

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12592

研究課題名(和文)福島原発からウラン燃料は飛散したのか - ウラン236同位体による新たなアプローチ

研究課題名(英文)Did Uranium reactor fuel be released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident? : A new approach using Uranium-236

研究代表者

山田 正俊 (Yamada, Masatoshi)

弘前大学・被ばく医療総合研究所・教授

研究者番号：10240037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故後の環境試料中の $^{236}\text{U}$ 濃度と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比をモニタリングするために、誘導結合プラズマ質量分析装置による環境試料中の $^{236}\text{U}$ 分析法の開発を行った。開発した分析法の信頼性は認証標準物質を用いて評価した。福島原発事故により汚染された46土壌試料中の $^{236}\text{U}$ 濃度及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を測定した。その結果、 $^{236}\text{U}$ 濃度は $(0.469 - 24.4) \times 10^{-5} \text{ Bq kg}^{-1}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は $(0.099 - 1.35) \times 10^{-7}$ であった。これをPu同位体の結果とともに解析して、福島原発事故により極微量ではあるが $^{236}\text{U}$ が放出されたことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to perform routine monitoring of  $^{236}\text{U}$  activities and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  atom ratios in environmental samples after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident (FDNPP), a simple method has been developed to take advantage of the advancement in triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS/MS). The method was examined using four standard reference materials, and the results were in agreement with their information values. The  $^{236}\text{U}$  activities in 46 soil samples both heavily and lightly contaminated by this accident were measured by ICP-MS/MS. The  $^{236}\text{U}$  activities and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  atom ratios were in the range of  $(0.469 - 24.4) \times 10^{-5} \text{ Bq kg}^{-1}$  and  $(0.099 - 1.35) \times 10^{-7}$ , respectively. High linear correlations were presented between  $^{236}\text{U}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$  activities, and between  $^{236}\text{U}$  and  $^{238}\text{Pu}$  activities. The analysis of these soil samples confirmed the release of  $^{236}\text{U}$ , although in trace amounts, during the FDNPP accident.

研究分野：環境放射能学、地球化学

キーワード：誘導結合プラズマ質量分析法 福島第一原子力発電所事故 ウラン-236 環境分析

### 1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日、未曾有の巨大地震があり、大規模な津波が発生した。東京電力福島第一原子力発電所では、電源喪失が起こり、原子炉は制御不能に陥った。水素爆発、压力容器のベントによる蒸気の放出、炉心熔融に始まる一連の事故による放射性物質の大気中への大量放出、高濃度汚染水の海への流出が起こった。放射性物質の分布状況等に関する調査研究が実施され、揮発性の高い放射性セシウムや放射性ヨウ素は遠距離まで飛散していたことが確認された。しかし、原子炉燃料であるウランは沸点が高く、ほとんど飛散はないとされている。本当にそうだろうか？ 事故直後につくば市で採取された大気中粒子状試料から原発由来と思われるウランを含むガラス状の大気粉塵が確認された。これは、揮発性の放射性物質のみならず、燃料そのものを放出しうる程度に原子炉が破損した可能性が否定できないことを示唆している。

### 2. 研究の目的

福島第一原子力発電所において、水素爆発、压力容器のベントによる蒸気の放出、炉心熔融に始まる一連の事故により、放射性物質の大気中への大量放出、高濃度汚染水の海への流出が起こった。事故の際に原子炉燃料であるウランは本当に飛散していないのだろうか。ウラン同位体のひとつである  $^{236}\text{U}$  は、もともと天然には存在せず、環境中でのウランによる汚染の有無を解明するのに有効な放射性核種である。そこで、本研究では、四重極電場を直列に配置した誘導結合プラズマ質量分析装置による環境試料中の  $^{236}\text{U}$  分析技術の開発と福島第一原発から北西方向を中心に福島市、郡山市も含めた環境中の  $^{236}\text{U}$  同位体の汚染マップの作成に挑戦する。さらに、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  と Pu 同位体情報を基に、起源と輸送過程の評価を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

ウラン同位体のひとつである  $^{236}\text{U}$  (半減期：2,342 万年) は、天然には存在せず、軽水原子炉内で、 $^{235}\text{U}$  と中性子との核反応 ( $n, \gamma$ ) で生成する人工放射性核種である。原子炉で  $^{235}\text{U}$  を燃焼させた後の使用済核燃料には、約 0.4% の  $^{236}\text{U}$  が含まれている。また、 $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  は天然放射性核種であり、土壌中には約 3ppm と比較的多量の  $^{238}\text{U}$  が含まれている。さらに、 $^{235}\text{U}$  の天然存在度は 0.7204% であり、原子力発電所で使われているウラン燃料は、核分裂性の  $^{235}\text{U}$  が約 4%、非核分裂性の  $^{238}\text{U}$  が約 96% である。そのため、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比から原発事故による

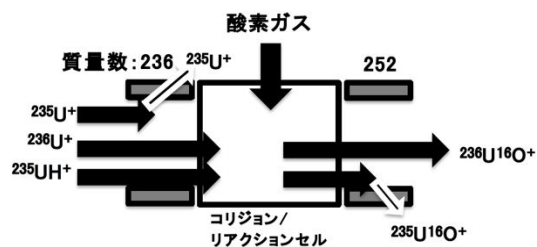
影響を推定することは難しい。しかし、もともと天然には存在しない  $^{236}\text{U}$  は、環境中でのウランによる汚染を解明するのに有効な放射性核種である。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比を精度よく測定できれば、その起源を特徴づけることができ、原発事故による汚染の有無、環境中での挙動や移行過程解明にも役立つことが期待される。そこで、本研究では、四重極電場を直列に配置した誘導結合プラズマ質量分析装置による環境試料中の  $^{236}\text{U}$  分析技術の開発と福島第一原発から北西方向を中心に福島市、郡山市も含めた環境中の  $^{236}\text{U}$  同位体の汚染マップの作成に挑戦する。

### 4. 研究成果

#### (1) 環境試料中の $^{236}\text{U}$ 分析技術の開発

これまでの誘導結合プラズマ質量分析法では、 $^{238}\text{U}^+$  のイオンビームのテーリングが  $^{236}\text{U}^+$  イオンにまで影響するとともに、反応ガスを使用しない場合、質量数が同じ 236 となるウラン水素化物イオン ( $^{235}\text{UH}^+$ ) と  $^{236}\text{U}^+$  イオンを分離することができなかった。コリジョンセル/リアクションセルで酸素ガスと反応させても、 $^{235}\text{UH}^+$  イオンは除去できるが  $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^+$  イオンが  $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^+$  イオンと区別できなかった。

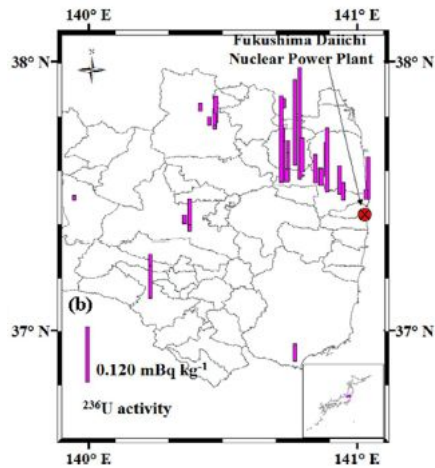
本研究に用いる誘導結合プラズマ質量分析装置は、四重極電場をイオン反応セルの前後に直列に配置しており、 $^{235}\text{U}^+$  イオンはセル内に入らず  $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^+$  イオンは生成しない。 $^{235}\text{UH}^+$  イオンは酸素ガスと反応して  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$  イオン (質量数：251) となり、測定対象である  $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^+$  イオンのみを精度よく検出することができた (下図参照)。高感度・脱溶媒試料導入システムを導入し、感度の向上を図るとともに、セルガス流量、アルゴンおよびキャリアガス流量などの最適測定条件を検討した。さらに、抽出クロマトグラフィ用レジンをを用いて、土壌試料からのウランの迅速簡易分離・精製法を確立した。これにより、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比を感度よく測定することが可能となった。開発した分析法の信頼性は認証標準物質を用いて評価した。得られた成果は、論文として公表した (Yang et al., ACA, 944, 44-50, 2016)。



#### (2) 土壌中の $^{236}\text{U}$ 濃度の分布

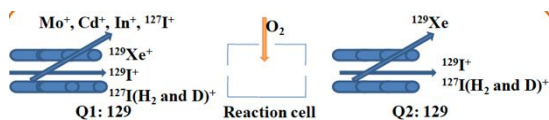
新たに開発した分析法を用いて、福島第

一原子力発電所から北西方向を中心に、福島市、郡山市も含めた土壌試料中の<sup>236</sup>U濃度(下図参照)及び<sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U同位体比を分析した。これをPu同位体(<sup>239</sup>Pu、<sup>240</sup>Pu)の結果とともに解析して、福島第一原子力発電所事故により極微量ではあるが<sup>236</sup>Uが環境中に放出され、土壌に沈着したことを明らかにした。得られた成果は、論文として公表した(Yang et al., Sci. Rept., 7, 13619, 2017)。



### (3) 環境試料中の<sup>129</sup>I分析技術の開発

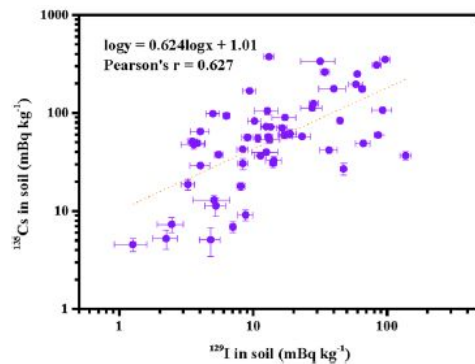
開発した環境試料中の<sup>236</sup>U分析技術を応用し、環境試料中の新たな<sup>129</sup>I分析技術の開発を行った(下図参照)。水酸化テトラメチルアンモニウムによる環境試料からのI-129の抽出とトリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた同重体干渉除去を組み合わせた分析法を開発した。開発した分析法の信頼性は認証標準物質を用いて評価した。得られた成果は、論文として公表した(Yang et al., ACA, 1008, 66-73, 2018)。



### (4) 土壌中の<sup>129</sup>I濃度の分布

トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて、福島県内から採取した60の土壌試料中の<sup>127</sup>I濃度(0.121-23.6 mg/kg)、<sup>129</sup>I濃度(0.962-275 mBq/kg)及び<sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I比((0.215-79.3)×10<sup>-7</sup>)を分析し、<sup>131</sup>I分布の再現を試みた。また、<sup>135</sup>Cs、<sup>236</sup>U、<sup>239</sup>Pu、<sup>240</sup>Puの結果とともに解析して、福島第一原子力発電所事故により環境中に放出された放射性核種の中で<sup>135</sup>Csと<sup>129</sup>Iが比較的良好な相関があり(右上図参照)、データのほとんどない<sup>135</sup>Csを放射性ヨウ素から大まかに推定できることを明らかにした。得られた成果は、論文として公表した(Yang et al., Sci. Rept., 7,

15369, 2017)。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Improved approach for routine monitoring of <sup>129</sup>I activity and <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I atom ratio in environmental samples using TMAH extraction and ICP-MS/MS. Analytica Chimica Acta, 1008, 66-73, (2018), DOI:10.1016/j.aca.2017.12.049 (査読有)

Men, W., J. Zheng, H. Wang, Y. Ni, T. Aono, S. L. Maxwell, K. Tagami, S. Uchida, M. Yamada: Establishing rapid analysis of Pu isotopes in seawater to study the impact of Fukushima nuclear accident in the Northwest Pacific. Scientific Reports, 8, 1892, (2018), DOI:10.1038/s41598-018-20151-4 (査読有)

Yang, G. S., Y. Kato, H. Tazoe, M. Yamada: Applying an improved method to measure <sup>134</sup>Cs, <sup>135</sup>Cs, and <sup>137</sup>Cs activities and their atom ratios in marine sediments collected close to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Geochemical Journal, 52(2), 219-226, (2018), DOI:10.2343/geochemj.2.0484 (査読有)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Can <sup>129</sup>I track <sup>135</sup>Cs, <sup>236</sup>U, <sup>239</sup>Pu, and <sup>240</sup>Pu apart from <sup>131</sup>I in soil samples from Fukushima Prefecture, Japan? Scientific Reports, 7, 15369, (2017), DOI:10.1038/s41598-017-15714-w (査読有)

Yang, G. S., H. Tazoe, K. Hayano, K. Okamura, M. Yamada: Isotopic compositions of <sup>236</sup>U, <sup>239</sup>Pu, and <sup>240</sup>Pu in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident.

Scientific Reports, 7, 13619, (2017), DOI:10.1038/s41598-017-13998-6 (査読有)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Determination of  $^{236}\text{U}$  in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 944, 44-50, (2016), DOI:10.1016/j.aca.2016.09.033 (査読有)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada:  $^{135}\text{Cs}$  activity and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Scientific Reports*, 6, 24119, (2016), DOI:10.1038/srep24119 (査読有)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Rapid determination of  $^{135}\text{Cs}$  and precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in environmental samples by single-column chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 908, 177-184, (2016), DOI:10.1016/j.aca.2015.12.041 (査読有)

[学会発表](計10件)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Rapid determination of U-236 in the soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident using single extraction chromatography combined with triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. 8<sup>th</sup> Annual Congress on Analytical and Bioanalytical Techniques (2017)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Rapid and high throughput determination of  $^{129}\text{I}$  activity and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  atom ratio in environmental samples by solvent extraction coupled to ICP-QQQ. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2017 (2017)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Apply a novel technique to measure  $^{236}\text{U}$  rapidly in the soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident using single extraction chromatography combined with triple-quadrupole inductively

coupled plasma-mass spectrometry. 第18回環境放射能研究会 (2017)

本間あかり, 田副博文, 細川洋一郎, 山田正俊: 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた福島原発事故関連生体試料中の放射性核種の定量. 第18回環境放射能研究会(2017)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada:  $^{135}\text{Cs}$  activity and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in Japanese environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. 2nd International Conference on Radioecological Concentration Processes (2016)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Determination of  $^{236}\text{U}$  in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. 2016年度日本地球化学会第63回年会 (2016)

Yang, G. S., H. Tazoe, M. Yamada: Rapid determination of  $^{236}\text{U}$  in Japanese soil after the FDNPP accident by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. The 25th V. M. Goldschmidt Conference (2016)

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 正俊 (YAMADA, Masatoshi)  
弘前大学・被ばく医療総合研究所・教授  
研究者番号: 10240037

(2)連携研究者

田副 博文 (TAZOE, Hirofumi)  
弘前大学・被ばく医療総合研究所・助教  
研究者番号: 60447381

(3)研究協力者

楊 国勝 (YANG, Guosheng)