酸化硫黄 (SO_3) の煙が出るまで加熱することで除くことができるが、この過程は時間がかかりウランの一定の回収率をもたらさない。加えて、私たちは試料中の様々な量のポロニウム (Po) が 3 級アミン硫酸塩抽出シンチレーターにより抽出されることを見出した。

HNO_3 や HCl からの妨害を軽減するため、我々は標準的な EPA と ASTM の処理法と同様に、 Fe(OH)_3 との共沈により、1L またはそれ以上の水からウランを予備濃縮する技術を発展させた。沈殿はその後分離され、 NO_3^- や Cl^- の大部分を除くために、薄い水

酸化アンモニウム (NH_4OH) 溶液で 2 回洗われる。洗われた沈殿は H_2SO_4 と Na_2SO_4 の溶液に溶かされ、ウランは 3 級アミン硫酸塩抽出シンチレーターで抽出される。この処理法はうまく働くことがわかった。しかし、最初の抽出段階が、ウランの抽出より先に Po を除去のために付け加えられると、大変扱いにくくなつた⁶⁾。

VENSO⁷⁾らは、抽出剤としてビス-2-エチル-ヘキシリ-リン酸 (HDEHP) を含んだ抽出シンチレーター 20mL で、pH1 の水 1L からの直接的な抽出による飲水中のウランの測定を報告している。PSD 回路を備えた Beckman LS 6000 システムでの計測は、100% 近い計数効率と、0.75cpm 程度の低いバックグラウンドの達成を可能にした。ウランの回収率はほぼ定量的であったが、これらの条件下での抽出は、ウランに対して選択性ではない。

ABUZEIDA 等⁸⁾は、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) を含む水溶液から、HDEHP を含む抽出シンチレーターでの選択性なウランの抽出方法を述べている。DTPA は、ウランの良好な抽出に比較して、ウランやトリウム壊変系列のウラン以外の放射性核種の抽出を抑制するためのマスク剤として働く。このことは、DTPA が単純な陽イオンに比べて、直線的なウラニルイオン ($\text{O}=\text{U}=0^{2+}$) とより弱い錯体を形成するため可能となるのだろうし、これは多分、酸化ウランの立体障害によるものであろう。この選択性的抽出技術は、ウラン、トリウム壊変系列のすべての核種を含む地質学試料中のウラン由来の α 放射能の正確な定量を、PSD を用いない液体シンチレーションカウンター使用により可能とした。ウランの抽出は、pH1.5 から 3 の範囲において pH の値に依存しないことがわかった。幾らかのトリウムは、pH3 でのトリウムの抽出を最少量として、1 から 4 の pH の範囲で抽出されるとわかった。しかしながら、トリウムの抽出率はその論文では数値化されてなかった。

我々は、PERAL スペクトロメトリーを用いることにより飲料水中のウラン α 放射能の測定に関して、迅速で、簡単で、信頼性があり、正確な方法に発展させるため、この技術を開拓してきた。定量的なウランの抽出のため、一方で他のアルファ放射体の抽出を最少量とするのに最適な条件を求めるための付加的な研究が行なわれた。ここでの α 放射体は、アメリシウム-241 (^{241}Am)、プルトニウム-238 (^{238}Pu)、ポロニウム-210 (^{210}Po)、ラジウム-226 (^{226}Ra)、そしてトリウム-230 (^{230}Th) をさす。ウランの回収率は通常定量的で、全体の検出効率はおよそ 67% で (1.5mL の抽出シンチレーターのうち、計数されたのは 1.0mL である。)、もし 1.5mL 以下の抽出シンチレーターを

使うならそれはもっと高い値になる。すべてのサンプルの調製にかかった時間は最初のサンプルの体積に依存し、1~4時間であった。

提案された操作法は次のようなものである；200mLの水をそれぞれ0.5mLの濃 HNO_3 と濃 HCl により酸性にし、時計皿でビーカーに蓋をする。溶液をホットプレート上で沸騰するまで加熱し、ラドン(Rn)を追い出し、そして存在する炭酸水素イオン(HCO_3^-)を分解するため、5~10分間穏やかに沸騰させる。加熱を弱め、体積が40~50mLになるまで蒸発させる。室温まで放冷し、DTPAの濃度がおよそ0.01Mになるように、0.10MDTPA溶液を5.0mL、または0.50MDTPAを1.0mL加える。6.0Mの水酸化ナトリウム(NaOH)溶液、または、鉄の存在が分かっているときは6.0Mの NH_4OH 溶液を添加して、連続的にかき混ぜつつpHを3.0に調節する。サンプルを125mL分液漏斗に移し、ビーカーを全部で5~10mLの蒸留水で2回すすぎ、その洗液を分液漏斗に加える。正確に体積(1.50または2.00mL)のわかっている抽出シンチレーターを分液漏斗に加え、手またはメカニカルシェイカーで3~5分間振り混ぜる。層を分離させるため、10~30分間静置し、水層(下層)を取り除き、1.00mLの有機層を10mm×75mmのホウケイ酸ガラス製の試験管に移す。9インチのパストールピペットをバブラーのようにして、サンプルをトルエン飽和のアルゴン(Ar)ガスで3分間スパージする。プラスチック栓で蓋をし、PERALSスペクトロメーターで計測する。

蒸発させることに代わる方法は、EPA法で行っているように、 Fe(OH)_3 での共沈により大量の水からウランを予備濃縮させることである。その沈殿は少量の濃 HNO_3 と濃 HCl に溶かすことができ、この操作は上記のように蒸発の次の段階へと続く。これらの二つの選択肢を概説する流れ図が図4-18に示してある。我々はまた、ウランは少なくとも200mL以上の水溶液から予備濃縮なしで抽出され得ることも証明してきた。

PERALSスペクトロメーターのエネルギー分解能を例示するために、図4-19に以下のものを示した。(a)天然ウランの典型的なPERALSの α エネルギースペクトル(b)天然のウランと ^{232}U の α エネルギースペクトル(c)およそ7:1の比で $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ を含んだ井戸水試料から抽出されたウランのエネルギースペクトルである。エネルギー分解能は、表面障壁型検出器から得られるそれよりも2~10倍低い。しかしながら、多くの環境への適用にとって、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の比が測定され得たときの精度は主に計数の統計によりきまる。PERALS法の定量的な化学的回収率と、PERALSスペクトロメーターの99%以上の計数効率が与えられることで、PERALSにより計数したとき、同じ時間内

で 2~5 倍以上の計数が得られる。したがって、低計数率の試料にとって $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の比率はちょうど表面障壁型半導体 α -スペクトロメトリで測定したのと同じ精度で、PERALS スペクトロリーによって測定できるだろう。

我々はまた、カルシウムイオン (Ca^{2+}) 濃度と、鉄イオン (Fe^{3+}) 濃度のウランや上述の幾つかの α 放射体の抽出に与える影響を、3種の錯形成陰イオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、リン酸二水素イオン (H_2PO_4^-)、そしてシュウ酸水素イオン (HC_2O_4^-)、のウランの抽出に及ぼす効果と同様研究した。ウランの定量的な抽出はまた、人工的な海水と、1.0~1.5g の土壌試料を溶かしたと模擬した人工的な溶液から検証された。実際の飲料水試料に対する、ここでの方法と EPA の標準法 908.0 との比較の結果が与えられる。この方法の二つの実験室間での試験が行なわれ、この結果がこの論文に報告されている。

(3) 実験

(i) 装置

ORDELA Model 8100AB PERALS スペクトロメーターは、全ての α 放射能の測定に使用された。この装置は β - γ 線由来のパルスの 99.95% 以上を排除する能力があり、パルス波形弁別装置が正確に調節され、計測されるシンチレーターの体積が 1.00mL のとき、 α 線の計数効率は 99% である³⁾。Orion ゲル、セミミクロ、結合型 pH 電極を取り付けた Cole Parmer Model 05800-05 デジタル溶液分析器が全ての pH の測定に使用された。実験は 125mL のテフロン、またはポリプロピレンのナシ型の分液漏斗、50mL プラスチック製のコニカル遠心分離管、または 250mL のガラス製の分液漏斗で行なわれた。全てのサンプルは計測される前に、ETRAC 研究所、Oak Ridge、TN で製造されたスページングガス調節装置を使って、乾燥したトルエン飽和のアルゴンを用いて脱酸素した。

(ii) 試薬類

天然のウランの放射性トレーサーの保存溶液は、古い八酸化三ウラン (U_3O_8) のサンプルを硝酸中に溶かすことで調製された。 ^{241}Am 、 ^{210}Po 、 ^{238}Pu 、 ^{226}Ra 、 ^{230}Th のトレーサー溶液は同位体生成（アイソトープ L プロダクツ）研究所、Burbank、CA から入手した。それらは、実験用溶液を作るため更に希薄なそれぞれの同位体保存溶液を得るた

め、希硝酸または希塩酸で薄められた。計算された実験溶液の放射能は、それぞれの元素について定量的な抽出が与えられるとわかっている条件下での抽出と、PERAL スペクトロメーターでの α 線の計数により確認された。

これらの研究で使用された抽出シンチレーターは、沈殿／再結晶により精製された HDEHP 60g/L と、ナフタレン 180g/L と、2-(4-ビフェニル)-6-フェニル (PBBO) 4g/L をトルエン中に含んでいる。この抽出シンチレーターは ALPHAEX として、ETRAC ラボ会社から入手できる。

アスコルビン酸は 100% 純粋なビタミン C の結晶で、KAL からのものである。全ての他の使用された全ての試薬は特級試薬であった。

(iii) 試験溶液の調製

抽出への種々のパラメーター依存性研究のため、100.0～1000mL の溶液が、適量の酸、放射性核種、DTPA、試験する陽イオン、または陰イオンを含む蒸留水で準備された。その pH は適量の 6.0M の NaOH 溶液あるいは 5.0M の NH₄OH 溶液で調節された。適当な体積（水層の体積の依存性の研究の場合以外は 50.0mL）の溶液は、125mL の分液漏斗に移され、上記のように抽出と計測を行った。別の 50.0mL のそれぞれのサンプル分画は希望する条件下で調製され、上記のように抽出計測された。

(4) 結果と考察

(i) ウランとその他の α 放射体の抽出率に影響するパラメーター

(a) 平衡状態時間：

119±5pCi の天然ウランを含む、0.010MDTPA 溶液 50.0mL が 1.52mL の抽出シンチレーターで 15～360 秒間振り混ぜられた。それぞれの分析は少なくとも 3 回繰り返され、抽出後の pH はそれぞれとも 3.1±0.1 であった。平衡に達した後、2 層を分離するために、10.0 分間静置させておき、そして有機層 1.00mL が計測された。計測時間は 1800 秒で、2 σ の計数誤差がおよそ 3 % になるように測定した。抽出は 60～120 秒以内に完全に行なわれることがわかった。それでも以後の抽出は最低 3 分間行なった。この結果は、図 4-20 に示してある。

(b) pH 値：

0.010M の DTPA 溶液で、かつ 1.21 ± 0.05 ~ 2.61 ± 0.11 pCi/mL の放射能強度の範囲の天然のウランの溶液が pH の値が 1.0、2.0、3.0、4.0 または 5.0 になるよう調整された。それぞれ 50mL の溶液が、1.50mL の抽出シンチレーターで 3~5 分で平衡に達せられた。2 層は分離させるために 10~30 分間静置され、1.00mL の有機溶媒が計測された。ウランの抽出は、実験が行われたすべての pH の値において実験誤差の範囲内で定量的であった。しかしながら、pH の値が 4.0 や 5.0 のときの層の分離はほかの低い pH のときに比べ非常にゆっくりであった。平均回収率はそれぞれの pH の値で測定され、土平均の 2σ の全ての伝播した誤差が表 4-5 に示してある。

ABUZEIDA は以前に DTPA 溶液からのトリウムの抽出は、pH3.0 で最小になると報告しているので、この pH の値がウランの抽出を最大にし、他の α 放出体の抽出を最小にする最適の pH として選ばれた。これを実証するために、pH2.0、2.5、3.0、3.5 の 0.010M の DTPA 溶液から抽出された ^{230}Th の抽出率が測定された。実験は、ちょうど抽出されたウランの抽出率が測定されたときと同じように行なわれた。 ^{230}Th に加えて、 ^{210}Po の抽出効率が pH2.0、2.5、3.0 で、 ^{238}Pu が pH2.0 と 3.0 で行なわれた。最終的に、0.010M の DTPA 溶液から抽出された ^{241}Am の抽出率測定が pH2.5 と 3.0 で、また ^{226}Ra の抽出率測定が pH3.0 のみで行なわれた。その結果は、同様に表 4-5 に示してある。

有機層の体積が 1.50mL のとき、pH3.0 の 0.010M の DTPA 溶液 50mL から抽出される Am、Po、Pu、Ra そして Th の平均値は、0.5% 以下であった。pH3.5 における抽出された Th の抽出率は、高い pH の値における抽出されたいくつかの、または全部のこれらの元素の量はより少ないのであろうことを示している。しかし、層の分離の悪さがこの条件における抽出を非実用的なものとしている。

(c) DTPA の濃度 :

pH 3.0 の水層 50mL から抽出された Th、Am、U の抽出率が、DTPA を加えないものと、DTPA の濃度が 0.0010M、0.010M、0.10M の溶液について測定された。ウランの抽出はすべての DTPA の濃度について定量的であることがわかった。Am の抽出率については、DTPA を加えないものでおよそ 90% から、DTPA 濃度が 0.0010M で 0.1% まで減少していた。Th はより酸性の強い溶液 (pH0.5~2.0) から、HDEHP のトルエン溶液によって強く抽出されることが知られているので、DTPA を加えていない溶液からさえ、pH 3.0

において 10%以下しか抽出されないということは驚くべきことではない。このことは、多分、 Th^{4+} が pH 3.0 において加水分解され、従って単純な M^{4+} の陽イオンと同じように強くは抽出されなかつたのだろう。この結果は図 4-21 に示してある。

pH 3.0 で水溶液への DTPA の溶解度の限界があったため、本研究ではより高い DTPA 濃度のものについては調べなかつた。しかしながら、私たちは人工的な土壤試料からウランを抽出することを試みた後の研究では、ウランの著しい損失なしで、DTPA 濃度は 0.2M 以上まで増やした。

(d) 水層の体積 :

1.52mL あるいは 2.00mL の抽出シンチレーターへのウランの抽出率が水層の体積の関数として測定された。どの場合も水層の pH は 3.0 ± 0.1 で、DTPA 濃度は 0.010M であった。幾つかの場合において、水層のイオン強度は NaNO_3 溶液が 1.0M になるよう硝酸ナトリウム (NaNO_3) を加えることにより調節された。全ての場合において、ウランの回収率は実験誤差の範囲内で定量的であったが、しかし有機相に対する水層の割合が 100 以上のとき、3~5%の正の偏りが見られた。この結果を表 4-6 に示した。

(ii) 化学的妨害

(a) Ca^{2+} と Fe^{3+}

天然水中での最も一般的な 4 つの金属イオンは、 Ca^{2+} 、マグネシウム (Mg^{2+}) ナトリウム (Na^+)、そしてカリウム (K^+) で、通常その濃度はこの順に減少している¹⁰⁾。様々な α 放射体の抽出効率に対する Ca^{2+} 濃度の影響が調べられた。というのは、上記にあげた 4 つのイオンのなかで、 Ca^{2+} が典型的に最も広く分布しており、 Ca^{2+} が HDEHP のトルエン溶液へ最も強く抽出され、そして Ca^{2+} は DTPA によって最も強く錯形成をするからである。

Fe^{3+} 濃度の抽出効率への影響もまた調べられた。 Fe^{3+} は、飲料水中においては少ない成分であるが ($< 1.0\text{mg/L}$ または $2 \times 10^{-5}\text{M}$)、pH 2 以上で加水分解しやすい傾向を有しており、結果として他の陽イオンを強く吸着する性質があるので重要な妨害を示すからである。我々は大目に見る事が出来る Fe^{3+} 濃度を調べたかった。理由は、20~25mg/L の割合で水溶液試料に共通的に添加し、大容量の水から放射性核種を前濃縮するために水酸化物として沈殿させているからである。もしもこの Fe^{3+} 量が逆にウラ

ン抽出に影響せず DTPA のマスキング効果に影響しないのならば、この迅速で選択的なウランの抽出と、大容量の水溶液試料からのウランの前濃縮に対して広く一般的に使用されている水酸化鉄(III) $[Fe(OH)_3]$ 共沈手法を組み合わせることが可能となるであろう。

pH 3.0 の 0.010MDTPA 溶液 50ml からの U, Am, Th の抽出が Ca^{2+} の濃度の関数として調べられた。研究に使った Ca^{2+} の濃度は 10^{-2} から 10^0M (水溶液 50ml 当たり 20~2,000 mg) の範囲であり、1958 年に WHO で制定された制限値の 200 倍にも及んでおり、海水中で典型的に検出される量の 100 倍までにわたるものである。全ての濃度において、ウランの抽出は実験誤差の範囲内で定量的であった。一方、Am, Th の抽出率は 0.5% 以下であった。これらの結果は表 4-7 にまとめてある。

pH 3.0 における 0.010M の DTPA 溶液 50mL からのウランの抽出率が Fe^{3+} 濃度の関数として測定された。 Fe^{3+} 濃度は $3.6 \times 10^{-4}M$ ($Fe^{3+} 1.0mg$) ~ $1.1 \times 10^{-2}M$ ($Fe^{3+} 31mg$) の範囲で調べられた。加えて、75mL 中 250mg の Fe^{3+} を含んだ水試料 ($6.0 \times 10^{-2}M$) と $6.7 \times 10^{-2}M$ の DTPA 溶液からのウランの抽出率が測定され、これもまた定量的だということがわかった。

50mL 水溶液につき 0.50mL の濃 HNO_3 と濃 HCl で酸性にされ、適量のウランのトレーサー溶液と、1mL 中 25mg の Fe^{3+} を含んだ $FeCl_3$ 溶液の適量と、十分量の 0.50M の DTPA 溶液を最終的に DTPA の濃度が 0.010M になるような量で、試験溶液が調整された。どの場合でも DTPA を添加するとすぐに溶液は黄色に変化した。この色は pH が 3.0 に調節されることで強められ暗色化した。溶液 50mL につき 1.0mg 以上の Fe を含んだ試験溶液を調整するとき、ゼラチン状の $Fe(OH)_3$ の沈殿を避けるため、 $NaOH$ よりむしろ NH_4OH で pH を調整することが必要であった。

はじめ、 $Fe(III)$ を $Fe(II)$ に還元するため、抽出前に 0.2g のアスコルビン酸が水層に加えられた。しかしながら、溶液の脱色は観察されず、これは $Fe(III)$ があまりにも DTPA と強く錯形成しているため、 $Fe(II)$ に還元することができないためだと結論づけられた。結局は、アスコルビン酸の添加は特に必要ないと考えられ、この操作法から除かれた。

ウランの抽出は、調べられた全ての Fe^{3+} の濃度範囲において実験誤差の範囲内で定量的であった。しかしながら、 Fe^{3+} の濃度 ($0.11M$) が DTPA の濃度 ($0.10M$) を越えたとき、固体状のものが水層と有機層の境界面に集められ、計測のための有機層が

1.00mL 以下しか回収されなかつた。この結果は表 4-7 にまとめてある。

(b) SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HC_2O_4^- :

pH 3.0 における 0.010M の DTPA 溶液 50mL からのウランの抽出への、全硫酸塩濃度、全リン酸塩濃度、全シュウ酸塩濃度の影響が調べられた。この pH の値における各陰イオンの主な形は、それぞれ SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HC_2O_4^- である。妨害の程度は $\text{HC}_2\text{O}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{SO}_4^{2-}$ の順に減少していた。1.0M までの濃度における SO_4^{2-} の存在は、ウランの抽出効率に何らの検知できる減少をもたらさなかつた。この結果は図 4-22 に示してある。

(iii) EPA の標準法 908.0 との比較

西アリゾナ州からの実際の飲料水試料 7 種類と、EPA でのクロスチェック試料が全 α 放射能と全ウラン放射能について、EPA の標準法 908.0 とここで提案された PERALS 法の両方法で分析された。この結果は表 4-8 に示した。

この結果から、PERALS 法は EPA 法から得られた結果よりも良いか、またはそれに匹敵するような結果を与えていることは明らかである。例えば、95-464 と 95-465 の場合、PERALS-DTPA 法によって測定された全ウランの放射能は、標準的な EPA 法によって測定されたそれよりも可成り高くなっている。全ての試料が約 500mg/L 以上の全溶存物質を含んでいたが、95-464 と 95-465 の試料の場合は約 2000mg/L 以上の全溶存物質を含んでいた。METZGER によれば、そのような溶存物質が高レベルの試料について標準的な EPA 法を適用するとき、幾らかのウランは、陰イオン交換分離の段階の間にカラム通り抜けにより失われるかもしれないとのことである。EPA 法では内部トレーサーの使用が不可能なため、ウランの損失は明らかにできないだろう。我々の妨害物に対する研究から示された結果と、METZGER の観察との一致から、PERALS-DTPA 操作法は全溶存物質量が極めて高い試料により本質的に影響を受けないといえる。

(iv) 提案された ASTM の試験法の実験室間での試験結果比較

二つの研究室での、飲料水中のウランに対するこの方法の実験室間試験が、ASTM 標準試験法として認可を得る仕事として行なわれた。一つ目の研究室間の研究については、それは多重-单一-オペレーター試験と呼ばれ、10 箇所の研究室が、2M HCl 溶

液中にそれぞれ違った濃度のウランを含む 3 つの溶液を少量供給された。この分析は、それぞれの溶液 1.00mL をそれぞれの実験室の水道水で 1,000 L の体積になるように薄め、次に前述の飲料水試料に対する一般的な操作法を行うよう指示された。2 種の試料は可能な妨害核種として添加した α 放射体をもまた含んでいた。実験に参加した研究室は、それぞれの試料の分析プラス水道水プランクを 3 回分析するのに充分な量の DTPA と抽出シンチレーターが供給された。この実験室間での試験の結果は表 4-9 にまとめてある。

この試験の成功完了したのに引き続いて、ASTM から支援されたこの方法の継続 (Round-Robin) 試験が行われた。実験室が、濃縮試料の 10.00mL をそれぞれの水道水で 1,000L に薄めるよう、そしてそれぞれの試料に ^{232}U の内部トレーサーを加えることで化学収率をモニターするよう、指示されていたこと以外、この操作指示は多重-单一-オペレーター試験と本質的に同じであった。再度、3 種の異なった濃度の天然ウランと違った放射能レベルで添加した α 放射性核種含んでいた。これらの結果は表 4-10 に示されている。

(5) 結論

PERALS スペクトロメトリーによる飲料水中の全ウランの放射能と、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の放射能比の測定に対する新しい方法が発展させられ、幅広い様々な条件下で試験された。この方法は、化学分離と試料調整を、抽出剤として HDEHP 含んだ抽出シンチレーターを使用して、一段階にまとめている。ウランは pH 3 の DTPA 水溶液から選択的、定量的に抽出される。一方、Am、Po、Pu、Ra、Th はともに 0.5% 以下しか同時に抽出されない。これは、一段階の抽出操作でウランのこれらの元素からの汚染除去係数が 200 以上に達する結果をもたらしている。次いで、有機層の一部は 99% 以上の α の計数効率を有する PERALS スペクトロメーターで計測される。従って、総測定効率は 67% または、使用した全抽出シンチレーターに対する計測に用いた抽出シンチレーターの堆積比に依存して、67% 以上になる。

この方法は水中のウランに対する迅速かつ正確な測定として、現在承認されている方法よりも顕著な長所を提供するため、この方法は、飲料水中のウランのに対する ASTM の標準試験法として提案されている。これは最近相互協力的な継続 (round-robin) 研究を通過し、現在 ASTM により最後の承認のための審査が行われている。

参考文献

- 1) H. L. Krieger, E. L. Whittaker, Uranium in Drinking Water - Radiochemical Method, Method 908.0, Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water, EPA-600/4-80-032, 1980.
- 2) D 3972-90, Standard Test Method for Isotopic Uranium in Water by Radiochemistry, 1993 Annual Book of ASTM Standards Vol. 11.02, ASTM, Philadelphia, 1993.
- 3) W. J. McDowell, B. L. McDowell, Liquid Scintillation Alpha Spectrometry, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- 3) LOWRY ENGINEERING, INC., Optimization of Methods for Analyzing Radionuclides in Drinking Water, American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, 1992.
- 4) J. D. Leyba, H. S. Vollmar, R. A. Field, T. A. Devol, D. D. Brown, J. R. Cadieux, J. Radioanal. Nucl. Chem., 194(1995)337.
- 6) J. M. Duffey, E. Floyd, ETRAC laboratories, Inc., unpublished results.
- 7) E. A. Venso, H. M. Prichard, C. L. Dodson, Liquid Scintillation Spectrometry 1992, by J. E. Noakes, F. Schoenhofer, H. A. Polach (Eds.), Radiocarbon 1993, p. 425.
- 8) M. Abuzeida, B. H. Arebi, Y. A. Zolatarev, N. A. Komarov, J. Radioanal. Nucl. Chem., 116(1987) 285.
- 9) P. A. Overvoll, W. Lund, Anal. Chim. Acta, 143(1982)153.
- 10) J. Toelgyessy (Ed.) Chemistry and Biology of Water, Air and Soil: Environmental Aspects, Elsevier, New York, 1993.
- 11) Y. Marcus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Sovent Extraction of Metal Complexes, Johon Wiley & Sons, New York, 1969.
- 12) S. Kotrly, L. Suck, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry, Ellis Horwood Limited, England, 1985.

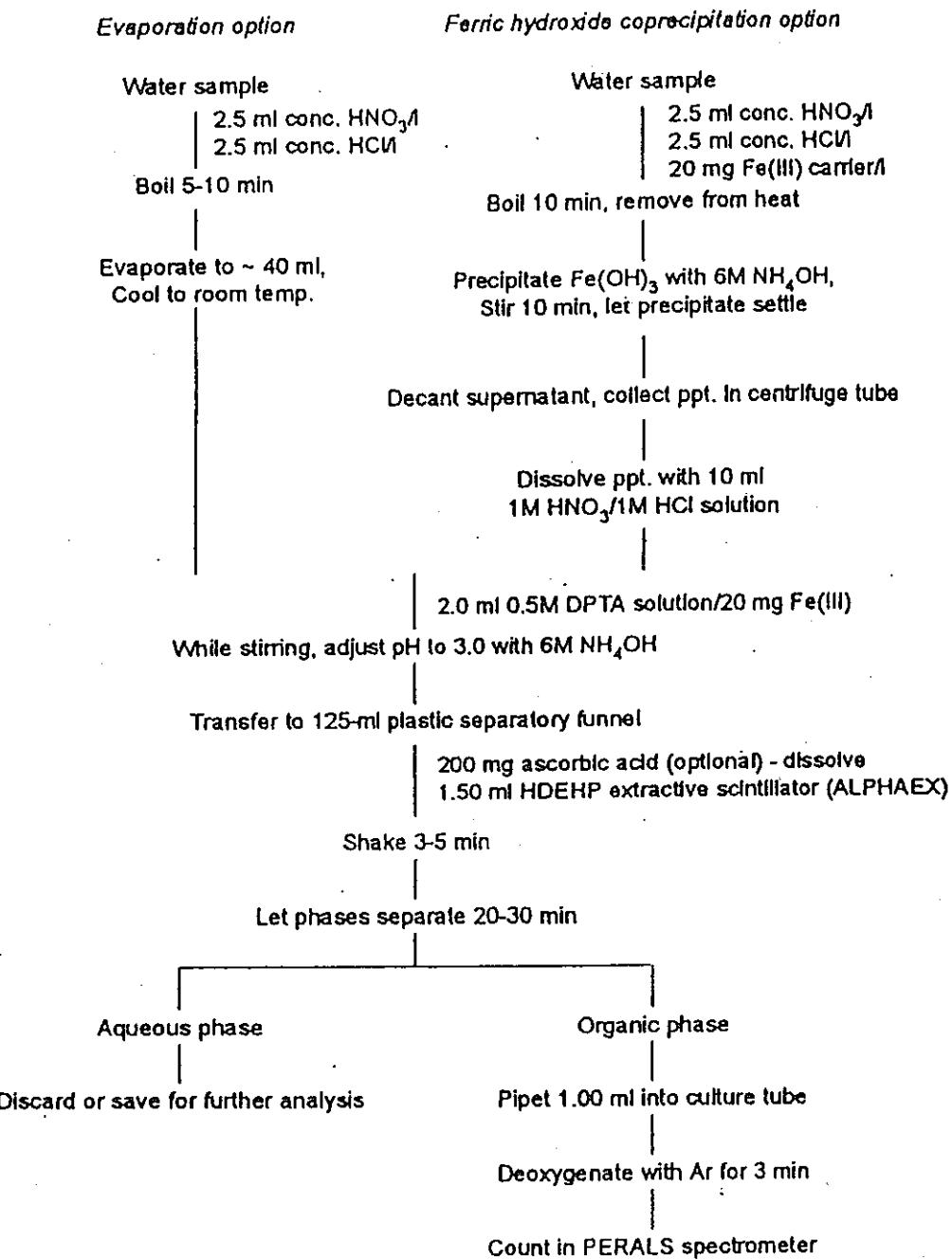


図 4-18 PERALS スペクトロメトリーによる飲料水中のウラン分析操作の流れ図

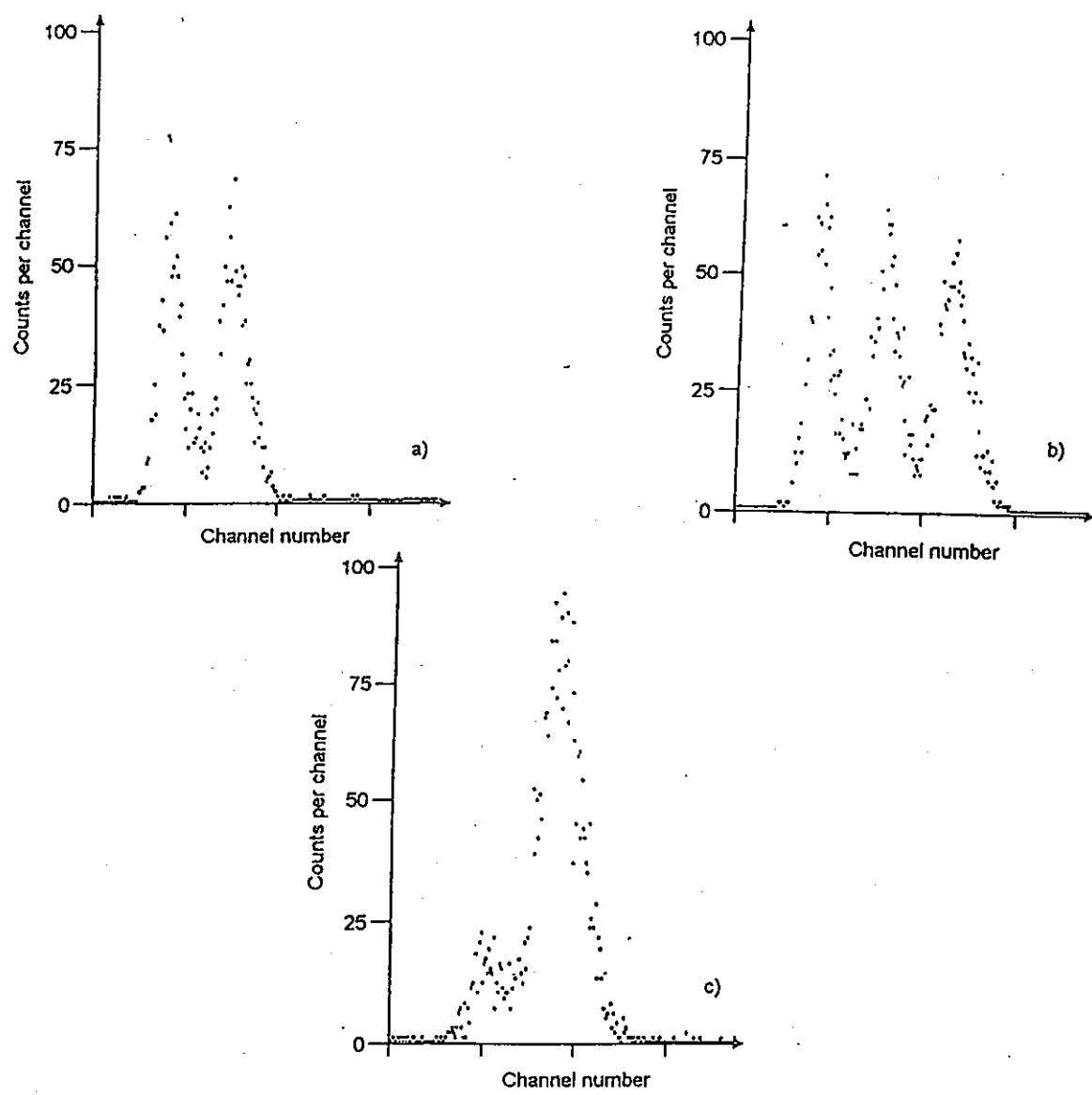


図 4-19 PERALS からの α -エネルギースペクトル

(a) 天然ウラン

(b) 天然ウランと ^{232}U

(c) およそ 7:1 の割合の非平衡状態にある $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

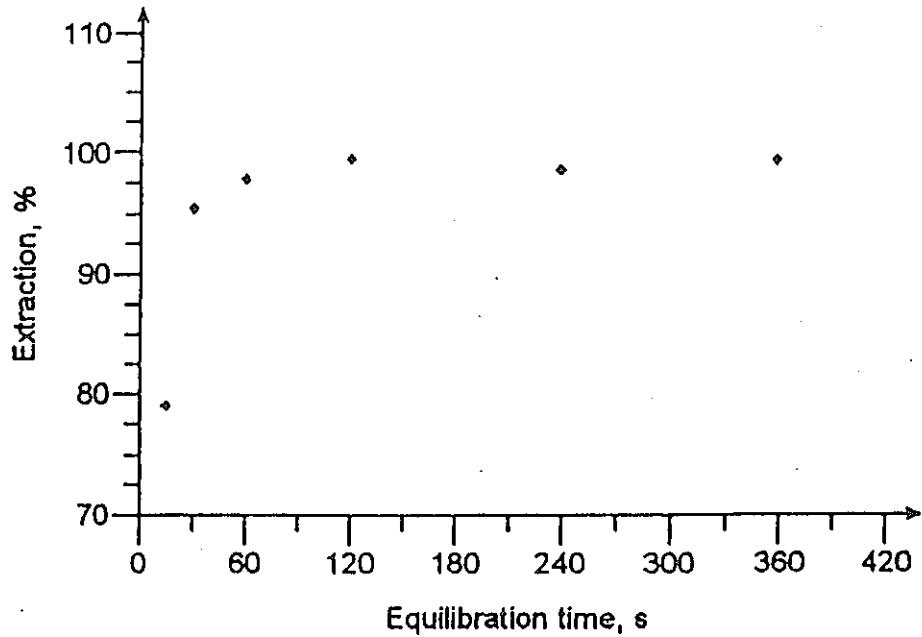


図 4-20 ウランの抽出率に対する平衡状態到達の時間の影響

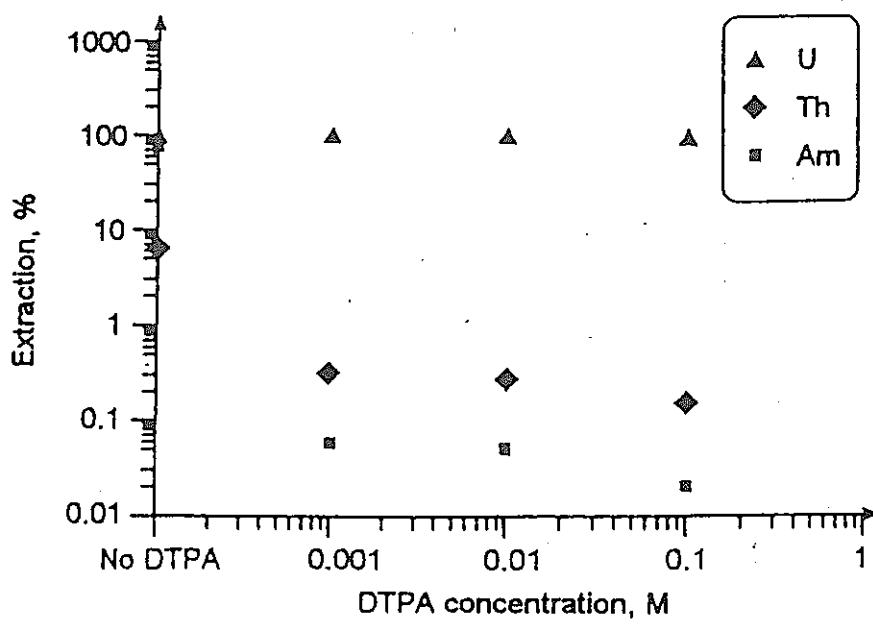


図 4-21 U、Am、Th の抽出率への DTPA 濃度の影響

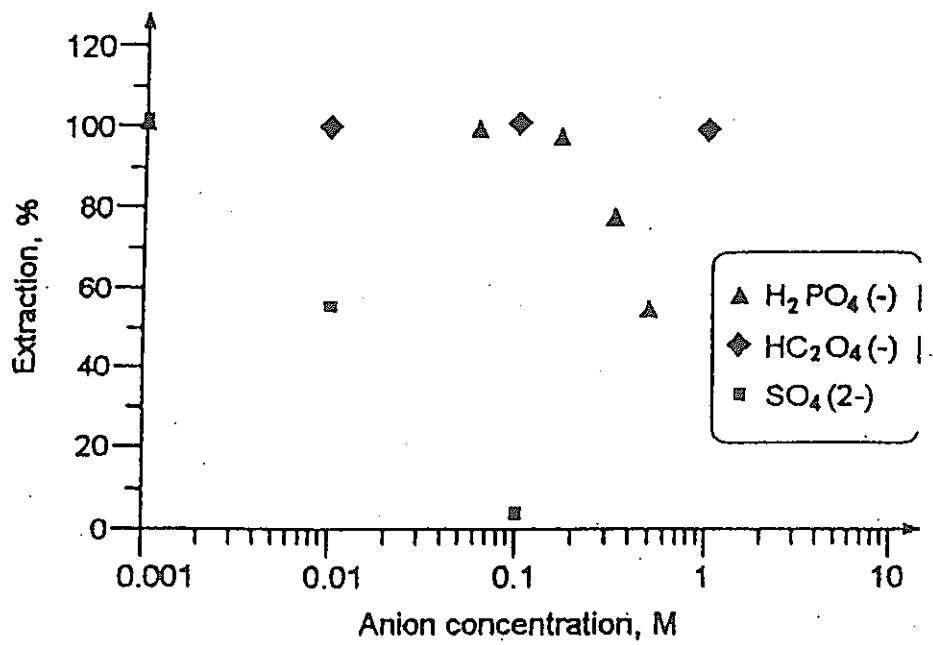


図 4-22 ウランの抽出率への SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HC_2O_4^- 濃度の影響

表 4-5 0.010M DTPA 溶液からの抽出への pH 依存性

Element	Equilibrium, pH	No. of replicates	Recovery, %
Uranium	1.0 ± 0.1	9	99.4 ± 5.7
	2.0 ± 0.1	3	103.7 ± 3.8
	3.0 ± 0.1	3	102.7 ± 3.8
	4.0 ± 0.1	5	98.0 ± 5.9
	5.0 ± 0.1	1	99.8 ± 5.3
Thorium	2.0 ± 0.1	4	1.80 ± 0.16
	2.5 ± 0.1	3	1.17 ± 0.16
	3.0 ± 0.1	4	0.28 ± 0.07
	3.5 ± 0.1	2	0.19 ± 0.11
Polonium	2.0 ± 0.1	4	0.14 ± 0.08
	2.5 ± 0.1	3	0.65 ± 0.16
	3.0 ± 0.1	6	0.34 ± 0.03
Plutonium	2.0 ± 0.1	4	1.91 ± 0.25
	3.0 ± 0.1	4	0.38 ± 0.11
Americium	2.5 ± 0.1	1	0.55 ± 0.23
	3.0 ± 0.1	3	0.05 ± 0.03
Radium	3.0 ± 0.1	4	0.22 ± 0.08

表 4-6 水層の体積の関数として pH3.0 における 0.010M の DTPA 溶液からのウランの抽出率

Aqueous volume, ml	Organic volume, ml	NaNO ₃ concentration, M	U extracted, % (No. of replicates)
4.00	2.00	—	100.7 ± 5.1(1)
25.0	1.52	—	100.9 ± 5.4(1)
	2.00	—	101.2 ± 4.0(2)
50.0	1.52	—	101.8 ± 4.1(2)
	2.00	—	102.4 ± 4.2(2)
100.0	1.52	—	102.3 ± 4.0(2)
	2.00	—	102.1 ± 5.8(1)
125.0	1.52	1.0	98.8 ± 5.0(1)
200.0	1.52	—	105.2 ± 5.1(1)
	2.00	—	104.8 ± 5.1(1)
	2.00	1.0	102.2 ± 3.6(2)

表 4-7 pH3.0 における 0.010M の DTPA 溶液からの抽出へのカルシウムと鉄の影響

Ca, mg	Fe, mg	AA,* g	Extraction, % (No. of replicates)		
			Nat U	^{230}Th	^{241}Am
20.0	-	0.2	101.7 ± 1.2(3)	0.11 ± 0.06(2)	0.04 ± 0.04(2)
		-	-	0.16 ± 0.20(2)	0.10 ± 0.10(2)
200	-	0.2	99.4 ± 2.0(3)	0.52 ± 0.04(2)	-
		-	-	0.17 ± 0.08(2)	0.04 ± 0.02(2)
2000	-	0.2	100.2 ± 6.0(2)	-	-
		-	100.1 ± 2.7(2)	0.06 ± 0.06(2)	0.12 ± 0.10(2)
-	1.00	0.2	103.0 ± 3.5(2)	-	-
		-	99.6 ± 3.5(2)	-	-
-	6.25	0.2	100.5 ± 3.5(2)	-	-
		-	99.2 ± 3.5(2)	-	-
-	25.0	-	99.7 ± 2.4(4)	-	0.10 ± 0.05(2)
-	31.2	-	99.4 ± 3.7(2)	-	-
-	250**	-	100.0 ± 4.2(1)	-	-

*AA - ascorbic acid.

**250 mg Fe in 75 mL of 0.067M DTPA.

表 4-8 PERALS-DTPA 分析操作法と EPA 標準法 908.0 との比較

Sample	Gross alpha	^{226}Ra activity	Total U EPA 908.0	Total U PERALS
95-06254	38.4 ± 6.4	< 0.79	35.9 ± 2.4	38.7 ± 3.0
95-464	28.8 ± 2.8	< 0.80	19.5 ± 1.6	28.2 ± 2.6
95-465	63.5 ± 9.8	< 0.79	71.8 ± 3.8	89.2 ± 4.5
95-461	9.7 ± 4.2	< 0.76	10.3 ± 1.0	10.2 ± 1.6
95-466	19.4 ± 5.6	0.76 ± 0.52	13.4 ± 3.2	13.8 ± 1.8
95-635639	17.4 ± 2.0	< 0.80	9.6 ± 1.0	8.8 ± 1.4
95-372	20.5 ± 2.4	2.0 ± 0.6	8.2 ± 1.4	9.1 ± 1.5
XCHECK*	-	-	15.1 ± 1.4	15.8 ± 1.9

All values are in pCi/L

*Known U activity of the EPA cross-check sample was 15.2 pCi/L

全ての値は pCi/L である

表 4-9 PERALS による飲料水中のウランに対する多重-单一オペレーター試験

Laboratory	Amount uranium added		
	6.04 ± 0.23*	75.5 ± 2.8*	302 ± 12
1	5.71 ± 0.22*	75.1 ± 3.6	300 ± 9.1
2	4.32 ± 0.76	72.8 ± 4.1	310 ± 39
3	5.51 ± 0.46	76.5 ± 1.6	298 ± 14
4	6.2 ± 7.6	79.8 ± 132	281 ± 36
5	5.7 ± 3.4	72.6 ± 1.4	286 ± 1.2
Overall mean***	5.5 ± 3.4(3.8)	73 ± 14(13)	295 ± 30(25)

All values are in pCi/l.

*Samples also contained 37 pCi/l ^{210}Po , 52 pCi/l ^{226}Ra and 50 pCi/l ^{230}Th .

**Each experimental result is an average of three values ± 2 standard deviations of the mean value.

***Average of all measurements ± 2 standard deviations of the mean (pooled single operator precision).

全ての値はpCi/lである

表 4-10 PERALS による飲料水中のウランに対する ASTM の継続(round-robin)試験

Laboratory	Amount uranium added*		
	7.99	89.3	365.4
1	5.4 ± 1.2**	88.1 ± 9.2	338 ± 20
2	7.66 ± 0.32	86.0 ± 7.5	349.6 ± 8.3
3	7.7 ± 1.8	95 ± 11	278 ± 38
4	8.04 ± 0.44	92.1 ± 9.0	377.5 ± 3.2
5	6.5 ± 1.5	92 ± 20	349 ± 38
6	8.2 ± 2.5	90 ± 12	387 ± 25
7	8.47 ± 0.32	88.3 ± 3.2	362.2 ± 0.0
Overall mean***	7.4 ± 2.4(1.4)	90 ± 11(11)	349 ± 72(27)

All values are in pCi/l.

*Each sample also contained 52 pCi/l ^{230}Th and 49.5 pCi/l ^{226}Ra .

**Each experimental result is an average of three values ± 2 standard deviations of the mean value.

***Average of all measurements ± 2 standard deviations of the mean (pooled single operator precision).

全ての値はpCi/lである

4.2.6 環境放射能分野への質量分析法の応用

(1) はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)につき概論する。環境試料中の長半減期核種の分析は、半減期が長いので壊変定数が小さく、放射能濃度レベルも低いため、一般に困難である。従って放射能を測定するよりはむしろ、原子の個数を測定する方が手取り早いという考え方が出てくる。ICP-MS の普及はこの点からして当然の成り行きと言える。本章は、以前の報告¹⁾をまとめたものであり、詳細および文献はそちらを参照して欲しい。

(2) 質量分析法

質量分析法とは、試料を個別の原子にバラバラにしたうえで(原子化→イオン化)、それらをその種類に従って分類し(ソーティング)、計数して、試料の元素組成を知る方法である。質量分析法は、原子化ーイオン化とソーティングの仕方により分類される。

(3) 誘導結合プラズマ質量分析法

ICP は、元来、発光分光法(AES)で励起源として使用されてきたが、質量分析の極めて良いイオン源でもある。これは、多くの元素がほぼ 100 % イオン化されるためである。したがって、多元素を同時に測定することが特色である。他の本法のメリットは、試料を溶液として導入できることである。そのため、他の質量分析法と異なり、試料調製が容易である。質量分析部に通常用いられる四重極分析計は、高速で全質量を msec オーダーで掃引できるので、通常の微量元素の 1 回の分析測定は 1 分もあれば終了する。従って、長半減期核種の測定でも一日 30 試料ないしは、もっと多くの試料の処理が可能である。短時間測定が可能であり、定量は検量線法によって行うことができる。同位体希釈(ID) 分析も当然用いることができる。感度も現在市販の機器で pg レベル($10^{10} \sim 10^{11}$ 原子)が充分に検出し得るので、ルーチン分析に全く適している。溶液試料として pg/mL の濃度レベルまで、多くの元素について化学分離なしに、測定が可能である。

(i) ICP 質量分析装置の概要

ICP-MS 装置の概要を図 4-23 に示す。ICP には通常の AES に用いられているものが使用される。ICP で生成したイオンは、最終的には高真空の質量分析部(10^{-6} Torr 以下)にイオンビームとして導入される。ICP と分析部を結ぶ中間部分は、インターフェイス部と称する。この部分は、コーンと呼ばれる穴のあいた金属性円錐 2 つ（サンプリングコーン、スキマーコーン）と、イオンレンズ部とに分けることができる。プラズマはまずプラズマ中に沈められたサンプリングコーンの穴を通ってサンプリングされ、さらに一部がより真密度の高いイオンレンズ部に導入される。中性粒子は排気され、残ったイオンのみがビームとして質量分析部に導入されるべく成形・収束される。イオンレンズ部の構成は各メーカー各様で、装置の性能を左右する。また検出器には 2 次電子増倍管が用いられるが、ICP よりの真空紫外光、高速中性粒子を感じる。これによるバックグラウンドの上昇を防ぐため、目隠し板がイオンレンズ部に含まれている。質量分析部には、四重極型のものがその簡便性から用いられており、従って質量分解能は低く、同重体を分離することはできない。また、高速での電場掃引によってある特定の質量-電荷比 (m/z) のイオンのみを選別しているので、真の同時分析法ではない。

(ii) ICP-MS による実際の長半減期核種の測定

(a) トリウムとウラン

Th は質量 232 が存在度ではほぼ 100 % を、U では 238 が約 99.3 % を占めるので、これらを用いて定量する。試料溶液中の濃度が数 ppt あれば、化学分離せずに比較的簡単に検量線法により同時定量できる。試料は酸によって分解し、最終的に 10 % 硝酸溶液とする。酸は高純度試薬を用い、濃度を吸着による損失を防ぐために高めにする。試料溶液の塩分（灰分）濃度は、目詰まりを避けるために、なるべく 1000 ppm 以下に抑える。塩の濃度が高いときに発生するマトリクス効果の対策には、最も簡単な方法である内標準補正法を適用する。検量線を作成する標準と試料溶液に一定濃度（数～100 ppb）となるようにある元素を添加する。プランク試料での内標準元素の信号強度をもとに、これとそれぞれの試料での強度が同一となるよう補正する。内標準元素にはマトリクスに対して目的元素と同様な応答を示すものを選ぶ。

ICP-MS では同位体希釈分析が利用できる。筆者らは天然の同位体である ^{230}Th （半減期 8×10^4 年）をスパイクに用いて生物標準試料などに含まれる ^{232}Th を定量した。

^{230}Th は U 系列の天然の核種であり、古い高純度の U 試薬か Th を含まないウラン鉱等から得られる。スパイクを試料に添加し、酸分解して同位体平衡にし、ついでイオン交換法により Th 同位体を精製した上で ICP-MS で測定する。測定試料は 10 % 硝酸溶液 10 ml とし、 ^{230}Th の濃度が数十 ppt となるように調製した。 ^{232}Th の定量結果の精度はスパイク中の ^{232}Th の含量が低いほど良く、わずか数百 pg の ^{230}Th を試料に加えて化学分離し測定することで、ng レベルの ^{232}Th がうまく定量できた。

(b) ラジウムとその他の天然核種

U 系列に属する ^{226}Ra は、半減期が 1600 年と Ra 同位体のなかで最も長寿命で、ICP-MS で測定できる。Ra はアルカリ土類に属するので、Th や U よりイオン化され易く感度が高いと推測される。

(c) テクネチウムなどの人工放射性核種

^{99}Tc は 2.14×10^5 年の半減期をもつ純 β 放射体で、 ^{237}Np は半減期 2.14×10^6 年の α 放射体である。複雑な化学のため分離精製が難しく、また検出に容易な γ 線を放出しないため、環境中の挙動、濃度レベルについてもこれまで不明な点が多くあった。 ^{239}Pu （半減期 2.41×10^4 年）は核燃料物質で、環境安全上非常に重要な核種である。分離分析法は詳細に研究されており、 α 線スペクトロメトリーにより定量するのが一般的であるが、この方法では ^{239}Pu と ^{240}Pu （半減期 6.55×10^3 年）が近接したエネルギーの α 線を放出するため両核種併せて測定される。自明なことだが、これらの核種の半減期は ^{226}Ra より長く、同一放射能量ならば Ra よりも ICP-MS で測定し易い。

^{99}Tc の場合 β 線測定によるが、低レベルではスペクトル同定についても難点がある。その点 ICP-MS では質量スペクトルが得られ、検出限界も放射化分析法などよりも低い。現在では ICP-MS 装置の高性能化がさらに進んでいるので、これよりさらに低い検出限界が期待できる。測定は、他の核種も同様であるが、ppt レベルに分離濃縮し検量線法により定量する。 ^{237}Np , $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ は溶媒抽出とイオン交換を組み合わせた分離法により同一の画分に分離精製することができる。この場合 Np の定量と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比（240/239 比）の定量が同時に見える。240/239 比は放出源によって異なり、検出された Pu が核実験由来なのか施設由来なのかを知る指標となり得る。上述の例では同比は四重極型によって求められているが、二重収束型 ICP-MS と超音波ネブライザ

一を併せ用いると、感度が大幅に改善されるので同位体比測定精度および確度が向上する。

(4) ICP-MS での干渉

ICP-MS における主要な干渉として(i)スペクトル干渉(ii)高塩濃度溶液によるサンプリングコーン等の目詰まり(iii)目詰まり以外のいわゆるマトリクス効果(非分光学的干渉)がある。

(i) スペクトル干渉

現在主流の測定装置は、四重極型質量分析計を使用している為、同重体ないしは分子イオンとの分別は不可能である。また、同重体がなくともバックグラウンドイオンとの重なりがあった場合には、測定が極めて難しい。プラズマは高温であるので、炭化水素イオンは、無視できる。バックグラウンドイオンは、プラズマガスである Ar のイオンと、大気成分、また水溶液として試料を導入した場合水に由来する。特に O^+ , OH_2^+ , Ar^+ , ArH^+ が大きなピークとなるが、ほとんどは、 $^{40}Ar_2^+$ 以下の質量域すなわち 80 以下の領域に存在する。この他に、試料の溶媒である酸由來の分子イオンがバックグラウンドイオンとなる。塩酸、過塩素酸では $ArCl$, ClO^+ , ClO_2^+ , $ClOH^+$ など、硫酸でも多くの分子イオンが生じ、複雑なスペクトルを与える。硝酸がバックグラウンドが少ないので、溶媒として好ましい。ある元素 M が大量に溶液中に含まれていると、M の副次イオンとして M^{2+} , $M0^+$, Mar^+ , MH^+ などが生成する。2 値イオンは、ちょうど $M/2$ の位置にピークとして出現する。

(ii) サンプリングコーン等の目詰まり現象

高塩濃度の溶液を装置に導入した場合の問題が ii) と iii) である。また、レーザーアブレーションやアークネブライゼーションを用いた場合、特に目詰まりは生じやすい。目詰まりは、マトリクス元素がサンプリングコーン表面に析出、付着し、オリフィスの開口面積が小さくなることによる。純粹に物理的な原因により発生する。特に不溶性の物質を形成するものでこの傾向は著しい。一旦生ずると、希酸溶液を流した程度では回復しない。従って装置を停止して目詰まりを生じたコーンを掃除するか、新しいものと交換する。しかし一般には、溶解している塩の濃度を 1mg/mL 以下(0.1 % 以

下) とすれば、激しい目詰まりは避け得る。この他、ネプライザーが目詰まりを生じ、シグナル強度が減少することがある。この目詰まりは希酸溶液によってリヌスすることにより回復する。

(iii) マトリクス効果

試料溶液中に塩が存在したときと、標準溶液をただ単に測定した場合とで、分析元素の信号強度が異なる現象である。この変動は大きなときで数十～数百 %に及び一般には減感がほとんどであるが、ときに増感も発生する。すなわち、正負両方向の効果が報告されている。しかも用いる装置、特にインターフェース部の設計 L 配置によりことなり、ある元素で特定の方向の変化が起きる訳ではなく、また同一の装置を用いて同様の方法でイオンレンズ系の最適化を行っても増感、減感が起きるという極めて複雑な現象である。この現象は、ICP のサンプリング過程およびビームがイオンレンズ系を通過する間に生じる現象と理解される。

これを除く、または補正するには、a)希釈により塩濃度下げるか、b)内標準元素を添加する、c)同位体を用い ID 分析を行う、d)適当な手法により化学分離を行う、のいずれかを用いる。このうち c) の内標準補正法が一般的である。

(5) ICP-MS と放射能測定における検出効率

ICP-MS による測定と放射能測定とを比較し、その効率について考える。ICP-MS による単位時間当たりの計数値、すなわち計数率 R_{ICP} は、単位時間当たりに装置に導入される原子の数 N と、イオン検出効率 E_{ICP} の積で表される。

$$R_{ICP} = E_{ICP} \times N_{ICP} \quad \text{... (1)}$$

注意したいのは、最終的に得られる計数値は、試料溶液量、測定時間と R_{ICP} の積である。実験的にいくつかの長半減期核種について求めた E_{ICP} の値は、 10^{-7} というところである。ICP-MS 装置の性能として使われるものに感度あるいはレスポンスと呼ばれる数値があり、これは、本章で用いた E_{ICP} の逆数に相当し、中質量域の Y や In の $1 \mu\text{g/mL}$ (ppm) の溶液を導入した際得られる計数率で示される。第一、二世代の市販装置では $1 \sim 10 \text{ M}$ (メガ) cps/ppm 程度で、特に状態や調整の良いもので $40 \sim 50 \text{ Mcps}/\text{ppm}$ であった。第五世代では 100 Mcps が普通のようである。感度の 10 Mcps が E_{ICP} にしてだしたい 10^{-7} に相当する。

さて一方、放射能測定での計数率は次の式で表される。

ここで、 λ は壊変定数、 E_{act} は幾何効率を含む測定しようとするある放射線の計数効率、 B はその放射線の分岐比、 N は原子数である。1 年の半減期に相当する λ は、約 $2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ で、 E_{act} は $10^{-2} \sim 1$ 、 B は $10^{-1} \sim 1$ と考えてよい。放射能測定法では、低レベルの長半減期放射性核種を定量する場合、充分な壊変が生ずるだけの長い測定時間と、それが検出できるだけの低バックグラウンドで高い検出効率をもつ測定器が必要である。大ざっぱな言い方であるが、多数の試料を取り扱う場合は測定時間をむやみに長く取れないから、 $E_{ICP} >> \lambda$ となれば（感度が高いということ）、その核種の測定では質量分析法がずっと有利である。

(6) 検出限界はどこまで下げ得るか

いかに低い検出限界を得るかで、長半減期核種の分析はその成果が大きく左右される。つまり、感度の高い装置を使えなければ、ICP-MS を用いるメリットはない。さて、①式に示した E_{ICP} は、

と表される。ここで f_s は試料溶液の ICP への導入効率、 f_i は分析元素のイオン化率、 f_p はプラズマサンプリングの効率、 f_t はイオンレンズ系並びに四重極質量分析計におけるイオンの透過効率である。これらの積がさきほど示したように約 10^{-7} となる。これら個別の効率のいずれかでも改善できれば、さらに感度は上昇する。

ごく一般的な ICP への試料導入法は、同軸型ネプライザによる溶液噴霧である。しかし、この方法の効率は悪く、2~3 %の量の試料しか ICP へは向かわず、残りはドレインへ排出される。この効率の悪さを克服することを目的として数多くの試料導入法が研究してきた。多様な試料導入系を利用できると言うのが ICP の特徴のひとつでもあり、長半減期核種の分析に直接応用できる。このうち有望なのは、超音波噴霧法(USN)、電熱気化法(ETV)、直接試料導入法(DSI)の3つであろう。さらに、 f_p や f_t を上げることは可能であろう。装置の改良の余地は残されており、特に後者、イオン透過効率の改善も可能だと思われる。

(7) 二重集束型 ICP 質量分析計

質量分析部を四重極型より二重収束型のいわゆるセクタ方式としたものが、二重集束型 ICP 質量分析計である。長いイオン経路と曲がった装置配置をもち、ICP よりの真空紫外光が検出器まで到達し得ず、バックグラウンドは検出器の暗電流のレベルとなつた(0.1 cps 以下)。さらに長い経路をイオンを飛行させる為、サンプリングコーン部に高圧を印加し、イオンが約 4~5 keV のエネルギーを有するよう設計されている。したがつて、イオンのトランスマッショնが良く、スリットを開放したいわゆる低分解能モードにおいては、ft にして 10 倍以上の改善をみた。こうした装置を用いれば、数 fg/mL の濃度レベルの元素を楽に検出することができる。本タイプは四重極型が AES に近くルーチン的で多目的なのに比べ、従来の質量分析計に近く、精密な分析に向いた装置としての性格をもつ。

(8) 1990 年以降の ICP-MS 技術の進展

この節では 1990 年以来の技術的進展について、ごく簡単に述べる。

(i) 試料導入部

6.1において詳しく論じたように、試料導入効率が低いのが ICP のひとつの泣き所である。改善ができれば、ただちに感度の向上につながる。Ames 研究所の Housk は直接導入ネブライザー(DIN)と称する試料導入法の ICP-MS への適用を図った。これは、同軸型のキャピラリーを、三重構造のトーチの中央管内、ICP の根元に置き試料をプラズマ中に直接噴霧する方法である。本導入法を用いた場合、短時間内での繰り返し精度(RSD)が通常のネブライザーよりも改善されるということである。シグナルがトランジエントになると思われたが、案に反して信号の持続時間は長い。100 ppb の Hg 溶液 50 μL を注入した場合で、信号は 30 秒以上継続する。この方法は μL レベルに濃縮した長半減期核種の分析に適している。

すでに製品化されているシステムは、手近に利用できる。ARL 社よりミストラルと称する試料導入システムが販売されている。詳細は不明であるが、このシステムではスプレーチャンバーに特徴がある。ミストラルではエーロゾルの乾燥をヒーターによる熱伝導ではなく、光によって行う。特定波長の光を半鏡面により集光し、その焦点にネブライザーが置かれていて、水分は光を吸収して蒸発し、さらに冷却管で捕捉され除去される。同軸型のネブライザーが使用でき、USN よりも試料溶液の消費量が小さく、振動板交換の手間も不要である。ミストラルによるエーロゾルの ICP への到達

量は、10倍程度増加するので感度はその分上昇する。

(ii) プラズマイオン源

Ar プラズマ以外のプラズマイオン源の開発が進められている。マイクロ波誘導プラズマ (MIP) を利用した Okamoto キャビティと呼ばれるシステムでは、M型の電界強度の分布が得られ、さらに 1kW 以上の大電力を供給できる構造となっているので N₂, O₂, また空気によっても安定なプラズマを得ることができる。従来の小さな収縮したフィラメント状のプラズマとくらべ、光源としてもイオン源としても優れている。窒素を用いた場合、Ar⁺, Ar ダイマーやアルゴン化イオンなどが生成しないため、K, Ca, Cr, Fe, Se などに重畠するバックグラウンドイオンが大幅に低減する。従って、上記元素についての検出限界は通常の Ar-ICP-MS よりも低い。

He ガスをサポートィングガスにした MIP は、Beenakker キャビティでは可能であるが、ドーナツ状プラズマを大気圧下で生成することは技術的にまだできない。これにかわって ICP で進歩があった。東工大の研究グループはプラズマガスの旋回気流を強化した新しいトーチを用いて、ドーナツ状の He プラズマを安定に点灯させた。しかし、実際の分析に応用できるには、さらに高温化と高密度化が必要である。He の励起エネルギーは 19.8 eV、イオン化エネルギーは 24.9 eV で、Ar プラズマでのイオン化効率の悪い元素についても良好な結果が得られるはずである。He-ICP はヨウ素の分析に適切であろう。改良の余地はまだあろうが、将来のイオン源として発展する可能性が大きい。

(9) 質量分析計

(i) 飛行時間型 (TOF) 質量分析計

TOF 質量分析計と ICP との組み合わせが試みられた。Myers and Hiftje は発想を転換して TOF のドリフト管とイオンビームが T 字型に直交する配置とした。ビームを長いチューブ（エクストラクションチューブ）にため込んだ上で、引き出し電極に高圧を印加し、その印加をトリガとして TOF 分析を行う。1 m の飛行管を用い 2.7 kV の加速電圧を印加した場合、²³⁸U の飛行時間は 25 μsec であるという。duty cycle が問題で感度がどこまで上昇するかとも思われるが、非常に明瞭なスペクトルが得られており、近い将来実用化されると考えてよい。

(ii) 二重収束型分析計

複数の検出器を備えた二重収束型の質量分析計はその登場が早くから期待されていた。英国 FI Elemental 社が開発した装置は旧 VG 社のセクター型のモデル 54 をもとにしたもので五個のファラデー検出器を備えている。この装置による鉛の同位体比測定精度は、熱電離型にせまるものであることが確認されている。このタイプの出現により新たな可能性が ICP-MS に生まれた。ファラデーカップ以外の検出器を使用した方法も考えられるはずである。AES ではフォトダイオードアレーがマルチチャネルディテクターとしてよくもちいられてきた。しかし、質量分析の検出器としてフォトダイオードを利用する発想はこれまでなかった。発光においては何千以上の発光線があり、これらを分光する必要があるが、質量分析ではわずか 250amu にすべての元素が含まれてしまう。個々の検出部（ピクセル）の数が 512 ないしは 1024 であったとしても、250amu に対応するには充分かも知れない。

従来の二重収束型の製造も Fisons グループ以外のメーカーが新規参入した。わが国では日本電子が、外国ではフィニガンマット社が製造販売を開始した。日本電子の装置は、静電アライザと磁場セクターとの配置が逆になった特徴的な質量分析系（QQHQC と略称）をもち、このために FI Elemental 社の装置よりも直線的な配置でコンパクトになっている。一方、フィニガンマット社の装置はイオンの加速に必要な高電圧の印加方法と質量掃引法に特徴がある。プラズマに数 kV の電圧を印加しフローティングさせた場合、他の器械部分との絶縁維持、放電の防止などに技術的に配慮しなければならない。これに対し、分析計内部で加速電圧を印加した場合、装置の操作上も安全上も安心できる。質量分析に用いられる磁場掃引は電場と違い、比較的ゆっくりとしていて、不感時間がありイオンビームはロスされる。これを解消するためにフィニガンマット社では、磁場掃引に同調させて加速電圧を変化させ、同一の質量位置で信号検出を行う方式を採用した。したがって、不感時間を小さくでき、中心質量で信号を検出できるので、高分解能モードにおいても感度の上昇が期待できる。

(10) 結語

このように、他の分野で達成されてきた技術、特に、さまざまなタイプの質量分析計と ICP などとの組み合わせも進み、ICP-MS をふくむプラズマイオン源質量分析法はますます発展している。これらの方法を駆使した長半減期核種の定量法もさらに発

展すると確信できる。

参考文献

- 1) 長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究(Ⅲ)、原子力安全技術センター、
東京、(1995)

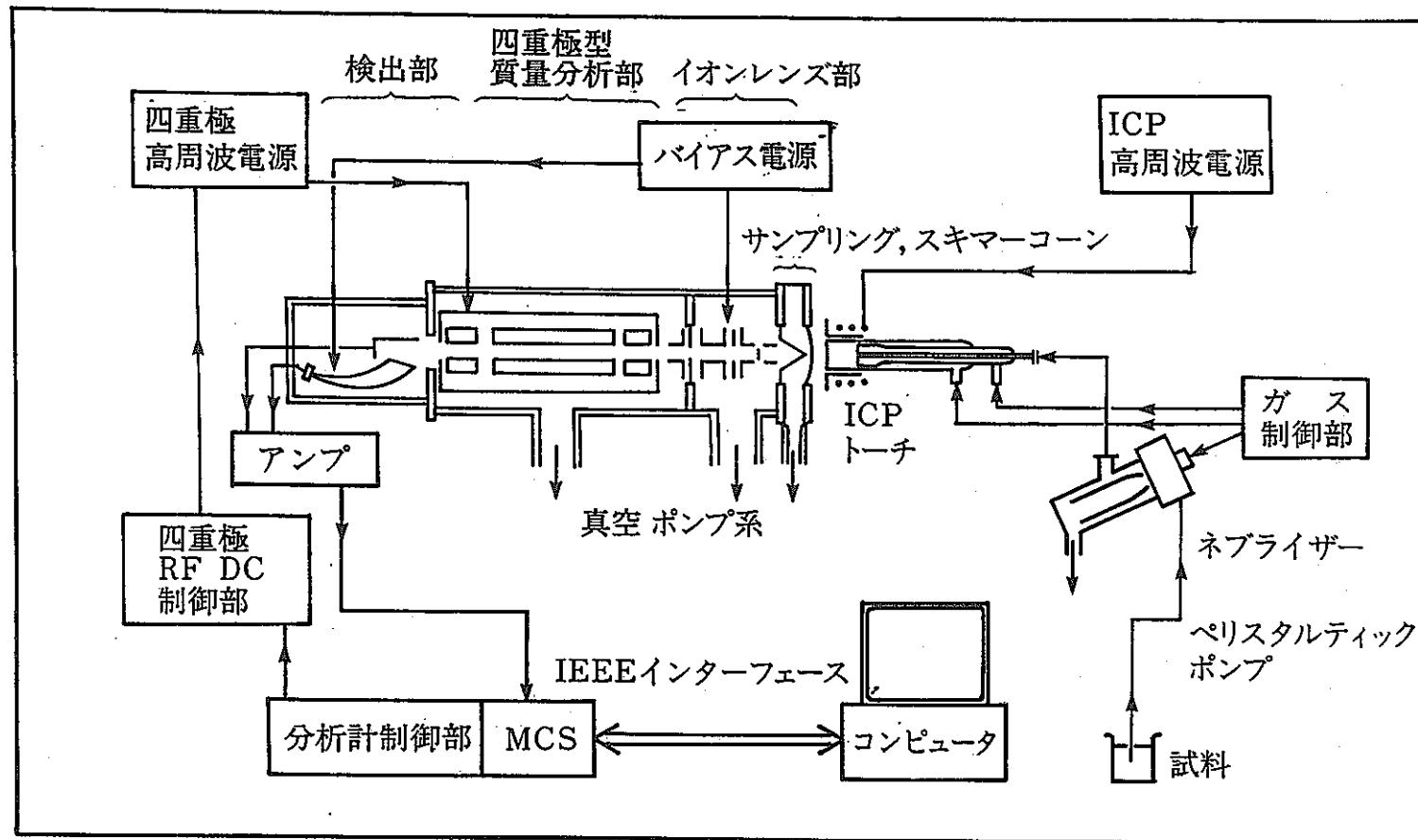


図 4-23 ICP-MS 装置の概要(四重極型)

4.3 学会からの情報収集

4.3.1 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '97

(1997.10.6-9 Kumamoto, Japan)

国際放射化学シンポジウム'97

The 41st Symposium on Radiochemistry

第41回放射化学討論会

本国際会議は、国内で毎年行われている放射化学討論会を国際会議形式にして開催されたものであり、従来の放射化学討論会と合同で催された。第41回放射化学討論会では33件の発表があった。国際放射化学シンポジュームには22ヶ国からの参加で185件の発表が行われ、このうち海外からの研究者による発表は62件であった。国際放射化学シンポジュームでの発表分野の内訳は下表のようになっているが、国内からは核化学、材料、環境が多く、国外からは環境関連の発表が多かった。

発表分野リスト

Session	Japan	Overseas	Total
Plenary Lecture	2	5	7
Lead Lecture	1	8	9
Nuclear Chemistry	21	1	22
Isotope Research	8	3	11
Material Science	30	3	33
Life Science	9	6	15
Nuclear Energy Related	6	3	9
Environmental Assay	19	26	45
Metrology & Measurement	6	1	7

(1) 第41回放射化学討論会での関連する研究発表

1) “降下じん埃中の粒子状核分裂性物質の中性子誘導フィッショントラック”

佐藤兼章、橋本哲夫、岡田建紀、野口正安、真田哲也、佐藤昭二

1985-1995 年までの月別に採取した降下じん埃についてウラン、トリウムを含む元素濃度を分析している。これらの試料は中性子誘導フィッショントラック法で分析し、星状フィッショントラックのパターンとそのシュミレーションから粒子の大きさについて議論している。そして、元素分析の結果と合わせて核分裂物質の由来について考察している。

2) “大気中の ^{10}Be ・ ^{9}Be の生成速度と降下速度”

永井尚生、小林貴之

北半球から南半球の外洋上で採取した大気エアロゾル中の ^{10}Be と ^{9}Be 濃度を測定している。両半球で同じような緯度分布を示した。赤道付近で極小、20-30 度で極大値、さらに 40-60 度と高緯度に向かうと再び減少あるいは極小値を示した。

3) “主リング盛土中の環境放射能の測定”

沼尻正晴、鈴木健訓、沖雄一、三浦太一、近藤健次郎

高エネルギー加速器周辺の盛土中に生成した放射性核種を分析した。核種は ^{54}Mn 、 ^{22}Na 、 ^{7}Be 、 ^{3}H である。加速器トンネルのコンクリート壁から距離と共に盛土中の核種濃度の減少が観察された。ただし ^{3}H は自然レベルであった。

4) “加速器質量分析法を用いた堆積物中の ^{10}Be 濃度測定”

小林貴之、永井尚生、村山雅史、吉田邦夫、今村峯雄、羽鳥聰、小林紘一

AMS によりマンガン堆積物の堆積速度を測定した。試料はキャリアー ^{9}Be を加え、過酸化水素、硝酸、塩酸で分解、過塩素酸で有機物を分解。溶媒抽出とイオン交換で精製後、電気炉で加熱して BeO 粉末を得、Ag 粉を加えて測定試料とした。再現性は 3%程度で、200 秒の測定時間で十分な精度が得られた。堆積物の生成速度は 5.7mm/Ma であった。

5) “極低レベル γ 線測定による石筍の非破壊年代測定の試み”

小村和久、井上睦夫、村田祥全、山本政儀

炭酸カルシウムを主体とする石筍中に取り込まれたウランとその娘核種の ^{230}Th (7.5 万年) を非破壊 γ 線測定法により精密分析を行い、石筍の成長速度を推定して、成長時の古環境を評価する手法を検討している。

6) “紙類に含まれる放射能”

小橋浅哉

放射性核種の環境中での移行を明らかにするため、国内の大手新聞社 5 社の新聞紙中の ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K 及び ^{137}Cs 濃度を測定した。すべての新聞紙中に ^{137}Cs が検出されたが、以前調べた情報紙では検出されていないことから、紙の製造過程がその原因と推定している。原料のパルプは ^{137}Cs を含んでいるが、新聞紙は機械パルプが主体であり ^{137}Cs の損失がおこらない。一方、情報紙は化学パルプが主体で、その製造過程の化学処理中に ^{137}Cs の溶脱が起こるためと説明している。

7) “レーザー光による共鳴イオン化質量分析法を用いた Tc と Pu の測定”

高橋成人、N. Erdmann、H. U. Hasse、N. Trautmann、A. M. Waldek

パルスレーザーを質量分析器のイオン化源として利用することで、従来の熱イオン化法より高いイオン化率を得ることができる。 ^{95m}Tc と ^{239}Pu を用いて共鳴イオン化質量分析法による Tc と Pu の測定法の検討を行った。Tc は 3 段階励起によるイオン化過程を調べ、それぞれの過程の効率を調べた。共鳴イオン化質量分析器の全効率を測定したが、計算値より低い値となった。その原因について考察している。

(2) 国際放射化学シンポジウム'97 での関連する研究発表

1) “ISOTOPIC STUDY OF NATURAL FISSION REACTORS AT OKLO AND BANGOMBE, GABON”

H. HIDAKA

ガボン共和国の Oklo と Bangombe のウラン鉱床の天然原子炉について同位体研究を行った。同位体データを組み合わせて解析することにより、核分裂生成物の地球化学的挙動の特徴を述べている。

- 2) "NATURAL ALPHA ACTIVE ISOTOPES CONTAINED IN HIGH PURITY MEMORY DEVICE MATERIALS"
T. MITSUGASHIRA, M. HARA, Y. SUZUKI, M. WATANABE, S. HIRAI, Y. OKADA, M. MORI
メモリーデバイスである SiO_2 と Pb 中に含まれる U と Th 同位体を SmF_3 共沈法で、Ra 同位体分析を BaSO_4 共沈法で分析した。
- 3) "THE SIZE DISTRIBUTIONS OF Po-210 IN THE ATMOSPHERE AROUND Mt. SAKURAJIMA IN KAGOSHIMA PREFECTURE, JAPAN"
N. ASHIKAWA, N. MATSUOKA, S. TAKAO, Y. TAKASHIM, N. SYOJO, H. IMAMURA
鹿児島の桜島周辺大気中の ^{210}Po の粒径分布を測定している。 ^{210}Po は粒径が 2mm 以下の小粒子に濃縮していた。 ^{210}Po の最高濃度は $2940\text{mBq}/\text{m}^3$ であった。
- 4) "AEROSOL SIZE DISTRIBUTION OF RADON DAUGHTERS IN THE ACCELERATOR TUNNEL AIR"
Y. OKI, K. KONDO, Y. KANDA, T. MIURA
加速器トンネルとコンクリートビル地下室大気中のラドン娘核種のエアロゾル粒径分布を調べた。粒径分布は周辺に存在している非放射性エアロゾルの粒径分布に大きく依存していることが明らかとなった。
- 5) "OPTIMIZATION OF LIQUID SCINTILLATION COUNTING TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF CARBON-14 IN ENVIRONMENTAL SAMPLES"
H. J. WOO, S. K. CHUN, S. Y. CHO, Y. S. KIM, D. W. KANG
環境中の ^{14}C 濃度を市販の二酸化炭素吸収剤を用いて測定する手法の検討を行った。二酸化炭素を BaCO_3 として回収し、乳化シンチレータと混合して測定する手法の検討を行った。
- 6) "RADIOCARBON DATING FOR ACCIDENTAL RELEASES OF CHERNOBYL NPP"
M. BUZINNY
チェルノブイリ原子力発電所周辺の樹木年輪中の ^{14}C 分析を行い事故により放出された放射性ガスの影響を調べた。年輪は 1985-1987 に相当する部分の分析を行ったが、観察された最大値は $270\text{Bq}/\text{kg}$ で、バックグラウンドレベルは $25\text{Bq}/\text{kg}$ であった。
- 7) "RADIOCARBON DATING FOR TREE RINGS OF DENDROCHRONOLOGICALLY DATED JAPAN CEDARS

BURIED IN THE PADDY FIELD AT FUKUI"

S. SHIBATA, E. KAWANO, K. KIMURA, T. MINE, M. HARADA

福井の水田に埋没していたスギの ^{14}C 濃度をメタノール合成及び液体シンチレーションカウンターで測定し、INTCAL と比較することで実際の成長年代を決定した。

8) "TRANSFER OF ^{137}Cs FROM SOIL TO PLANTS IN A WET MONTANE FOREST IN SUBTROPICAL AREA"

C.-Y. CHIU, S.-Y. LAI, C.-J. WANG, Y.-M. LIN

台湾北東部の標高 1670m に位置している Yuanyang 湖周辺生態系における ^{137}Cs の分布を調べている。土壤 pH は 3.4 と低く、年間雨量も極めて多い地域にも関わらず、表面土壤には 28-71Bq/kg の高濃度の ^{137}Cs が見いだされた。土壤深部にはほとんど ^{137}Cs が存在していないことから、この森林生態系での ^{137}Cs サイクルは極めて速いと考えられる。

9) "RELATION BETWEEN TRITIUM CONCENTRATION AND CHEMICAL COMPOSITION IN RAIN IN FUKUOKA"

Y. HAYASHI, N. MOMOSHIMA, H. KAKIUCHI, Y. MAEDA

福岡市で一雨毎のトリチウム濃度と陽イオン及び陰イオン濃度が測定された。トリチウム濃度は季節変化を示し、冬季に高く、夏期に低い傾向が見られた。これは福岡市を取り囲む気象条件と関連していることが、陽イオンと陰イオンの分析値とトリチウム濃度の関係から明らかになった。

10) "TRITIUM CONCENTRATION IN OCEAN"

H. KAKIUCHI, N. MOMOSHIMA, Y. MAEDA, T. OKAI

太平洋とインド洋の表面海水とその上部大気の水蒸気中のトリチウム濃度が調べられた。沿岸に近い場所で取られた表面海水は外洋と比べると高く、高いトリチウム濃度を持つ陸水の影響が観察された。特に湾内で採取された試料のトリチウム濃度が最も高い値を示した。

11) "VARIATION OF ATMOSPHERIC TRITIUM CONCENTRATIONS IN THREE DIFFERENT CHEMICAL

FORMS IN FUKUOKA, JAPAN"

T. OKAI, N. MOMOSHIMA, Y. TAKASHIMA

福岡市の大気中のトリチウム濃度を調べた。大気中の HT0、HT、CH₃T のトリチウム濃度はそれぞれ 19.3-23.3、28.2-48.5、11.8-15.6mBq/m³ であった。それらの比放射能はそれぞれ 15、6x10⁵、3.3x10⁴TU と大きく異なっていた。

12) "RAPID DETERMINATION OF Sr-89 AND Sr-90 FOR AQUEOUS SAMPLE BY LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETRY"

C. W. LEE, M. H. LEE, H. K. PARK, D. W. PARK, G. S. CHOI, K. H. HONG

水試料中のストロンチウム同位体を Sr-Spec 樹脂で分離した。分離した ⁸⁹Sr と ⁹⁰Sr は液体シンチレーションカウンターで同時に測定された。マルチチャンネルアナライザに取り込まれた全β線スペクトルは、⁹⁰Y、⁸⁹Sr 及び ⁹⁰Sr の領域に分割し定量された。検出限界は 16 時間の測定で、⁸⁹Sr が 0.018Bq であり、⁹⁰Sr が 0.014Bq であった。

13) "DETERMINATION OF THORON AND RADON ACTIVITY BY LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETRY"

M. SAKAMA, Y. OURA, K. KAWAMURA, K. SUEKI, H. NAKAHARA, H. YOSHIKAWA

²²²Rn と ²²⁰Rn が共存する気体からラドンをトルエンに抽出して、簡易型 LSC/MCA で定量する新規手法を提案している。α線スペクトル中で半減期 55 秒の ²²⁰Rn とその娘核種 ²¹⁶Po のピークを ²²²Rn のピークが重ならない領域から定量する。その後、²²²Rn の娘核種を定量する。

14) "CALIBRATION OF LIQUID SCINTILLATION COUNTER FOR MEASURING LOW-LEVEL CONCENTRATION OF RADON IN WATER SAMPLE"

M. N. AL-HADDAD, I. AL-JABRI, M. A. ISLAM

USEPA が提案している 11,000Bq/m³ の地下水中的 ²²²Rn 濃度限度を満たしているかどうかを、液体シンチレーションカウンターで調べるための測定の最適条件を決定した。試料水とシンチレータの最適比は 4:15 で、最適ウインドウに設定した場合、1 時間の測定で 2,600Bq/m³ の ²²²Rn が 99.9% の信頼度で測定できることがわかった。

15) "A RADON MEASUREMENT SYSTEM FOR STANDARDIZATION"

J.-M. LEE, T.-S. PARK, P.-J. OH

ラドン測定標準化のために2台の電離箱を備えたラドン測定システムを作った。 ^{226}Ra から生成した ^{222}Rn は窒素ガスで電離箱に導入され、不純ガスを除いた後電離箱で測定される。

16) "SETTLING VELOCITY OF PARTICLES BEARING PLUTONIUM IN THE PACIFIC WATER COLUMN"

M. A. HAQUE, T. NAKANISHI

海水から海底に粒子として運ばれるPuの沈降速度を推定するために、2つのモデルについて北太平洋で得られた実測値を当てはめた。2つのモデルについて得られた沈降速度に大きな違いは見られなかった。場所により異なるが100-200m/y程度であり、沈降粒子の平均直径として3.6-7.4mmが推定された。平均直径は深くなると大きくなる傾向があり、深さと共に粒子が成長していることがわかった。

17) "SIMPLE MEASUREMENT OF ^{14}C IN THE ENVIRONMENT USING GEL SUSPENSION METHOD"

G. WAKABAYASHI, H. OHURA, T. OKAI, M. MATOBA, A. NOHTOMI, H. KAKIUCHI, N. MOMOSHIMA, H. KAWAMURA

環境中の ^{14}C を CaCO_3 としてN-lauroyl-L-glutamic-a, g-dibutylamideでゲルを形成させ液体シンチレーションカウンターで測定している。100ml、20ml、7mlのバイアルで30g、6g、2.1gまでの CaCO_3 を保持可能で、最適条件での測定限界は100mlのバイアルでは2000分の測定時間で0.3dpm/g-Cであり、20mlのバイアルでは4000分の測定時間で0.5dpm/g-Cであった。

18) "COMPARISON OF THE TEVA-SPEC RESIN AND LIQUID-LIQUID EXTRACTION METHODS FOR THE SEPARATION OF TECHNETIUM IN SOIL SAMPLES"

K. TAGAMI, S. UCHIDA

土壤中の ^{99}Tc の分離をTEVA・Spec樹脂法と溶媒抽出法で比較した。 ^{99}Tc はICP-MSで測定された。測定を妨害するモリブデンの精製後の濃度が調べられた。

19) "EVALUATION OF ENVIRONMENTAL TRITIUM LEVEL IN PREOPERATIONAL PERIOD OF

CERNAVODA CANDU NUCLEAR POWER PLANT”

N. PAUNESCU, M. COTARLEA, D. GALERIU, R. MARGINEANU, N. MOCANU

新規の CANDU 炉が建設される前のルーマニアのサイト周辺の環境トリチウム濃度を測定している。そして、大気から植物へ、灌漑水から野菜へのトリチウムの移行係数を算出している。

20) “DETERMINATION OF FALLOUT Pu IN THE VOLCANIC SOIL OF KOREA”

M. H. LEE, C. W. LEE, J. H. LEE

韓国济州島の土壤中のフォールアウト Pu 濃度を測定している。 $^{239},^{240}\text{Pu}$ 濃度は 62.8-110.7Bq/ m^2 で平均は 84.9Bq/ m^2 であった。一方、 ^{238}Pu 濃度は 2.19-4.51Bq/ m^2 で平均は 3.48Bq/ m^2 であり、 ^{241}Pu は 432.7-186.6Bq/ m^2 で平均は 313.6Bq/ m^2 であった。他の森林地域より高い値は火山灰土壤が原因の一つと考えている。 $^{238}\text{Pu}/^{239},^{240}\text{Pu}$ 比は 0.042 で一般的なフォールアウトの値である 0.037 より少し高かった。

21) “DEVELOPMENT OF PULSE TIME INTERVAL ANALYSIS (TIA) COMBINED WITH PSD-LIQUID SCINTILLATION COUNTING FOR THE DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL α -NUCLIDES”

T. HASHIMOTO, Y. YONEYAMA, K. SATO, Y. KOMATSU

TIA 法 (Time interval analysis) による相関 α 壊変事象の抽出測定に改良を加えた。液体シンチレーションカウンターからのシグナルをパルス波形弁別処理することで β 壊変のシグナルを除去している。本手法によりウラン系列、トリウム系列、アクチニウム系列の定量に応用された。

22) “SEPARATION OF CARRIER FREE $^{95\text{m}}\text{Tc}$ FROM NIOBium TARGETS IRRADIATED WITH ALPHA PARTICLES”

T. SEKINE, M. KONISHI, H. KUDO, K. TAGAMI, S. UCHIDA

^{99}Tc (2.11×10^5 y) を ICP-MS で分析するときの収率トレーサである $^{95\text{m}}\text{Tc}$ を 40MV AVF のサイクロトロンを用いて $^{93}\text{Nb}(\alpha, 2n)^{95\text{m}}\text{Tc}$ で製造した後、照射した金属ニオブを 1100°C に加熱して昇華法で $^{95\text{m}}\text{Tc}$ を回収している。 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ の昇華法による Nb からの回収は湿式分解法より不純物汚染に関して優れていた。

23) “ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CARBON-14 ON ION EXCHANGE RESIN IN NUCLEAR POWER

PLANT"

K. P. LEE, H. J. KIM, K. S. PARK, D. W. KANG, C. HUH

韓国 Wolsung 原子力発電所は重水炉で ^{14}C の 95% は重水減速材中で生成している。これらの ^{14}C はイオン交換樹脂に吸着回収されている。様々な条件下での ^{14}C のイオン交換樹脂への吸着特性が調べられた。

24) "SORPTION BEHAVIOR OF Am(III) ONTO GRANITE"

A. KITAMURA, T. YAMAMOTO, H. MORIYAMA, S. NISHIKAWA

長寿命放射性核種である Am(III) の花崗岩への吸着を調べている。産地が異なる花崗岩について、バッチ法により異なった pH やイオン強度条件下で 1 週間 Am(III) を含む溶液と振とうした後、溶液中の Am(III) を測定し吸着係数を求めた。吸着係数は pH が高くなると、またイオン強度が低くなると増加した。吸着現象は静電二重層モデルで解析された。

25) "SAMPLE TREATMENT TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL RADIONUCLIDES IN THE NUCLEAR POWER STATION AREA"

H. J. WOO, S. Y. CHO, S. K. CHUN, Y. S. KIM, D. W. KANG, K. B. SUBG

原子力発電所周辺の ^{14}C 環境モニタリングのための試料取り扱い法を述べている。地下水 100 リットルを酸性にしガスを循環させて無機形の ^{14}C をアルカリ溶液に吸収させている。生物試料は燃焼法で、スタックからの放出気体はアルカリ溶液に通した後、500°C の Pd/A1 触媒を通し炭化水素形の ^{14}C を酸化してアルカリ溶液に回収している。アルカリ溶液に吸収させるときの同位体効果を調べたところ、約 1.2% の誤差しか与えないことがわかった。 ^{14}C は二酸化炭素吸収剤に吸収させ液体シンチレーションカウンターで測定している。

26) "ANOMALOUS ^{90}Sr DEPOSITION DURING FALL, 1995 AT MRI, TSUKUBA, JAPAN"

Y. IGARASHI, M. AOYAMA, T. MIYAO, K. HIROSE, M. TOMITA

1990 以降の ^{90}Sr と ^{137}Cs の降下量はおおよそ 150 と 300 mBq/m²/y であり、英国での測定と同レベルある。これらのソースは地表面からの再浮遊と考えられている。日本の土壤の $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比と降下物の比から判断すると、大気中のこれらの核種はアジア大陸起

源と考えられる。1995 年にこれまでと大きく違う $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比が観察されたが、観察された ^{90}Sr の過剰は ^{90}Sr 電源を搭載した人工衛星の事故により放出された可能性がある。

27) "ATMOSPHERIC DEPOSITION OF S-35"

S. OSAKI, S. SUGIHARA, Y. TAGAWA, T. CHIJIWA, Y. MAEDA

エアロゾル、降下物、雨の中の ^{35}S が 10 日ごとに 1 年間測定された。 ^{35}S の平均値としてエアロゾルは 0.078mBq/m^3 、降下物は $41\text{mBq/m}^2/\text{y}$ 、雨は 0.045mBq/l が得られた。 $^{32}\text{P}/^{7}\text{Be}$ と $^{35}\text{S}/^{7}\text{Be}$ から計算されるこれらの核種の滞留時間は大きく異なった。この原因は大気上層で生成した ^{35}S は二酸化硫黄と硫酸イオンの化学形を取り得るが、 ^{32}P はリン酸イオンとして挙動するためとしている。 $^{32}\text{P}/^{7}\text{Be}$ から求められた滞留時間は 10-50 日であった。

28) "CHARACTERISATION OF LOW LEVEL RADIOACTIVE SOLID WASTE INCINERATION PRODUCTS"

V. SUBRAMANIAN, D. S. SURYA NARAYANA, A. R. SUNDARARAJAN, P. M. SATYASAI, J. AHMED

放射性廃棄物の燃焼で生成する微粒子の大きさと放射能の関係が調べられた。比放射能は生成粒子が小さくなるほど高くなることがわかった。

29) "DISTRIBUTION AND MEAN RESIDENCE TIME OF NATURAL RADIONUCLIDES IN THE FOREST ECOSYSTEM"

S. SUGIHARA, S. OSAKI, T. BABA, Y. MAEDA, Y. INOKURA

森林生態系での ^{7}Be 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po の分布を明らかにするために、雨、植物、土壤について測定が行われた。樹冠への入力は雨によるとすると、樹冠から失われる出力と入力の比は、 ^{7}Be と ^{210}Pb で 0.6、 ^{210}Po で 1.3 であった。これらの核種の生態系での移行モデルを作り解析している。

30) "GEOCHEMICAL ASSOCIATION OF CS-137 AND PU-239, 240 IN THE OLIGO- AND MESOTROPHIC LAKE SEDIMENTS"

S. NAGAO, T. MATSUNAGA, S. MURAOKA

栄養状態が異なる湖の堆積物中の ^{137}Cs と $^{239},^{240}\text{Pu}$ の分析を行った。堆積物は分別溶解

法で処理し、炭酸塩、酸化物、有機物硫化物、残渣の各フラクションについて ^{137}Cs と $^{239},^{240}\text{Pu}$ の分布が調べられた。いずれの湖においても放射能は有機物硫化物と残渣フラクションに高かった。しかし、 $^{239},^{240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ 比は湖で異なることから、湖水中の微生物活動がこれらの核種の堆積物への移行に関与していることが考えられる。

31) "A WET METHOD OF CARBON EXTRACTION FROM IRON ARTIFACTS FOR ^{14}C AGE MEASUREMENT WITH AMS"

H. ODA, T. NAKAMURA, M. FURUKAWA

鉄製品の年代測定のために、鉄中の炭素を回収する方法を述べている。鉄は CuCl_2 に溶解させ、炭素はコロイドとして凝集沈殿させる。沈殿した金属銅はろ過後、酸に溶解させて取り除く。炭素は二酸化炭素に変換して精製した後、還元してグラファイトとして AMS で分析する。本手法により AMS 測定に必要な炭素 1mg を環境中の炭素の汚染なしに回収できることがわかった。

32) "HOST PHASE OF PLUTONIUM-239, 240 AND AMERICIUM-241 IN DEEP-SEA SEDIMENT"

M. A. HAQUE, T. NAKANISHI

深海底堆積物中の $^{239},^{240}\text{Pu}$ と ^{241}Am が分別溶解法で 5 つのフラクションに分けて定量された。5 つのフラクションは、イオン交換、炭酸塩、鉄マンガン酸化物、有機物、残渣である。特定のフラクションへの核種の偏りは見られなかった。その分布は採取場所で大きく変化した。 $^{241}\text{Am}/^{239},^{240}\text{Pu}$ 比は 1.22-3.78 であり、グローバルフォールアウトの値より 4-12 倍高い。これは海水中からの Am の除去効率が Pu より高いことが原因と考えられる。

33) "MEASUREMENTS OF Ra-226 IN SCALE SAMPLES USING GAMMA-RAY SPECTROSCOPY"

A. AKSOY, M. N. AL-HADDAD, F. Z. KHIARI

水道水などの配管に付着しているスケールに含まれる ^{226}Ra を定量する方法を述べている。スケール中の ^{226}Ra は $\text{NaI}(\text{Tl})$ により γ 線測定で定量されるが、IAEA の標準 ^{226}Ra により校正を行っている。その結果、 ^{226}Ra の検出限界は 0.7Bq/kg であった。サウジアラビアのスケール中の ^{226}Ra は 369-1166Bq/kg であった。

4.3.2 International Meeting on Influence of Climatic Characteristics upon
Behavior of Radioactive Elements
1997.10.14-16, Rokkasho Village, Aomori, Japan

(1) 概要

本会議には特別講演を初めとして、22題の口頭講演と18題のポスター発表が行われた。この会議の目的は(財)環境科学研究所に建設中の全天候型人工気象実験施設の運用に先立ち、気象条件が放射性同位元素の環境中挙動に与える影響を広く討論しようとするものであった。口頭講演は放射生態学の歴史についてのキルヒマン教授の特別講演に始まり、セッションAでは環境研の全天候型人工気象実験施設の概要とそこにおける実験計画が説明され、次いで、世界の植物栽培用人工気象装置の紹介とその運転経験などが発表された。セッションBでは温帯や寒帯、又は特殊な気象条件下での放射性同位体の環境挙動に与える影響についての講演が行われた。セッションCでは熱帯や亜熱帯における環境挙動に関しての発表があった。これらの講演では、放射性同位体が気象条件、土壤環境や植物の種類に応じ独自の挙動をとる場合もあることが示され、示唆に富む内容であった。

ポスターの発表では、植物への移行についてトレーサー実験を行ったもの、野外調査を行ったもののように、従来からの研究手法のほかに、環境浄化を視点に置いたものが2件あり、今後の新しい方向性を示した。

セッションDでは放射生態学研究の今後についての討論が行われ、今後の方向性として多様な意見が出された。環境自体に対する影響の評価、分子レベルでの移行メカニズムの解明などが目新しいものであった。

(2) 特別講演

“The historical overview of radioecology in the world.”

R. Kirchmann, University of Liege, Belgium

世界の生態学の歴史 (R. Kirchmann ベルギー)

放射生態学は以下の3つの時期に分けて考えることができる。19世紀末から第2次

世界大戦まで、1950-60年代の大規模核実験の行われた時期、1960年代末から現代に至る原子力平和利用の拡大期である。3期を特徴づける研究は、第1期は生物学的影響の研究、第2期は環境中にもたらされた放射性同位体の挙動研究、第3期は民生用原子力サイクルに伴う研究である。チェルノブイリ事故による放射能汚染は放射生態学分野には未解明の分野が多いことを示した。これらの未解明の分野に関しては IUR の Task Force 1 によってまとめられ、将来の研究についての勧告がなされている。

(3) セッション A

- 1) "Design of the Artificial Climate Experiment Facility (ACEF) of Institute for Environmental Sciences."

K. Kondo, Institute for Environmental Sciences, Japan

環境科学技術研究所の人工気象実験施設(ACEF)の構想について

(環境動態研究部 近藤 邦男)

環境研に建設中の全天候型気象実験施設について、その概要を紹介した。日本の気象条件、青森県独特の気象についての説明を行い、施設の必要性、内部設備の性能についての設計目標などについて講演した。

- 2) "Preliminary research programs for the ACEF of Institute for Environmental Sciences."

S. Hisamatsu, Institute for Environmental Sciences, Japan

環境科学技術研究所の特殊気象実験施設(ACEF)における研究計画について

(環境動態研究部 久松 俊一)

環境研に建設中の全天候型気象実験施設で行うことを計画している研究についての予備的な計画を紹介した。やませ、降雪、降雨(酸性雨)などの気象条件に関連した作物の元素代謝、トリチウム、環境回復、細胞レベルでの元素移行メカニズム、土壤中元素の可給態などの項目について説明を行った。

- 3) "Research in Risoe Environmental Risk Assessment Facility, RERAF."

A. Jensen, Risoe National Laboratory, Denmark

リソ研究所の環境リスクアセスメント施設での実験について

(A. Jensen デンマーク)

リソ国立研究所のファイトトロンについての紹介が行われた。この施設の植物栽培チャンバーの特徴は、大型の樹木の実験が可能であることと、空気と土壌の温度を独立にコントロールできることである。後者は、実際の自然をシミュレートしようとする場合には極めて重要であることが示された。

4) "The design of radioecological experimental facilities in CIRP."

J. Li and J. Lian, China Institute for Radiation Protection, P. R. of China
CIRP での中国の放射生態学実験施設構想について

(李 建国 中国)

CIRP の実験施設も建設中であるが、この施設は植物にエアロゾルを散布し、その挙動を研究しようとするものである。そのため、3 種類のエアロゾル発生方法を備え、エアロゾルの種類による影響の違いを調査することができる。

5) "Controlled lysimetric environmental facility at IPSN: Assessing accidental radioactive contamination."

F. Brechignac, Institute for Nuclear protection and Safety (IPSN), France
ICPN の環境調節ライシメーター施設について

－突発的な放射能汚染の評価－ (F. Brechignac フランス)

キャダラッシュの大規模な実験施設について紹介が行われた。これは原子炉のメルトダウン事故時に発生するエアロゾルの作物や土壌への移行及び内部での挙動を調査するために特化して造られた施設である。土壌の違いによる元素挙動の差を調べるためにヨーロッパ各地の土壌を、1 辺が約 1m の立方形に切り出し、これをそのまま研究所に運び込んで実験に用いている。また、ヨーロッパ各地の気象条件が再現できるようになっており、実際の現地の気象に合わせて日照、温湿度、降雨をコントロールしている。用いるエアロゾルは原子炉燃料のモックアップサンプルを作り、これに放射性同位体を混合して約 3000°C に熱して発生させ、メルトダウン時を模擬している。

6) "Photosynthetic and transpirational characteristics of plants in closed systems"

with artificial lighting."

T. Kozai, C. Chun, E. Goto*, K. Iwabuchi*, T. Shibuya, Y. Kitaya**, G. Niu, J. Heo and C. Kubota, Chiba University, Japan. *The University of Tokyo, Japan.
**Osaka prefecture University, Japan

人工灯下での閉鎖系における植物の光合成、転流における特徴について

(千葉大学 古在 豊樹)

宇宙基地などの植物栽培を模擬し、宇宙で想定される環境下で植物がどのような反応を示すかを検討した。低圧力下で、使用できるエネルギーが限られている場合の最適な栽培条件の確立に向けての基礎実験が行われていた。

7) "Importance of the thermal environment of growth chambers for understanding experimental results."

T. Hamasaki, Tohoku National Agricultural Experiment Station, Japan

グロースチャンバー内温度環境が実験結果に与える影響の重要性について

(東北農業試験場 濱寄 孝弘)

チャンバー実験はどうしても自然条件下での実験と差が出てしまうが、その差の原因を探る発表である。チャンバー実験においては気温のコントロールだけが行われるのが通例であるが、土壤の温度と植物自体の温度のコントロールが、重要であることが示された。

(4) セッション B

1) "Influence of the Yamase wind on growth and yield of paddy rice in Aomori Prefecture."

K. Anamizu, H. Hasegawa* and Y. Maita*, Agricultural Experiment Station, Japan.

*Green Bio Center, Japan

青森県の水田稻作に対するやませ気候の影響について

(青森県グリーンバイオセンター 長谷川 一)

主として東北地方の太平洋側の特徴的な気象である。やませについての紹介と発生のメカニズムについての説明がなされ、農作物に与える影響、実際の被害と対策について

解説が行われた。

- 2) "Transfer factors for plants and mushrooms obtained in the field in Aomori, Japan."

H. Tsukada, Institute for Environmental Sciences, Japan

青森県で得られた植物及びキノコの移行係数について

(環境動態研究部 塚田 祥文)

青森県で採取された農作物について、土壤から作物への各種元素移行係数について報告した。土壤中の元素濃度と移行係数の関係から各種元素は数種類のグループに分類できた。また、キノコの Cs については放射性の Cs と安定 Cs の移行係数が異なっており、可給態の研究が重要であることが示された。

- 3) "Radionuclide transfer in alpine regions."

M. H. Gerzabek, M. Demerci, K. Roth* and F. Strebl, Austrian Research Centre Seibersdorf, Austria. *Federal Office and Research Center for Agriculture, Austria
高山地域での放射性核種の移行について

(Martin Gerzabek オーストリア)

アルプスの山地においてチェルノブイリ起源の放射性 Cs について土壤から牧草への移行係数を調べたところ、非常に高い値が観察された。この原因を特殊な気象条件、土壤条件の関連で説明しており、これらの条件が移行係数に大きな影響を与えることを示した。

- 4) "Climatic influence on root uptake of Cs and Sr by pasture plants: Evidence from field experiments in northern Germany."

G. Kirchner and S. Ehlken, University of Bremen, Germany

牧草の Cs と Sr の経根吸収に対する気象の影響について

—ドイツ北部の野外実験— (G. Kirchner ドイツ)

ドイツでの実フィールドにおいて、放射性 Cs と Sr の土壤から植物への移行係数の変化を追跡し、どのような気象要因の影響が大きいかを検討した。その結果、降水や気温との相関は弱く、このフィールドデータだけでは移行係数の変化を十分に説明できなか

ったが、土壤含水率とは相関が認められ、有望と思われた。

5) "Transfer of ^{137}Cs from soils to plants in Greece."

B. Papastefanou and M. Manolopoulou, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

ギリシャでの土壤から植物への ^{137}Cs の移行について

(C. Papastefanou ギリシャ)

ギリシャにおける土壤、草、木の葉のチエルノブイリ起源放射性 Cs 濃度を観測し、土壤から植物への移行係数の変化を長期に渡って追跡した。

6) "Climatic influence on the transfer of radio and stable iodine in the agro-ecosystem. -Accumulation and leaching of iodine through the soil profile-"

K. Yuita, National Institute of Agro-Environmental Sciences, Japan

農業生態系における放射性及び安定ヨウ素の移行に対する気象の影響について

－土壤の特性によるヨウ素の蓄積と溶出－

(農業環境技術研究所 結田 康一)

土壤中の I の起源、土壤からの溶出をフィールド調査や、実験室内実験などにより総合的に行った成果を発表した。更に、日本や世界の土壤中の I レベルについての調査結果が報告された。

(5) ポスターセッション

[Environment]

1) "Seasonal variation of atmospheric sodium at Rokkasho, Aomori."

H. Kawabata, S. Ueda and K. Kondo, Institute for Environmental Sciences, Japan
六ヶ所村における大気中のナトリウムの季節変動

(環境科学技術研究所 川端 一史)

海から陸への海塩の移行を調べるため、1995 年 10 月から 1997 年 3 月までの青森県六ヶ所村の 2 カ所で大気降下物を集めた。得られた湿性及び乾性降下物試料中ナトリウムと塩素には強い相関があり、海水の組成比と一致することから海塩由来であることがわかった。また、Na 降下量の 70%は湿性降下物に由来し、冬季に高く夏季に低い季節変

化傾向を示した。

- 2) "High-resolution analysis of solids and pore solutions of terrestrial soils: What can we learn about element migration?"

H. J. Brumsack, H. Heinrichs*, G. Boettcher* and M. Pohlmann**, University Oldenbrug,

Germany. *Geochemisches Institut, Germany. **Geologisches Landesamt Mecklenburg-Vorpommern, Germany

陸上土壤の固体及び土壤間隙水の高分解能分析：元素挙動について何がわかるか？

(H. J. Brumsack ドイツ)

土壤間隙水を採取するためのプラスチックで内張りした圧搾装置を開発し、従来のサクションライシメーターと比較した。新装置では、圧力を増すにしたがって Si、Mn、Ca、K、Na、Al、Fe、Cd、Zn 濃度が増え、微少な空隙に存在する間隙水中の元素濃度が高いことを示した。また、サクションライシメーターに比較して深度方向に高い空間分解能が得られ、pH や元素濃度の細かな分布を探ることができた。

- 3) "Behavior of radioiodine in soil-water system."

R. Seki, H. Torimaru and R. Ikeda, University of Tsukuba, Japan

土壤-水の系におけるヨウ素の挙動

(筑波大学 関 李紀)

森林土壤における長半減期核種の深度分布を調べたところ、⁹⁹Tc、¹³⁷Cs、²³⁷Np、Pu、²⁴¹Am は下の層にまで移動していたが、放射性 I は落葉層と 0-5cm 層に蓄積されていた。更に、¹²⁵I のトレーサーを用いて分配係数を求めたところ、土壤の風乾、凍結、燻蒸、100°C 以上の加熱、オートクレーブ、γ線照射温度によって分配係数が低下した。また、無処理土壤における分配係数の温度変化を調べたところ、0°Cから 20°Cまでは高くなつたが、それ以降は減少した。これらを考慮すると、放射性 I の土壤への吸着には土壤微生物が吸着に関与していると考えられる。

- 4) "Background levels of trace and ultra-trace elements in soils and waters in Japan."

S. Yamasaki and A. Tsumura*, Graduated School of Tohoku University, Japan. *National Institute of Agro-Environmental Sciences, Japan

日本の土壤及び水における微量・超微量元素の天然レベル

(農業環境技術研究所 山崎慎一)

日本の土壤 365 サンプル及び雨水 110 サンプル、河川水 25 サンプルにおける微量・超微量元素を ICP-MS で測定した。土壤中の元素濃度は水中の濃度よりも少なくとも 3 衍は高く、最大最小の濃度範囲は土壤で 100 倍、水では 1000 倍であったが、土壤と水試料の共通点として以下の点が上げられる。すなわち、Sc から Zn までの元素は他の元素よりも濃度が高いが、例外は Pb、Th、U である。また、原子番号が偶数の元素の大部分は隣り合う奇数の原子番号の元素よりも濃度が高かった。

5) "Accumulation of radionuclides in the bottom sediment of the Brackish Marsh Obuchi."

S. Ueda, H. Kawabata, H. Hasegawa, N. Sakurai and K. Kondo, Institute for Environmental

Sciences, Japan

尾駒沼湖底堆積物中における放射性核種の蓄積

(環境科学技術研究所 植田 真司)

尾駒沼の湖底堆積物を粒子径別に採取し、¹³⁷Cs の分析を行った。その結果、砂質の堆積物では粒子の細かなフラクションに ¹³⁷Cs が高い傾向があった。また、シルト質の堆積物では有機物量と ¹³⁷Cs の濃度は密接な関係にあることがわかった。

[Plant]

1) "Multitracer study on uptake of elements by komatsuna."

S. Ambe, T. Shinonaga, T. Ozaki, S. Enomoto, H. Yasuda* and S. Uchida*, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Japan. *National Institute of Radiological Sciences, Japan

コマツナへの元素の取り込みに対するマルチトレーサーの研究

(理化学研究所 安部 静子)

マルチトレーサー法を用いて、水耕栽培におけるコマツナの経根吸収を Be から Re に至る 20 元素について調べた。結果は蒸散を考慮した選択率 $S=A/(TC_0)$ で表した。ここで A は植物中の RI 濃度、T は蒸散量、 C_0 は水耕液中の RI 濃度である。アルカリ金属やアルカリ土類元素の選択率は水耕液中の電気伝導度と逆相関が認められ、他の大部分の元素にも同様の傾向があった。一般的に非必須元素は葉よりも根に蓄積した。

- 2) "Terrestrial transfer factors derived from different climatic regions of China."

J. Li, S. Qin and Y. Qi, China Institute for Radiation Protection, P. R. of China
中国の各種気象域における移行係数

(Li Jianguo 中国)

中国各地における米、小麦を始めとする農作物について U、 ^{226}Ra 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{131}I 、 ^{60}Co の移行係数について調べた。中国での温帯域と亜熱帯地域を比較すると移行係数は亜熱帯地域のほうが低かった。この原因は気候のほか、土壤の種類も寄与している。

- 3) "Transfer of some selected radionuclides and trace elements from soil to plant"

Y. Muramatsu, T. Ban-nai, S. Yoshida and S. Uchida, National Institute of Radiological Sciences, Japan

放射性元素及び微量元素の土壤から植物への移行

(放射線医学総合研究所 村松 康行)

室内実験で、イネ、ホウレンソウ、トマト、大根、豆などへの ^{125}I 、 ^{137}Cs 、 ^{85}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{54}Mn 、 ^{65}Zn の移行係数を調べるとともに、ICP-MS を用いることにより、微量元素の移行係数を調べた。用いた土壤は黒ボク土、灰色低地土である。葉菜の移行係数が他の野菜と比較してはるかに高い値を示した。また、白米については Zn を除き、低い値を示した。I、Sr、Mn の移行係数は若い葉よりも古い葉が高く、Zn では逆であった。黒ボク土における ^{137}Cs の移行係数は灰色低地土よりも高かった。また、イネの場合は I がよう化メチルとなって蒸発することが認められた。

- 4) "Uptake and translocation of Sr, Tc and Cs in soybean plants."

T. Shinonaga, S. Ambe and I. Yamaguchi, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Japan

大豆への Sr, Tc, Cs の吸収及び移行

(理化学研究所 篠永 妙子)

マルチトレーサーと ^{137}Cs を用いて、大豆による Sr, Tc, Cs の吸収と移行を調べた。その結果、各部位における元素の取り込み率は曝露開始後の時間に関する 2 次式で表され、200 時間程度までは増加するが、その後は低下した。これは成長による希釈によるものであるが、葉や茎ではトレーサー量そのものも減少しており、転流もあると思われる。また、Cs や Sr では豆とさやの移行率は同様であったが、Tc では豆への移行は少なかった。更に、トレーサーを与えた後に収穫した豆を発芽させて、1~9 葉期まで育て、トレーサーの挙動を見たところ、Cs, Zn, Se, Rb, Sr が根から土壤へ分泌されることが判明した。

5) "Absorption and translocation of calcium in tomato plant at different air temperatures."

M. Ui, Institute for Environmental Sciences, Japan

室温の違いによるトマト中 Ca の吸収及び移行の変化

(環境科学技術研究所 宇井 瞳)

トマトにおける Ca の吸収と代謝を研究し、しり腐れ病(BER)との関連を見るために、温度変化の Ca 代謝および BER 発生率を検討した。その結果、高温下で BER の発生率が高く、果実中の Ca 濃度が低かった。また、気温の影響は根圏温度の影響よりも大きかった。

6) "Behavior of radiocesium and related stable elements in forest ecosystems."

S. Yoshida, Y. Muramatsu, W. Ruehm*, and A. Rantavaara*, National Institute of Radiological Sciences, Japan. *Institute for Radiation Hygiene, Germany. **Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, Finland

森林生態系における放射性セシウム及び関連元素の挙動

(放射線医学総合研究所 吉田 聰)

森林生態系における挙動を調べるため、土壤及び植物・キノコを対象として、放射性セシウム及び関連元素としてアルカリ金属及びアルカリ土類金属の量を測定した。その結果、植物では K, Rb, Cs, Mg の間によい相関が見られた。しかし、キノコでは Rb と Cs の間でしかよい相関は見られなかった。

[Remediation]

- 1) "Selection of plants for phytoremediation of soils contaminated with radionuclides and the impact of some parameters on plant uptake."

S. Gouthu, T. S. Arie, and I. Yamaguchi, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Japan

放射性核種で汚染された土壤のリメディエーション用植物の選択及び植物吸収における各種パラメーターの影響

(理化学研究所 S. Gouthu)

植物による土壤からの Cs と Sr の除去を目的として各種植物のスクリーニングを行った。その結果、キュウリとトマトの除去効果が高いことがわかった。これらの植物は必ずしも取り込み率が高いわけではないが、成長速度が速く、バイオマスが大きいため、適当と考えられた。また、生長期間中に除去される Cs と Sr 量は植物重量増加量と直接関連していた。更に、土壤から水に抽出されるフラクションを生長期間に渡って調べたが、抽出量と植物への取り込みに関連は認められなかった。除去に影響を与えるものとして *Fusarium oxysporum* Schlechtend. :Fr のような土壤微生物の関与が示唆された。

- 2) "Recovery of ^{137}Cs by bioreactor on *Rhodococcus erythropolis* CS98."

N. Tomioka, National Institute for Environmental Studies, Japan *Rhodococcus erythropolis* CS98 を用いたバイオリアクターによる ^{137}Cs の回収

(国立環境研究所 富岡 典子)

^{137}Cs を特異的に濃縮する *Rhodococcus erythropolis* CS98 を単離したが、この菌を半透膜内で生育させるバイオリアクターにより、溶液中の ^{137}Cs の回収を試みた。その結果、脱イオン水中の Cs をほとんど 10000 倍(乾燥細胞/水)濃縮できたが、実河川水では濃縮率は低下した。脱イオン水に K を加え、河川水と同様の K 濃度としたところ、濃縮率は 35% に低下した。

[Tritium]

- 1) "Uptake of heavy water vapor from atmosphere by plant leaves as a function of stomatal resistance."

M. Atarashi, H. Amano, M. Ichimasa*, Y. Ichimasa*, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan. *Ibaraki University, Japan

気孔抵抗関数としての植物の葉による大気中からの重水蒸気の取り込み

(日本原子力研究所 新 真理子)

HTO の大気一植物間移行を調べるため、重水を用いて大気からコマツナ及びハツカダイコンの葉への取り込みを調べた。ハツカダイコンの場合、相対湿度が高くなると葉の自由水中重水濃度／空気湿分中重水濃度比は高くなつた。

- 2) "Heavy water vapor release experiment in a greenhouse. -Transfer of heavy water to tomato and dishcloth gourd-

M. Ichimasa, T. Hakamada, A. Li Y. Ichimasa, H. Noguchi*, S. Yokoyama*, H. Amano*
and

M. Atarashi*, Ibaraki University, Japan. *Japan Atomic Energy Research Institute,
Japan

温室内での重水蒸気放出実験 トマト及びヘチマへの重水移行

(茨城大学 一政 満子)

HTO の大気一植物間移行を調べるため、温室内で重水蒸気の放出実験を行つた。茎を切り、水を集めることにより根からの吸い上げ、葉からの取り込みの量を調べた。その結果、組織中自由水中 HD0 の 1/3 は根から入つたもので、2/3 は気孔を経由したものであることがわかつた。

- 3) "Tritium transfer to komatsuna leaves and pine needles during HT chronic release experiment at Chalk River."

Y. Ichimasa, M. Ichimasa, H. Noguchi*, S. Yokoyama*, H. Amano* and M. Atarashi*,
Ibaraki
University, Japan. *Japan Atomic Energy Research Institute, Japan

Chalk River での長期間 HT 放出実験におけるコマツナの葉と松葉へのトリチウム移行
(茨城大学 一政 祐輔)

環境中に放出された HT の挙動を調べるために、1994 年 7 月 27 日から 8 月 8 日までカナダのチョークリバー研究所で HT 長期放出実験を行ない、コマツナと松の盆栽をばく露した。最初の数日の自由水 HTO 濃度は土壤 > コマツナ > 空気の順であったが、10-12 日目では土壤と空气中 HTO 濃度は植物の 2 倍となつた。土壤水や大気の HTO 濃度はコマツナ中での 2 倍であった。松葉の HTO の濃度は空気中よりも高く、一時は 3 倍にもなつた。

- 4) "Variation of tritium concentration in pine needles left on forest floor: Effect of rain and oxidation of atmospheric hydrogen and methane."

N. Momoshima, H. Kakiuchi, T. Okai and Y. Maeda, Kyushu University, Japan

林床に放置された松葉中トリチウム濃度の分布：雨、大気中のメタン及び水素の影響

(九州大学 百島 則幸)

松林の林床に放置した松葉中 ^3H 濃度の変化を調べた。週に 1 度ずつ滅菌、あるいは殺虫剤処理を行つたが、自由水、有機結合型 ^3H 濃度に無処理の試料との差は認められなかつた。両 ^3H 濃度とも、放置期間の降水中 ^3H 濃度より高くなり、これは ^3H 比放射能の高い大気中水素及びメタンが微生物により酸化されるためと考えられる。

[To human]

- 1) "Food consumption survey in Aomori Prefecture."

T. Iyogi, Y. Nakamura* and Y. Ohmomo Institute for Environmental Sciences, Japan.

*National Institute of Radiological Sciences, Japan

青森県の食品摂取量調査

(環境科学技術研究所 五代儀 貴)

青森県における成人の食品調査を 1991 年から 1994 年にかけて行った。1 人当たりの全摂取量を職業別に比較すると、農業従事者に最も高い値が得られた。また、青森県の全摂取量と海産物摂取量は国民栄養調査の全国平均値と比較して高いものであった。

(6) セッション C

1) "The relative importance of radioecological parameters in tropical and subtropical regions. -The use of a radiological consequence model to focus research"

F. Harris, R. Domel and J. Crawford, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australia

熱帯・亜熱帯地域における放射生態学のパラメータの相対的重要性について

—調査を絞るための影響モデルの利用—

(F. Harris オーストラリア)

熱帯、亜熱帯の放射生態学的パラメーターには未知の部分が多く、今後、求める必要がある。しかし、限られた資源の中で有効にパラメーターを求めるためにコンピューターモデルを作り、どのパラメーターを求めるのが最適かを決める必要がある。そのためのコンピューター・モデルシステムについての報告がなされた。

2) "Transfer of radionuclides from soil to vegetation in Taiwan."

Y. Lin, C. Wang and S. Lai Taiwan Radiation Monitoring Center, R. of China

台湾の陸上生態系における放射性核種の移行

(林 友明 台湾)

Sr と Cs について植物への移行係数をトレーサー法及び野外調査で調べた。野外調査の結果から Cs の移行係数はお茶の葉で 0.0054~0.0082、白米では Sr が 0.037、Cs が 0.097 であった。キノコの Cs の移行割合は、エノキタケが 10、マンネンタケが 10.2、シイタケが 3.8 未満であった。その他の野菜についても報告があった。

3) "A Comparative study on ^{137}Cs . Transfer from soil to vegetation in the Marshall Islands."

W. L. Robison, C. L. Conrado and T. F. Hamilton, Lawrence Livermore National Laboratory, USA

マーシャル諸島での 土壤から植物への ^{137}Cs の移行についての比較研究

(T. Hamilton 米国)

アメリカがマーシャル諸島で行った核実験の結果、実験場および周辺の島にはかなりの放射能汚染が残されている。珊瑚礁の島という特殊な条件のため土壤から植物への放

射性 Cs の移行率が極端に高いことが報告された。また、その原因についての討論がなされた。

4) "Soil to plant transfer of radionuclides in sub-tropical and tropical areas, results of an IAEA-IUR co-ordinated research programme."

M. J. Frissel, International Union of Radioecology, Netherlands

熱帯及び亜熱帯における放射性核種の土から植物への移行について

—IAEA・放射生態学連合共同調査プロジェクトの結果—

(M. J. Frissel オランダ)

放射生態学連合では既に温帶における移行係数等のパラメータの収集は行っているが、熱帯・亜熱帯地域におけるパラメータの収集は今までに行われていなかった。そこで、日本を含めた 14ヶ国 の科学者が集まり、移行係数のデータの収集を行った。その結果は IAEA から出版される予定である。さらに、熱帯地域の土壤から植物への移行係数と温帶における平均値の偏差について研究する必要が強調された。

4.3.3 1997 International Symposium on Environmental Radiation

(1997.10.20 Tsuruga, Japan)

1997年環境放射線国際シンポジウム

標記シンポジウムが今回始めて「保物セミナー in 敦賀」の一環として行われた。主催者は(社)日本原子力学会関西支部であった。参加者は100余名であった。支部長の山崎吉秀氏の開会の挨拶のあと、次の基調講演3件が発表された。

1) "The History of Environmental Monitoring in Taiwan"

Yu-Min Lin (Taiwan Radiation Monitoring Center)

台湾における環境放射線モニタリングの現状と問題点が報告された。

2) "The Present State of Environmental Monitoring in China"

Wang Hengde (China Institute for Radiation Protection)

中国における環境放射線測定の現状が発表された。クンシャ原子力発電所サイトの放射線測定の実際が、原子力発電所設置前後連続的にモニターした結果について詳しく述べられた。

3) "Review on Indoor/Outdoor Radon Measurements in Korea"

Yoon Shin Kim (Hanyang University)

パッシブラドンモニターを用いて韓国の代表的な何箇所かでラドンの連続測定が行われており、地形に由来するラドン濃度の変化が発表された。

これらの講演に引き続いて環境放射能に関する一般講演14件(内1件欠席)が発表された。講演発表・質疑応答とともに全て英語で行われた。特別印象に残り当報告書に関連を有していると思われるものを以下に列記する。

4) "Present Situations of Environmental Radiation Monitoring in Taiwan and Japan."

N. Fujinami (Kyoto Prefectural Institute of Hygienic and Environmental Sciences)

1997 年に藤波氏が台湾でモニターした環境放射線の結果を近年の日本での状況と比較検討した。前者ではコバルト-60 が検出されたのが特徴的であり、今後日本との共同研究の推進が不可欠であろう。

5) "Natural Radiation and Radiation-Induced Luminescence"

T. Hashimoto (Niigata University)

天然鉱物への自然放射線の長期にわたる作用は放射線作用の蓄積をもたらし、試料の加熱や光励起によりルミネッセンスとして測定可能である。これらルミネッセンスは地中の放射性物質の濃度と照射年代に関係しており、後者に注目すればルミネッセンス年代測定法として利用できる。

6) "An Analysis of Combined Standard Uncertainties in Radioactive Environmental Measurement"

Te-Chi Kuan (Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan)

放射化学分析をともなう放射性物質の定量に係る精度に影響する因子について論議した。

7) "Simple Measurements of Cosmic Ray Exposure in International Airflights"

K. Fujitaka (National Institute of Radiological Sciences)

飛行中の宇宙線による放射線被曝に関して、実際に日本からブラジルへの往復並びにブラジル国内便を往復し、ポケット線量計などを駆使して測定した。

8) "Challenge to Detection Limit of Environmental Radioactivity"

K. Komura (LLRL, Kanazawa University)

尾小屋鉱山跡を利用して、極く低バックグラウンドγ線測定室を設置した。20cm の古鉄と 5cm 低放射能レベル鉛で遮へいし、窒素ガスを流して出来るだけ天然放射線源を除去した結果、95.5%の相対効率を持つ同軸型 Ge 検出器で 100-2800 keV の全領域でバックグラウンドは 1.26cpm にまで低下できた。10000 分測定を行えば、50g 試料の使用で U, Th それぞれ 2ppb, 3ppb が、¹³⁷Cs で 1.1mBq まで検出可能である。

9) "Radioactive Disequilibrium of Uranium and Thorium Series Nuclides in

River Waters from Ta-Tun Volcano Group Area in Taiwan"

Tieh-Chi Chu, Jeng-Jong Wang, and Hui-Ling Huang (National Tsing Hua University, Taiwan)

半導体アルファスペクトロメトリと液体シンチレーション計測法を用いて河川水中の、天然放射性核種である ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra の放射能を定量した。トリウム系列の非放射平衡が観察され、 α 反跳現象以外にラジウムの水への易溶性が寄与していることが分かった。

10) "Equilibrium Factor and Unattached Fraction of Radon Progeny Measurement at Kaohsiung Taiwan"

Chaing-Jiang Chen, Chi-Chang Lie and Yu-Ming Lin (Radiation Monitoring Center, Taiwan)

Rn-由来の被曝線量評価にとって、放射平衡因子: F_p と非付着割合: f_p が重要となる。台湾の数箇所でこれらの因子を測定した。

11) "Natural Radionuclides in both the Coast Soil and the Land Soil"

H. Hayakawa, S. Igarashi and H. Matsuura (Fukui Pref. Environmental Radiation Research and Monitoring Center)

砂試料と比較して土壤試料には U と Th 系列核種濃度が高かった。一方、 ^{40}K にはそのような差異は見られなかった。海岸砂の粒子径への天然 RI 濃度の依存性も調べた。

12) "Long-Lived Artificial Radionuclides in Environment"

M. Yamamoto (LLRL, Kanazawa University)

長寿命環境放射性核種濃度の定量に関する発表であり、 γ スペクトロメトリおよび α スペクトロメトリとともに近年 ^{99}Tc の分析定量に ICP-MS が使われてきている。これらの手法を駆使して旧ソ連の核実験サイトの環境放射能分析を行った結果をまとめている。

4.3.4 The 7th International Symposium on Radon and Thoron

in the Human Environment

1997.10.23-25, Tohwa Univ. Fukuda Minerva Hall, Fukuoka, Japan

人間環境におけるラドンおよびトロンの第7回国際シンポジウム

標記シンポジウムが1997年10月23-25日の日程で福岡の東和大学で開催された。ラドン及びトロンの人体影響評価に関しては、環境科学、疫学、生物学などの幅広い分野から種々の研究が世界的に行なわれている。その中でも、特に関心があるのは低線量域での線量応答関係であるが、未解明な点が多く残されている。このシンポジウムは、ラドン及びトロンに关心のある世界の学者が一同に会して、各国のラドン研究の現状、地球化学分野へのラドンの応用（特に地震予知）、人体影響評価に係わる最近の進歩を発表した。発表は、セッション毎に2~3件講演方式で、他はすべてポスター方式で行なわれ、100件近くあった。時間的な余裕があり、評価は良かった。参加者は、20~30カ国から計約150名であった。後日、このシンポジウムの全内容がProceedingsとなって刊行される。

以下に講演方式で発表されたものについて簡単に紹介する。

(1) Measurements and Calibration

[講演]

- 1) "Instruments and methods for measuring radon/thoron and their progeny--calibrations, intercomparisons and particle size"

Andreas C. George (Radon Testing Corporation of America)

ラドン娘核種濃度の粒度分布測定のレビューを紹介

- 2) "Passive methods for environmental radon and thoron monitoring"

Takao Iida (Nagoya Univ., Japan)

名古屋大学で開発してきたラドン、トロンの測定法および屋内、屋外レベルを紹介

- 3) "A prospective assessment of the Po-210 surface collection method for estimating Rn-222 exposure"

Philip K. Hopke & B. Fitzgerald (Clarkson Univ., Potsdam, N.Y.)

長期ラドン被曝評価の指標としてガラスなどの固体表面に蓄積した ^{210}Po の測定の有効性を発表

[15件のポスター発表]

- (2) Radon and Thoron related to the Earthquake

[講演]

- 1) "Radon and earthquakes: An overview"

Chi. Yu, King (Tokyo Univ., Japan)

世界各国で地震予知の目的で地下水、土壤空気、大気中ラドンのモニタリングを実施している。その際、地震にたいして"sensitive"な場所の選定が重要であり、活断層での散逸ラドンガスの測定が地震予知に有効ではないかと指摘

- 2) "Radon observation for earthquake prediction"

Hiroshi Wakita (Tokyo Univ. Japan)

1973年以來地震予知の目的で地下水のラドン測定を実施してきた。神戸地震でラドン濃度の変化に加えて地下水に溶存する化学成分の変化も検出された。空間的にいくつかの場所を選定し、来地震予知に係わるシグナルの同時異常検出が重要。

20年間の観察から以下のことが分かった。(1) 大きな地震の場合、発生前に地下水のラドン濃度に変化がある、(2) 地震に"sensitive"な場所がある、(3) 地震に対しての感受性は時間と共に変化する。

- 3) "Geological fault exploration and earthquake prediction using radon"

Poa-Shan Weng (Department of Nuclear Science, National Tsing Hua Univ. Taiwan)

2つのプレートの相互作用のために台湾には多くの断層があり、地震も頻繁に起こる。過去において、TLDで、つぎに CN フィルム (spark counter を開発) でラドンを測定

してきた。これらの測定結果を報告

4) "Using variation of radon content in earthquake prediction in China"

Z. Zhang, Wei Zhang (Center for Analysis and Prediction, State Seismological Bureau, Beijing, China)

中国では、1968年以來地下水のラドン測定の全国的なネットワーク（366観測所）をつくり地震予知をおこなっている。これまでに $M_s \geq 5.0$ の地震についての 80 以上の前兆データを蓄積してきた。ほとんどの場合、ラドン濃度の変化が地震の起こる前に生ずる。地震発生前のラドン濃度変化にはさまざまなメカニズムが関与しているが、おもなメカニズムは地殻の Stress-stain である。

ラドン濃度の異常は、大きく分けて tectonic movement に由来する異常と地震に由来する異常があるのでこの識別が地震予知にとって最も重要な問題の 1 つである。

[10 件のポスター発表]

(3) Environmental Radon and Thoron

[講演]

1) "Modeling radon flux from the earth's surface"

Stephen D. Schery (New Mexico Institute of Mining & Technology)

地球表層からのラドン flux より世界的の各地域の大気中（屋外）ラドン濃度を評価する試みを発表。結果として、データ不足を指摘

2) "Modelling of radon transport in porous media"

Emiel Van der Graaf (Kernfysisch VERNELLER Institute, Netherlands)

建築材、気象、床の土壤特性データなどを用いていかにして室内ラドン濃度を予測することができるかをモデル計算。ここでは porous 土壤中のラドンの輸送モデルを中心にして発表。

3) "Airborne radon concentrations in different environments in Korea"

Yoon-Shin Kim (Hanyang Univ., Korea)

韓国の室内および屋外のラドン測定の現状報告

[23 件のポスター発表]

(4) Indoor Radon and Thoron

[講演]

1) "Radon in the United Kingdom"

Gerry M. Kendall (National Radiological Protection Board, UK)

イギリスのラドン濃度についての Action Level は 200 Bq/m^3 である。350,000 家屋の室内ラドン濃度を測定してきた結果、約 10%が Action Level を超えていた。

2) "Indoor radon levels and measurements in China"

Hengde Wang (China Institute for Radiation Protection, China)

中国の室内ラドン濃度のレビューを報告。室内ラドン濃度の人口重みつき平均及び平衡等価濃度は、 23.5 及び 11.5 Bq/m^3 であった。年間実効線量当量は 0.786 mSv と評価

3) "Assessment of radiation dose from exposure to radon and thoron progeny"

Stephen B. Solomon (Australian radiation Laboratory, Australia)

オーストラリアのラドンおよびトロン測定、線量評価について発表。特に Effective Dosimeter の開発とその応用にも言及。

[22 件のポスター発表]

(5) Radon in the Water

[講演]

1) "Radon in natural water"

Kimiko Horiuchi (Otsuma Women's University)

液体シンチレーション法によるラドン測定法の開発とその応用として地下水の流動お

より温・鉱泉ラドン濃度について発表

[3件のポスター発表]

(6) Dosimetry and Health Physics

[講演]

1) "Medical experiences in the Japanese radon spa Misasa"

M. Mifune & H. Morinaga (Hospital of Okayama University)

三朝温泉は日本の温・鉱泉中で放射能の最も高い温泉の1つである。温泉の平均ラドン濃度は 437 Bq/liter である。戸外、普通の家屋内、温泉浴場内の空気中のラドン濃度は、それぞれ 40, 89, 807 Bq/liter である。年間の平均被曝線量は 0.69 WLM である。三朝地域の人々の肺癌死亡率はコントロール地域の人々のそれより低い（統計的な有為さは認められない）ことが判明（低線量ホルミシス効果か？）。

2) "Biological and therapeutical effects of radon"

Peter Deetjen (University of Innsbruck, Austria)

ラドン濃度の高い温泉 (300-3000 Bq/liter) を利用して、ラドン治療が世界のいくつかのところで行なわれている。動物実験により、種々の臓器のラドン暴露の病理学的データなどが得らつてあり、これらのデータは患者のラドン治療の効果を解明する手掛かりを与える。

3) "Radon: Characteristics in air and dose conversion factors"

J. Porstendorfer (Isotope Laboratory for Biological and medical research, Georg-August Univ., Germany)

Dose conversion factor について、unattached and attached radon decay products の評価の重要性を指摘

4) "Health effects and radiation dose from exposure to radon indoors"

Gun Astri Swedjemark (National Institute for Radiation Protection)

ICRP や WHO などのいくつかの機関から、ラドン被曝は人間の健康に有害であると指摘されている。そのリスク評価の基礎は、鉱夫の疫学研究による。現在さらなる集団の疫学調査や動物実験がおこなわれている。他の要因（タバコ）との複合効果も主要なテーマになっている。これまでの研究成果が、肺癌に対してラドンが約 5% の Excess リスクを示唆する（疑問視する意見もあったが？）

5) "Effective dose to radon progeny in Japan"

Michikuni Shimo (National Institute of radiological Sciences)

ラドン吸入による日本人の実効線量当量を種々の誤差も踏まえて男性及び女性に対して 0.54 及び 0.48 mSv/y と評価した。これらの値は、UNSCEAR1993, ICRP Pub. 65 の値の 1/2~1/3 である。

6) "Test of the linear-no threshold theory of radiation carcinogenies"

Bernard L. Cohen (University of Pittsburgh, USA)

ラドン被曝と肺癌死亡率 の関係について、アメリカの 1729 事例を用いて、放射線誘発癌にたいしての linear-no threshold theory (LNT) が低線量域であてはまるかどうかを検討した。結果は、実験的に証明することは不可能だが、低線量域で linear-no threshold theory が成り立たないこと (threshold がある) を示唆.

4.3.5 Sixth International Conference on the Chemistry and Migration Behavior
of Actinides and Fission Products in the Geosphere — Migration'97

開催地：仙台（日本）

開催日時：1997年10月26-31日

主催：日本原子力学会

協賛：日本化学会、日本分析化学会、日本地球化学会

(1) 地質環境における拡散と移行 -B 1-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 地殻形成時におけるウラン、トリウムの移行
- 2) その場条件下における花崗岩ブロック中の天然割れ口における移行実験
- 3) 使用済み核燃料の Np, U, Pu, Am および Cm のベントナイト粘土への移行
- 4) Saxony/ ドイツにある混合ウラン尾鉱の地下水の同位体

(2) 無機および有機配位子との錯体 -A 2-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) オルソ珪酸水溶液による Eu(III) および UO_2^{2+} の錯体
- 2) レーザー励起光音響分光法による UO_2^{2+} および CO_3^{2-} 間の錯形成
- 3) 3 成分系である U(VI)-F-L ($L = CO_3^{2-}$, シュウ酸, ピコリン酸) の錯形成
- 4) 濃電解質溶液中の炭酸 Cm(III) 錯体の熱力学

(3) 地球化学モデルとモデリング -C 3-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 埋設システムの地球化学モデル 熱力学的研究の限界
- 2) 多成分放射性核種輸送のモデリングと地球化学的過程
- 3) 化学モデリング予測におよぼす要因不確定さの影響評価用 H A R P R O B の利用
- 4) 割れ口における吸着溶質の輸送への破断穴の影響 数値計算

5) 埋設広範質量輸送モデルの開発および多重容器の影響

(4) ポスターセッション I

無機および有機配位子による錯体 -P A 2-

コロイド形成 -P A 4-

地質環境における拡散と移行 -P B 1-

吸着／脱着現象 -P B 2-

データ選定および評価法 -P C 1-

データベース管理 -P C 2-

地球化学モデルとモデリング -P C 3-

(5) 溶解度および溶解反応 -A 1-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

1) アクチノイド元素の熱力学データ収集における困難性

2) 種々の濃度の塩酸中におけるランタニド金属の溶解エンタルピー 放射性廃棄物の長期間保存関連

3) 施設周辺の海水中の核分裂生成物の熱力学

25°C の Na^+ / K^+ / Mg^{2+} / Ca^{2+} / SO_4^{2-} / Cl^- / H_2O 系における Cs^+ および TcO_4^- イオンのためのイオン相互作用 (PITZER) パラメータ

4) U(IV) の溶解度制限固相の変化の研究

(6) 吸着／脱着現象 -B 2-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

1) リン酸ジルコニウムおよびトリウム表面への UO_2^{2+} イオンの吸着の熱力学および構造学的研究

2) モンモリロナイトおよび非孔性シリカへ吸着した Eu(III) 化学種のレーザー励起螢光分光法による特性化

- 3) 時間分解レーザー蛍光分光法によるシリカ表面への Cm(III) の吸着過程の研究
- 4) 固体粒子上に吸着したウラニル種のラマン分光法の研究

(7) 生物活動および有機物質の影響 -B 4-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 水圏における主成分としての天然有機物質の特性化
- 2) ニューメキシコの廃棄物分離パイロットプラント (WIPP) のアクチノイド元素輸送における生体コロイドとしての微生物の役割
- 3) Boom 粘土コアをどうして溶解有機物質の移動
- 4) カオリナイトへの Eu(III) の吸着へおよぼすフミン酸の影響
- 5) 粘土系緩衝材中の有機物質と放射性核種輸送への本質的影響
- 6) フミン酸系樹脂へのユーロピウムの吸着 吸着におけるフミン酸被覆の役割

(8) ポスターセッションⅡ

溶解度および溶解反応 -PA 1-

酸化還元反応 -PA 3-

実験法 -PA 5-

ナチュラルアナログ研究- PB 3-

生物活動および有機物質の影響 -PB 4-

コロイド輸送 -PB 5-

モデルの応用 -PC 4-

モデリング結果の評価 -PC 5-

(9) 吸着／脱着現象 -B 2-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 表面錯体および地球化学的モデリング
- 2) カルシウムヒドロキシアパタイトおよび方解石への重金属イオンの吸着

3) 硫酸塩 (AFm) 相への放射性ヨウ素吸着のメカニズム

4) Fe(II) カンラン石へのウラン(VI) の吸着実験

(10) コロイド形成／実験方法 -A 4 / A 5 -

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

1) コロイド形成過程の研究へのレーザー励起光音響分光法

2) f-元素コロイドの生成とその形態 実験パラメータの依存性

3) 模擬施設周辺条件下でのコロイドの生成と安定性

4) ランタニドおよびアクチニドのスペシエーションのためのレーザー励起光熱変位分光法 (LIPDS)

(11) モデルの応用／モデリング結果の評価 -C 4 / C 5 -

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

1) 硬化粘土中の深部地下貯蔵 Tournemire 試験サイトにおける研究

2) チャネルネットワークモデル, CHAN3D の破断岩石中での輸送のシミュレーションへの応用

3) 質量輸送速度におよぼす浸透分布の歪みの影響

4) 破断結晶岩石中における放射性核種の遅延の評価

(12) 吸着／脱着現象 -B 2 -

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

1) ベントナイト, 凝灰岩, 花崗岩へのアクチニウムおよびプロトアクチニウムの吸着におよぼす温度の影響

2) シルバーヒル(モンタナ) イライトへのユーロピウムの吸着

3) 赤鉄鉱コロイドへのトリウムの吸着 保持機構の提案

4) 二酸化チタンへの Co, Th および Np の吸着

(13) ナチュラルアナログ研究 -B 3-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 核廃棄物管理および埋設における微生物研究へのカナダの取り組み
- 2) 地下放射性廃棄物埋設の遠隔地におけるRN-移行のためのナチュラルアナログとしての第三紀堆積物中のUおよびTh
- 3) ウラン鉱床中の石英粒子に観られるESRおよびCL 天然水地質環境におけるウランの移行のための意味
- 4) 天然原子炉直下の砂岩中のウランの移行と保持
- 5) Lac Du Bonnet 底盤からの地下水中的³⁶Cl, ¹²⁹I および希ガス同位体規則
- 6) ウラン鉱床中の¹²⁹I の地球化学的挙動

(14) 土壤中の放射性核種 -B 6-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) 表層および地質環境中でのプルトニウムの挙動
- 2) 土壤中の放射性降下物セシウム, ストロンチウムおよびプルトニウムの有機結合体
- 3) 日本で採取した表層土壤へのテクネチウムの吸着
- 4) 台湾の土壤へのSr, Cs, U およびAmの吸着

(15) コロイド輸送 -B 5-

概要：本セッションでは以下の講演が行われた。

- 1) Gorleben 地下水系におけるフミン酸の起源, 移動および長期安定性
- 2) 人工コロイドトレーサー試験 小型オンラインマイクロスマフェアーカウンターの開発および土壤カラム実験への応用
- 3) 割れ口内のコロイドの移動へおよぼす表面相互作用の影響
- 4) 電荷コロイドの2成分懸濁物質の拡散

(16) 特別セッション：放射性核種移行研究のための国際アリーナー日本の貢献一

- 1)核廃棄物処分のための日本のR & D計画および構造
 - 2)放射性核種移行に関連した溶液化学および地球化学のR & D活動と国際協力の重要性
- 動力炉・核燃料開発事業団（P N C）
　　日本原子力研究所（J A E R I）
　　電力中央研究所（C R I E P I）
　　放射性廃棄物管理センター（R W M C）
　　大学関係

4.3.6 日本放射線影響学会 (1997.11.5-7 京都)

1) “セシウムがキノコにおよぼす生育への影響とその取り込み”

神奈川衛県：桑原千雅子、綿貫知彦

埼玉医大：松下和弘、仁科正実

国立公衆衛生院：杉山英男

キノコによるセシウムの濃縮について検討した。3種類のキノコの菌糸を用いて、培地にセシウムを添加し、セシウムの生育への影響と、その取り込み及び存在形態に付き検討した。細胞壁の有無がセシウム添加により影響を受けるのか否かを知るために、生育状態の比較を細胞壁をもつ藻類と細胞壁をもたない藻類についてもおこなった。

2) “海産魚への放射性ヨウ素の蓄積”

放医研・那珂湊センター：中原元和、中村良一

海生研：石川雄介、丸茂恵右

放射性ヨウ素の海産魚への蓄積を、スズキ、クロソイ、ヌマガレイを用いて調べた。 ^{125}I をトレーサーとして用いて、海水→えら、餌→消化管の2つの経路による取り込みについて検討した。ヨウ素の取り込み、排出は魚種により異なり、クロソイの方が、スズキよりも濃縮係数が高かった。魚体の主要なヨウ素の蓄積部位は、頭部、えら、肝臓、胆嚢、そのほかの内臓で筋肉への蓄積は小さかった。

3) “沿岸生態系の食物連鎖における海産生物中 ^{137}Cs 濃度の予測モデル”

電中研：立田穣

移行係数のデータが多数報告されている ^{137}Cs について、沿岸生態系の食物連鎖を考慮して海産生物中の濃度予測コンパートメントモデルを組み立てた。このモデルを用いて計算した（生物中 ^{137}Cs 濃度／海水中 ^{137}Cs 濃度）比の平均値は実測値とほぼ一致した。

4) “ウクライナ人の放射性ならびに非放射性核種の摂取量推定”

放医研：白石久二雄、坂内忠明、村松康行

金沢大学：山本政儀

ウクライナ放射線医学センター：I. P. Los, G. V. Phedosenko, V. N. Korzun, N. Y.

Tsigankov, I. I. Segeda

ウクライナとの共同研究によりウクライナ国内で収集した食事および食品試料中の放射性核種($^{134}, ^{137}\text{Cs}$, ^{40}K)と安定元素(Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Zn, Mn, Srなど)の分析結果について報告した。陰膳法により採取した試料の分析結果から、 ^{137}Cs の1日摂取量は、約4Bq、 $^{40}\text{K}85\text{Bq}$ であった。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比は約0.03で事故由来と考えられた。

5) “Ge 半導体検出器を中心とする新環境放射能測定システムの導入と若干の使用経験”

宮城県原子力センター：石川陽一、庄子克巳、高橋正弘、渡辺丈夫

近年は、環境中の人工放射性核種の濃度レベルが低下して、環境モニタリングにおいても未検出となる場合が多く、検出器の高感度化が求められている。そこで、新規に半導体検出器を導入する際、アンチコンプトン装置、放射性不純物の少ない低バック仕様測定器や内部遮蔽体を組み合わせて工夫し、低バックグラウンドのシステムを構築した。また、 α 、 β の測定器よりのデータ処理も併せて行える構成とした。

6) “1997年春につくば市で観測された大気中の $^{134}, ^{137}\text{Cs}$ ”

気象研：五十嵐康人、青山道夫、宮尾孝、広瀬勝己

1997年3月に発生した動燃事故に関連して、つくば市の気象研究所で採取した大気浮遊塵に微量の $^{134}, ^{137}\text{Cs}$ が検出されたので報告した。あわせて、現在の一般大気中の ^{137}Cs の濃度レベルについても報告した。

7) “被爆鉄材中の ^{60}Co の測定におけるバックグラウンド”

広島大学：静間清、岩谷和夫、葉佐井博巳、岡隆光、星正治、遠藤暁、高田純

被爆試料中の残留放射能、 ^{60}Co は線量算定に有用であるが、その信頼性を確保するためには、バックグラウンド（プランク）試料の測定においても ^{60}Co が検出されないということが肝心である。そこで、当時のバックグラウンド試料入手し、比較検討した。 ^{60}Co は溶媒抽出とイオン交換法により分離、精製して、井戸型Geで測定した。プランク試料からは、 ^{60}Co は検出されず、方法の確からしさが確認された。

8) “セミパラチンスク核実験場周辺の残留放射能”

金沢大学：山本政儀

広島大学・原医研：星正治、高田純

奈良教育大学：長友恒人

農業環境技術研究所：津村昭人

カザフスタン放射線医学環境研究所：B. I. Gusev, K. N. Aspsaliko, N. J. Tchauunusova

カザフスタン放射線医学環境研究所と共同でセミパランチンスク実験場周辺の残留放射能を調べた。土壤試料の測定の結果、¹³⁷Cs の蓄積量は 1-3 kBq/m² で、国内のレベルと比べるとかなり低かった。また、^{239, 240}Pu は、数 10 から数 100 Bq/m² で、実験場近郊地区でややレベルの高い地区が見いだされた。実験場では、これら核種は、かなり表層に偏在していることがわかった。

9) “堺における⁷Be の降下量及び大気中濃度の変動要因”

大阪府立大学・先端研：恵和子、松並忠男、伊藤憲男、清田俊治、朝野武美

堺において捕集した大気浮遊塵と降下物に含有される⁷Be と²¹⁰Pb の月間変動について報告した。⁷Be の大気中濃度は、春期と秋期に高く、夏場に低い、はつきりとした季節変動を示した。また、季節風、降水量などと降下量との関係についても検討した。

10) “日本海沿岸の海産生物中の^{239, 240}Pu と¹³⁷Cs の濃度分布について”

放医研：青野辰雄、山田正俊、平野茂樹

日本海沿岸で採取した海藻、魚介類などの海産生物中の^{239, 240}Pu と¹³⁷Cs の濃度分布について調査し、その経年変化などを検討した。その結果、^{239, 240}Pu は、魚類では、筋肉より内臓に濃縮される傾向があるが、濃度は底棲する貝類や海草類の方が高いことが明らかになった。¹³⁷Cs では、魚類では、内臓より筋肉で高い濃度を示した。

11) “ヒトの甲状腺に濃縮する放射性ヨウ素¹²⁹I の定量”

筑波大学：渡辺正純、関李紀、池田龍一

長半減期の放射性ヨウ素¹²⁹I のヒト甲状腺での濃度を、中性子放射化分析法で調べた。1990 年代に死亡した、茨城県近郊に在住の成人より得た試料を分析した結果、放射性ヨウ素¹²⁹I 濃度は、¹²⁹I/¹²⁷I として比較した場合、既に報告されている欧米のヒトの甲状腺の分析値と有意な差がないことがわかった。

12) “最近の ^{137}Cs 体内濃度の状況”

放医研：石川徹夫、松本雅紀、内山正史

放医研のヒューマンカウンタで計測した、人体中の ^{137}Cs 濃度の 1993 年以後の推移について報告した。放医研研究者を対象とした測定群では、濃度水準はサブ Bq/kg で、1993 年以後、ほぼ同一の低いレベルを維持している。旧ソ連人および旧ソ連訪問者では、一桁ないし二桁、日本人よりも高い水準にある。

13) “原子力施設周辺の米中トリチウム濃度”

環境科学技術研究所：久松俊一

原研：天野光、新真理子

分析センター：磯貝啓介

中国医学科学院：諸洪達

水俣病総合研究センター：滝沢行雄

再処理施設周辺へのトリチウムによる影響を評価する目的で、東海村周辺で栽培されている米の OBT 濃度を測定し、施設よりの放出の影響を調べた。その結果、施設の南西方向にやや高い OBT 濃度が見られることを認めたが、そのレベルは中国大陆内陸部と同等であり、被曝線量としては、なんら問題はなかった。

4.4 クロスチェック

本年度は、昨年度の β 線放出核種分析(${}^3\text{H}$ および ${}^{14}\text{C}$)に関するクロスチェックに引き続き、 α 線放出核種のPuの分析についてクロスチェックを実施した。

また、本年度のクロスチェックでは、各機関のプルトニウム分析法の妥当性を確認することに加え、 α 線スペクトロメトリーとICP-質量分析法とにより得られた結果についても比較・検討した。

4.4.1 参加機関

山本委員、百島委員、動力炉・核燃料事業団および日本分析センターの4機関(委員)である。

4.4.2 分析試料

アイリッシュ海堆積物を、風乾し、混合したもの。

4.4.3 分析方法

いずれの分析機関もPuの分離・精製操作は、科学技術庁放射能測定法シリーズNo.22「プルトニウム・アメリシウム逐次分析法(平成2年)」(以下、マニュアルという)に準拠した方法で行った。一例として、動力炉・核燃料開発事業団で行ったPu分析操作の手順を図4-24に示す。

各機関の測定法および測定条件は、以下のとおりである。

(1) α 線スペクトルメトリー(${}^{238}\text{Pu}$ 、 ${}^{239+240}\text{Pu}$ の定量)

- ・山本委員：マニュアルに準拠
- ・百島委員：マニュアルに準拠
- ・動力炉・核燃料事業団：マニュアルに準拠[試料番号4、5、6]
- ・日本分析センター：マニュアルに準拠

機関	測定器	測定時間
山本委員	テネック社製 TC-256	約 170000 秒
百島委員	オルテック社製 676A Alpha-King Spectrometer	約 90000～ 330000 秒
動力炉・核燃料事業団	オルテック社製 BR-24-450-100	約 72000 秒
日本分析センター	キャンベラ社製 PD450-17-100AM	約 80000 秒

(2) ICP-質量分析法 (^{239}Pu 、 ^{240}Pu の定量および原子数比等の測定)

- ・動力炉・核燃料事業団 : Pu の精製に U 除去のための酢酸系イオン交換を追加してマニュアルに準拠

^{239}Pu 、 ^{240}Pu の定量 [試料番号 1、2、3]

原子数比の測定 [試料番号 7]

- ・日本分析センター : マニュアルに準拠

機関	測定器	タイプ	滞在時間	スキャン回数	積分時間
動力炉・核燃料事業団	横河電機社製 PMS-2000	四重極型	0.2 msec	25000 回	5 秒
日本分析センター	日本電子製 JMS-PLASMAX2	二重収束型	-	-	5 秒

(3) 液体シンチレーション測定法 (^{241}Pu の定量)

- ・山本委員 : マニュアルに準拠して得た精製 Pu フラクションを 2 等分し、dry-up 後、1MHC1、5ml+Instagel 95ml で測定。効率カーブは既知 Pu 同位体溶液を使用して決定
- ・動力炉・核燃料事業団 : マニュアルに準拠して得られた電着板から Pu を硝酸で溶出した後に硝酸系のイオン交換法で精製 [試料番号 5]

分析機関	測定機器	測定時間
山本委員	アロカ社製 LB-1	60000 秒
動力炉・核燃料事業団	パッカード社製 2550TR/AB	30000 秒

(4) γ 線スペクトロメトリ (^{137}Cs の定量)

- ・山本委員：試料 10g をプラスチックケースに入れ直接測定。効率は、NBL の濃度既知の希釈 U および KCl を同じプラスチックケースに入れて決定
- ・動力炉・核燃料事業団：
 - 試料 1g に安定 Cs を回収率トレーサとして添加し、硝酸・塩酸混酸で溶出、ろ過、回収率（溶出割合）を ICP-MS で測定した後、溶液を γ 線スペクトロメータで測定。[試料番号 8]
 - 試料 13g を直接 γ 線スペクトロメータで測定。[試料番号 9]
なお、この ^{137}Cs の定量結果は、測定器の計数効率用線源が無いため、参考値である。

分析機関	測定機器	測定時間
山本委員	キャンベラ社製	約 86000 秒
動力炉・核燃料事業団	キャンベラ社製 HPGe	80000 秒

4.4.4 分析結果

クロスチェック分析の結果を表 4-11 に示す。

結果の概要は、以下のとおりである。

① ^{238}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ の α 線スペクトロメトリー

4 機関で ^{238}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ の α 線スペクトロメトリーを行った。

^{238}Pu の値は、いずれもほぼ同様な値が得られた。

$^{239+240}\text{Pu}$ の値は、1 機関の分析結果が 20% 程度低い値を示した。この原因は、

^{238}Pu と $^{239+240}\text{Pu}$ の放射能比が他の機関と同様な値であることから、回収率補正のために添加した ^{242}Pu の値付けに起因するものと思われる。

② ^{239}Pu 、 ^{240}Pu の ICP-MS による測定

2 機関で ICP-MS による ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 測定を行った。

^{239}Pu と ^{240}Pu の放射能値から算出した $^{239+240}\text{Pu}$ 値並びに放射能比、原子数比は両機関で良く一致した。

③ ^{241}Pu の液体シンチレーション測定

2 機関で ^{241}Pu の液体シンチレーション測定を行った。

^{241}Pu の値は、両機関で良く一致した。

④ ^{137}Cs の γ 線スペクトロメトリー

2 機関で ^{137}Cs の γ 線スペクトロメトリーを行った。

1 機関の値は、正確に求められていない計数効率で算出された値であるので、ここでは参考値として取り扱う。オーダーは一致していた。

⑤ α 線スペクトロメトリーと ICP-MS による ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 値の比較

2 機関で α 線スペクトロメトリーと ICP-MS により得られた ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 値の比較を行った。

α 線スペクトロメトリーと ICP-MS により得られた値の比は、2 機関ともそれぞれほぼ 1 を示し、2 方法による分析値は非常に良く一致した。

⑥ 分析所内における分析値の再現性

1 機関で、 α 線スペクトロメトリーと ICP-MS を用いた平行分析を行った。

ICP-MS による $^{239+240}\text{Pu}$ 分析の変動係数は 3.9% で、 α 線スペクトロメトリーによる方法では 9.7% であった。 $^{239+240}\text{Pu}$ の α 線スペクトロメトリーによる方が幾分高い値を示したが、試料の均一性等を考慮すると妥当な値と思われる。

また、 ^{238}Pu の α 線スペクトロメトリーの変動係数は、4.3% であった。

これらのことから、2 方法いずれも再現性が良いことが判った。

以上のように、各参加機関の分析結果は良く一致し、本クロスチェックにより、参加各機関の分析方法と分析精度の妥当性が再確認できた。

表 4-11 分析結果

分析機関	試料番号	測定法	分析供試料(g)	Pu-238	Pu-239+240	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比	Pu-241	Cs-137
山本委員	1	α spc. LSC	2	13.31 ± 0.83 —	97.9 ± 3.2 —	0.136 —	—	— 915 ± 38	—
	2	γ spc.	20	—	—	—	—	—	479.3 ± 3.7
百島委員	1	α spc.	0.574	14.77 ± 2.18	113.31 ± 6.03	0.130 ± 0.010	—	—	—
	2		0.572	13.65 ± 0.88	112.40 ± 2.51	0.121 ± 0.003			
	3		0.577	15.73 ± 1.85	115.39 ± 5.02	0.136 ± 0.008			
	—	—	—	平均値 $\pm \sigma$ 14.7 ± 1.0	平均値 $\pm \sigma$ 114 ± 2	平均値 0.129	—	—	—
動力炉・核燃料開発事業団	1	ICP-MS	0.987	—	130 ± 2.6	—	—	—	—
	2	ICP-MS	0.971	—	124 ± 2.6	—	—	—	—
	3	ICP-MS	0.967	—	134 ± 2.7	—	—	—	—
	—	—	—	—	平均値 $\pm \sigma$ 129 ± 5	—	—	—	—
	4	α spc.	1.035	17.0 ± 1.5	130 ± 7.7	0.131	—	—	—
	5	α spc. LSC	1.070	15.6 ± 1.2 —	116 ± 6.5 —	0.134 —	—	— 890 ± 30	—
	6	α spc.	1.029	16.6 ± 1.4	126 ± 7.3	0.133	—	—	—
	—	—	—	平均値 $\pm \sigma$ 16.4 ± 0.7	平均値 $\pm \sigma$ 124 ± 12	平均値 0.133	—	—	—
	7	ICP-MS	1.003	—	—	—	原子数比 : 0.20 ± 0.01 放射能比 : 0.73 ± 0.04	—	—
	8	γ spc.	1.120	—	—	—	—	—	$360 \pm 34^*$
日本分析センター	9	γ spc.	12.96	—	—	—	—	—	$370 \pm 3.3^*$
	1	HR ICP-MS α spc.	5.04	—	124 ± 6.5 14.2 ± 1.3	—	原子数比 : 0.18 ± 0.01 放射能比 : 0.67 ± 0.04	—	—
					121 ± 7.1	0.129	—		

[単位 : Bq/kg, dry]

*: 参考値

測定法の略号 : α spc. ; Si 半導体検出器による α 線スペクトロメトリー LSC ; 液体シンチレーション測定法 γ spc. ; Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー ICP-MS ; ICP-質量分析法

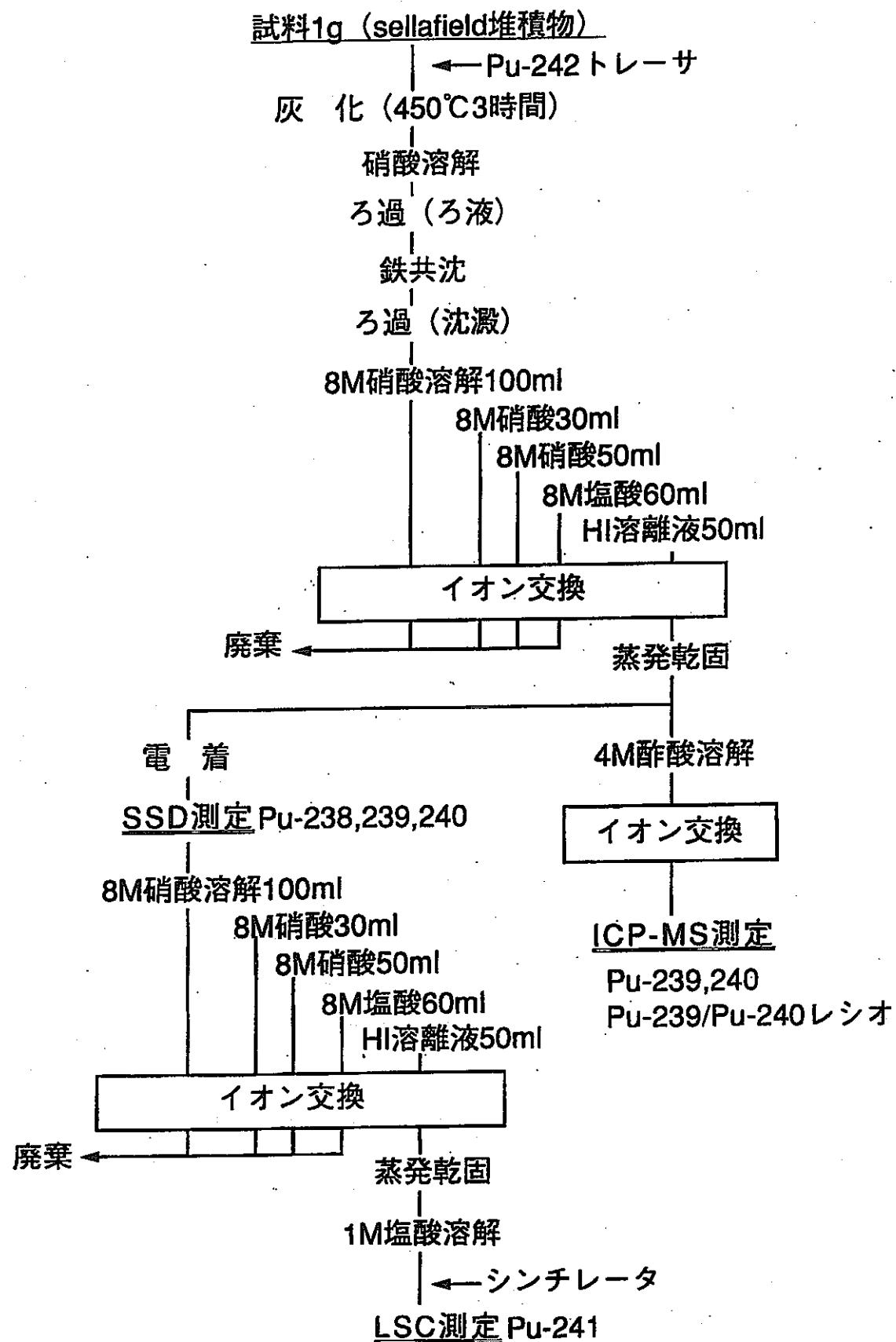


図 4-24 アイリッシュ海堆積物中のPu同位体分析スキーム

5. まとめ

核燃料サイクルに関連した長半減期放射性核種に関する最近の研究では、環境中の濃度レベルと存在状態および移行・分布のモデル等環境への影響評価のための環境パラメーターに関するものが多くなってきている。また、それらに関する研究では、環境における長半減期放射性核種の存在量が少ないため、極低レベルの放射性核種を精度良く分析する測定手法の開発が望まれている。そのような状況下において、放射能を測定する代わりに質量を測定する質量分析法は、従来から行われてきた長半減期核種の分析法に比べ、より迅速に感度良く測定できる方法として注目されている。特に ICP-質量分析法は、今後核燃料サイクル施設における緊急時の際の環境モニタリング手法として有効に利用されると思われる。

また、最近ではグローバルスタンダードが重要視され、国際的にもデータの質の保証が話題となっている。分析手法の信頼性を確認するための手法には幾つかあるが、その方法の一つにクロスチェックがある。放射性核種分析用の標準試料が入手しにくいうことから、クロスチェックによる分析法の妥当性確認手法は重要な役割を担うものと思われる。そこで、本年度は、昨年度のトリチウムおよび炭素-14 の β 線放出核種分析についてのクロスチェックに引き続き、 α 線放出核種であるプルトニウムの分析についてクロスチェックを実施した。その結果、参加機関から提出された分析値は相互に良く一致し、各参加機関の分析方法と分析精度の妥当性が確認できた。

いままでの3ヶ年間にわたる調査研究により非常に有益な成果が得られた。これらの成果から、核燃料サイクル施設に係わる長半減期放射性核種のモニタリングの情報のみならず、今後の世界的な環境放射能研究分野の方向性を読み取ることができた。

なお、本調査研究は「長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究」(1992年～1994年度、事務局：財団法人原子力安全技術センター)に引き続き、「環境中における長半減期放射性核種の定量法とそのレベルに関する調査研究」として1995年～1997年度の3年間にわたり実施されたものである。

本年度は、一連の調査研究の最終年度にあたるため、過去に行った研究成果を利用しやすいように、成果の概要を関連資料として以下に示す。

関連資料

[1992 年度報告書]

4. 最新の分析技術の現状(各論)

4.1 トリチウム

4.1.1 トリチウムの測定法

4.1.2 水試料の前処理

4.2 炭素-14

4.2.1 液体シンチレーションカウンターを用いた測定法

4.2.2 ガスカウンターを用いた測定法

4.2.3 加速器質量分析法

4.2.4 バックグラウンドと炭素-14 標準物質

4.3 テクネチウム-99

4.3.1 測定法

4.3.2 化学分析法

4.3.3 トレーサー

4.4 ヨウ素-127、129、131

4.4.1 試料の前処理(捕集、燃焼・捕集、溶媒抽出-PdI₂沈殿)

4.4.2 中性子放射化学分析法

4.5 ウラン

4.5.1 はじめに

4.5.2 分析法概要

4.5.3 定量法

4.5.4 電気分析法

4.5.5 ICP および ICP-MASS

4.5.6 その他

4.5.7 オクロ現象

4.5.8 ICP-MS によるウラン等の分析

4.6 ネプツニウム-237

4.6.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

4.6.2 放射化分析法

4.6.3 質量分析法

4.7 プルトニウム

4.7.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

4.7.2 液体シンチレーション法

4.7.3 ^{239}Pu と ^{240}Pu の分別測定法

4.7.4 質量分析法

4.8 アメリシウム

4.8.1 アメリシウム測定法

4.8.2 アメリシウムの放射化学的分離

4.8.3 低エネルギー γ 線スペクトロメトリー

[1993 年度報告書]

4. 最新の分析技術の現状

4.1 ニッケル-63

4.1.1 ニッケル-63 の放射化学分離

4.1.2 ニッケル-63 の放射能測定

4.2 セレン-79

4.2.1 セレン同位体

4.2.2 セレン-79 の分析法の現状

4.2.3 セレンの人体への影響

5. 物理・化学形態別分析法の現状

5.1 トリチウム

5.1.1 環境中のトリチウム

5.1.2 大気中トリチウムの定量法

5.1.3 生物、その他の試料中のトリチウム定量法

5.1.4 土壤中トリチウム

5.2 テクネウム-99

5.2.1 概要

5.2.2 Eh-ph ダイアグラム

5.2.3 酸化還元電位

5.2.4 植物へ移行するテクネチウムの化学種

5.2.5 抽出法によるスペシエーション

5.2.6 有機物とテクネチウムの相互作用

5.2.7 その他の方法

5.2.8 まとめ

5.3 プルトニウム

5.3.1 化学形態の概念

5.3.2 存在状態研究の重要性

5.3.3 存在形態分離のための化学的方法

5.3.4 存在状態研究の物理的方法

5.3.5 結論

5.4 炭素-14

6. バックグラウンド調査

6.1 トリチウム

6.2 プルトニウム

7. 核種平衡

7.1 はじめに

7.2 天然壊変系列元素

7.2.1 系列元素の一般的性質

7.2.2 化学的性質と地球化学的関連性

7.2.3 自然界での元素分別の物理化学的作用

7.3 反跳作用に由来する壊変系列核種の非平衡

7.3.1 α 反跳原子の飛程

7.4 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 非平衡の機構

7.4.1 α 反跳核の溶出実験

7.4.2 多段階溶出実験

7.5 放射非平衡の機構解明の現状

[1994年度報告書]

2. 環境放射能分野への質量分析法の応用

2.1 はじめに

2.2 質量分析法

2.2.1 表面電離型質量分析法

2.2.2 加速器質量分析法

2.2.3 レーザー共鳴イオン化型質量分析法

2.3 誘導結合プラズマ質量分析法

2.3.1 ICP 質量分析装置の概要

2.3.2 ICP-MS による測定

2.3.2(1) トリウムとウラン

2.3.2(2) トリウムの同位体希釈分析

2.3.2(3) ラジウムとその他の天然核種

2.3.2(4) テクネチウムなどの人工放射性核種

2.4 ICP-MS での干渉

2.4.1 スペクトル干渉

2.4.2 サンプリングコーン等の目詰まり現象

2.4.3 マトリクス効果

2.5 ICP-MS と放射能測定における検出効率

2.5.1 ICP-MS における長半減期核種の検出限界

2.6 検出限界はどこまで下げ得るか

2.6.1 試料導入効率

2.6.2 イオン化効率

2.6.3 サンプリング効率、イオン透過効率—装置的な改良は可能か

2.7 二重収束型 ICP 質量分析計

2.8 ICP-MS による長半減期核種測定に固有の問題点

2.8.1 同位体比が極めて小さな場合

2.8.2 同位体比測定精度

2.8.3 イオン源としての ICP の可能性

2.9 1990年以降のICP-MSの進展

2.9.1 試料導入部

2.9.2 プラズマイオン源

2.9.3 質量分析計

2.9.3(1) 飛行時間型(TOF)質量分析計

2.9.3(2) 二重収束型分析計

2.10 結語

3. 食品・人体中のトリチウム

3.1 はじめに

3.2 最近の食品測定例

3.3 最近の人体組織測定例

3.4 軟骨と肋骨の平均滞留時間推定

3.5 まとめ

4. ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析法

4.1 ICP-MSによる海水中の⁹⁹Tcの分析

4.1.1 海水中の⁹⁹Tc予備濃縮

4.1.2 ⁹⁹Tcの分離精製

4.1.3 ICP-MSによる⁹⁹Tcの測定

4.1.4 沿岸海水中の⁹⁹Tc

4.2 最新の環境中の⁹⁹Tcの分析法

4.2.1 誘導結合プラズマ質量分析装置(以下ICP-MS)による⁹⁹Tc分析法の進展

4.2.2 ICP-MSによる⁹⁹Tc分析の感度と検出限界

5. 高分解能ICP-MSによる極微量²³⁷Npの定量

5.1 測定法

5.2 応用

6. 液体シンチレーション計測法を用いた微量α放射性核種定量法の新展開

-パルス時間間隔解析法による天然系列核種の定量-

6.1 はじめに

6.2 時間間隔解析法の原理と実験結果

6.2.1 隣接時間間隔解析(STA)

- 6.2.2 多重時間間隔解析(MTA)
- 6.2.3 実験結果
- 6.2.4 MTA 法の検出限界について
- 6.2.5 玉川温泉におけるトリウム系列の放射非平衡
- 6.3 TIA 法の発展
 - 6.3.1 TIA 法の今後の展開について
 - 6.3.2 パルス波形弁別法の原理
 - 6.3.2(1) 液体シンチレーションの発光機構
 - 6.3.2(2) シンチレーションパルス波形
 - 6.3.2(3) 波形弁別法(立ち上がり時間弁別法)
 - 6.3.3 パルス波形弁別法と TIA 法の結合
 - 6.3.3(1) 区別可能な親と娘に関する TIA 法の原理
 - 6.3.3(2) TIA 法による ^{226}Ra の放射能測定
- 7. バックグラウンド調査

[1995年度報告書]

4. 調査研究成果

4.1 トリチウム人体代謝モデルの検証に環境データを用いる際の問題点

4.1.1 はじめに

4.1.2 食品・人体組織中ファールアウトトリチウムのデータ

4.1.3 人体代謝モデル

4.1.4 計算結果

4.2 二酸化炭素の吸収剤を用いる環境中の炭素-14測定法

4.2.1 はじめに

4.2.2 実験

4.2.3 環境試料の測定

4.3 ^{99}Tc 分析のための $^{95\text{m}}\text{Tc}$ トレーサーの製造

4.3.1 はじめに

4.3.2 実験

4.3.3 結果と考察

4.4 放射性降下物の最近の状況

4.4.1 はじめに

4.4.2 研究の方法

4.4.3 最近の ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 降下量

4.4.4 おわりに

4.5 プルトニウム-241

4.5.1 化学分離・測定法

4.5.2 測定例

4.6 キュリウム-242, 243, 244

4.6.1 化学分離・ α 線スペクトロメトリー

4.6.2 測定例

4.7 α 線放射体測定のための収率トレーサー

4.7.1 はじめに

4.7.2 アクチニド核種の α 線スペクトル測定

4.7.3 液体シンチレーション測定

[1996 年度報告書]

4. 調査研究成果

4.1 学会からの情報収集

4.1.1 国際学会

4.1.1.1 Improvement of Environmental Transfer Models and Parameters

(1996. 2. 5-6 日本)

4.1.1.2 International Radiation Protection Association (IR9)

(1996. 4. 14-19 オーストリア)

4.1.1.3 Russian-Japanese Seminar on Technetium (1996. 7. 1-5 ロシア)

4.1.1.4 1996 Symposium on Environmental Radioactive Nuclides Impact in Asia (1996 SERNIA) (1996. 9. 6-8 台湾)

4.1.1.5 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry
(1996. 9. 8-14 フランス)

4.1.1.6 Sixth International Conference on Low-Level Measurements of Actinides and Long-Lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples (1996. 9. 9-13 フランス)

4.1.1.7 International Symposium on Nuclear Energy and the Environment ('96 NEE) (1996. 10. 14-18 中国)

4.1.1.8 Report of an Expert Consultation on ^{85}Kr and ^{222}Rn : measurement, effects and applications (1995. 3. 28-31)

4.1.2 国内学会

4.1.2.1 日本保健物理学会 第31回研究発表会 (1996. 5. 31-6. 1 北海道)

4.1.2.2 第33回理工学における同位元素研究発表会 (1996. 7. 1-3 東京)

4.1.2.3 1996年度日本地球化学会年会 (1996. 8. 27-31 北海道)

4.1.2.4 日本原子力学会 1996年秋の大会 (1996. 9. 23-25 仙台)

4.1.2.5 第40回放射化学討論会 (1996. 10. 22-24 埼玉)

4.1.2.6 日本放射線影響学会 (1996. 11. 18-20 大阪)

4.1.2.7 第38回環境放射能調査研究成果発表会 (1996. 12. 4 千葉)

4.2 液体シンチレーション測定に関する最近の話題

4.2.1 光子(γ 線)/電子(β 線)一排除アルファ液体シンチレーション(PERALS)

スペクトロメトリーのまとめ

4.2.2 トリチウム分析におけるバックグラウンド計数の変動

4.3 分析精度とクロスチェック

4.3.1 環境放射能分析における分析精度

4.3.2 トリチウム分析

4.3.3 炭素-14 分析