

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870055

研究課題名(和文) 東北地方の土壤中における放射性同位体の分布、存在形態及び除去技術の開発

研究課題名(英文) The clarification of distribution and speciation of radioactive materials in soil of Tohoku region

研究代表者

柏倉 俊介 (Kashiwakura, Shunsuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10589956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：2011年の東日本大震災に伴う東京電力福島第一原発の事故により大気中、水中、及び土壤中に多種多様な放射性物質が拡散された。それらのうち、U-235やU-238のような線核種については一般的に半減期が非常に長く、モニタリングの必要性に比して十分な分析が進んでいないのが現状であった。前記のような土壤中の長寿命核種の定量には酸溶解の後にICP-MSを用いる手法が非常に有効であり、本研究では簡便な手法として加熱酸分解により土壤中のターゲットとなる核種の抽出を行い、その精度等を比較することを目的とした。その結果、先行研究と比較しても遜色のない精度で上記線核種を定量することが可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Various and tremendous amounts of radioactivated nuclides have been spreaded into air, water, and soil in Tohoku region around Fukushima Prefecture. Among them, alpha particles, such as U-235, U-238, are difficult to detect by spectrometry because of their very long half-period. For the detection of such kinds of long-lived alpha particles, Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is very effective with the aid of acid digestion. Microwave-assisted acid digestion has been widely utilized for soil specimens, however, the soil specimens will contain natural alpha nuclides, therefore in this study we have utilized simple acid digestion method by just heating, and it has been clarified that their detection could be achieved with relatively high precision and accuracy.

研究分野：環境科学、リサイクル

キーワード：放射性物質 線核種 酸溶解 ICP-MS

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日に発生した東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所の事故による放射性物質の放出総量は事故後20日間で90万テラベクレルと推計された。これらのうち半減期が2年及び30年であるCs-134及びCs-137についてはそれぞれ1万テラベクレルずつ程度、Sr-90については100テラベクレル程度放出・拡散している。これらのセシウムは土壤中に蓄積し、その一部は植物中に取り込まれたり、地下水中に溶出したりするなどして拡散を続けている。このため、農作物や飲料水など、普段の食生活における放射性物質における汚染が大きな関心事となっている。

これらの放射性物質は崩壊時線を放出する線核種として知られている。その線のエネルギーはCs134において605keV及び796keV、Cs137においては661.7keVであり、シンチレーションカウンタや半導体検出器を用いて比較的容易かつ迅速に放射線源からの定量評価が可能であり、これまでに非常に多くの測定及び評価が成されてきた。Sr-90に関しては試料中のストロンチウムを化学的に分離した後にY-90と放射平衡に到達するまで十分に時間を置いた後にY-90より放射する線を計測する手法を取らざるを得ず、この放射平衡を待つために1か月前後の時間を要するが、近年福島大学と日本原子力研究機構が開発したICP-MSを応用する分析手法にて、Sr-90に特化する簡易定量分析ではあるものの、1検体につき20分程度で測定を完了させられる手法等が実用化されつつある。

一方で、U-235やU-238に代表される撃線核種については、その定量に所用する時間の長さ(2週間以上)から、前述の線核種に比較してモニタリングが多く進んでいないのが現状である。線核種については崩壊によって生成する線(ヘリウム原子核)の飛程が5cm程度であり、また紙1枚程度で容易に遮蔽できるために外部からの被曝に関してはあまり問題とならないが、線の20倍の電離作用を持つために体内に取り込まないことが肝要となり、そのためのモニタリング情報の提供は非常に重要な課題となる。

2. 研究の目的

以上のことから、ウランを中心とした線核種のモニタリングについても福島大学の研究グループにおいてマイクロウェーブ加熱加圧酸分解と一般的なQ-mass方式によるICP-MSを用いた定量分析手法が提案をされ、1試料につき数時間程度にてモニタリング結果を返すことが可能であると報告されている。ウランの加熱酸分解法による定量については、原発事故の前から元来含有する天然のウランもまた測定の対象となってしまうため、原発事故由来の線核種を測定対象とするためには、母相であるケイ酸塩の構造

を壊さない比較的マイルドな加熱酸分解のための条件が必要となる。また、土壤試料の完全分解に一般的に用いられるフッ化水素酸をウランを含有する土壤試料に適用すると、ウランが酸溶液中でハロゲン錯体を形成して共沈を起こすため、定量値が低めに現れるという現象が報告をされている。先の研究事例は以上の事象を加味した上で硝酸-過酸化水素の混酸系を用いたウランの酸抽出を行うものであるが、本申請課題においては更に高い質量分解能を誇るICP-SFMS(Inductively-Coupled Plasma Sector Field Mass spectroscopy)を用いて、加熱時にマイクロウェーブ加熱加圧装置を使用せずに、より簡便な分析が可能となる加熱酸分解法-ICP-SFMSによるウランを中心とした簡易定量について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

土壤サンプリングは、南東北地方の広域な範囲を中心に行った。表1には測定個所のGPS座標を示す。

表1 土壤試料採取地点

試料No.	N	E
1	37.49.616	140.58.373
2	37.49.756	140.57.897
3	37.49.806	140.57.528
4	37.51.189	140.52.312
5	37.51.507	140.50.846
6	37.51.718	140.56.431
7	37.54.092	140.54.019
8	37.55.237	140.46.391
9	37.57.322	140.53.219
10	37.58.288	140.46.691
11	37.58.365	140.46.501
12	38.0.176	140.51.868
13	38.0.315	140.39.163
14	38.0.817	140.35.871
15	38.1.522	140.34.628
16	38.10.029	140.45.96
17	38.20.416	140.56.899
18	39.08.3800	141.35.010

土壤表面から2cm程度の土壤を、その場に存在した砂礫や腐葉土と共に回収をし、プラスチックボトルに100g前後の量を回収した。その後プラスチックボトルを振盪して内部を攪拌して試料の均一化をはかり、80に設定した乾燥機に保管した。また、バリデーションを行うための試料として、産業技術総合研究所にて配布をしている岩石標準試料15種(JA-1, JA-2, JA-3, JB-2, JB-3, JF-1, JF-2, JG-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JP-1, JR-1, JR-2)及び日本分析化学会で配布をしている放射能分析用土壤認証標準物質3種

(JSAC0471-0473)を準備した。表2にはバリデーションに用いた岩石標準試料と含有するウランの認証値を掲載する。

表2 岩石標準試料のウラン含有量

試料名	U含有量 (mg kg ⁻¹)
JA-1	0.34
JA-2	2.21
JA-3	1.18
JB-2	0.18
JB-3	0.48
JF-1	0.33
JF-2	0.078
JG-1	3.47
JG-1a	4.69
JG-2	11.3
JG-3	2.21
JGb-1	0.13
JP-1	0.036
JR-1	8.88
JR-2	10.9

それぞれの試料を 0.1g 前後秤量し、PTFE製のピーカーに移した後に濃硝酸と過酸化水素水(60wt%及び 30.0-35.5wt%、共に和光純薬)を体積比 5 : 1 で混合した混酸を 10mL 添加し、市販のホットプレートで加熱した。加熱温度は 200 としたが、実際の加熱中の混酸の温度を放射温度計(IR-302, Custom)で実測したところ、おおよそ 115-120 の範囲にあった。こうして 2 時間加熱した後に空冷し、それらの溶液を濾過した後に 100mL に定容し、ICP-SFMS(ELEMENT2, Thermo)にて U235, U238 等の濃度を直接測定した。なお、ウランの検量線の作成においては全ウラン含有量が 10mg/L である標準溶液、SPEX 社の XSTC-13 を適宜希釈して作成した。この標準溶液は主として U238 を含む者であり、放射性物質としての取り扱い規制を受けるものではないため一般事業所等における取り扱いも比較的容易なものである。

4. 研究成果

測定精度を確認するためのバリデーションの結果を表3に示す。前述の通り本課題における加熱酸抽出の条件は 100%に近い抽出率を目指すものではないため、値の幅としては 36.1%から 75.6%であり、これらの違いは母相の相構成とウランの相内部での存在位置に起因するものと考えられる。なお、これらの測定は 1 試料の測定につき 3 回行い、測定精度の指標としての相対標準偏差(Relative Standard Deviation, RSD)の変化を図1に示した。RSDの一般的な傾向に見られる通り、測定濃度が低くなるにつれて RSDが高くなる傾向があるが、本課題における測定では大枠として 10%以内に収まっており、

良好な繰り返し精度となっていることが窺える。また、U235 及び U238 における検量線も非常に良好な直線性を示しており、これらの検量線を利用して算出した土壤試料中のウラン濃度については、一般的な土壤中のウラン濃度から大きく逸脱するものではないことが確認をされた。これらの研究成果は下記の学会報告で成された他、2015 年度 9 月に開催予定である廃棄物資源循環学会の年会で報告予定であり、また投稿論文として公表予定である。

表3 土壤試料からのウランの検出量と回収率

試料名	U検出量 (mg kg ⁻¹)	回収率 (%)
JA-1	0.34	61.7
JA-2	2.21	64.7
JA-3	1.18	66.1
JB-2	0.18	52.8
JB-3	0.48	64.6
JF-1	0.33	72.7
JF-2	0.078	75.6
JG-1	3.47	64.3
JG-1a	4.69	73.6
JG-2	11.3	70.7
JG-3	2.21	74.7
JGb-1	0.13	66.2
JP-1	0.036	36.1
JR-1	8.88	38.6
JR-2	10.9	56.1

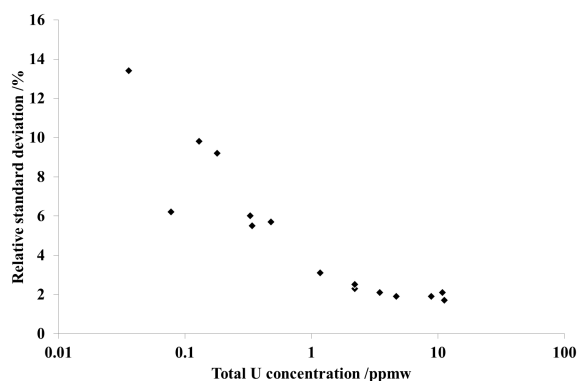


図1 ICP-SFMS を用いたウラン測定における測定精度とウラン含有量の関係

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

柏倉俊介

ICP-SFMS による南東北地方土壤中の長寿命核種の分布及びその簡易定量
金属材料研究所ワークショップ
2014.12.8 東北大学金属材料研究所

柏倉俊介

ICP-MS による南東北地方土壤中の線核種の迅速簡易定量
廃棄物資源循環学会 春の研究発表会
2015.5.28 川崎市産業振興会館

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柏倉 俊介 (KASHIWAKURA, Shunsuke)
東北大学 金属材料研究所 助教
研究者番号: 10589956

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: