

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19849

研究課題名（和文）環境中の極微量人工放射性U-233測定の挑戦

研究課題名（英文）Challenges to measuring ultra-trace anthropogenic U-233 in the environment

研究代表者

坂口 綾（SAKAGUCHI, Aya）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00526254

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：人類の核活動により環境中に放出されていることが予想されていたU-233であったが、環境試料1グラムあたりの存在量はアトグラム極微量でありその測定は困難であった。本研究では、環境試料のための化学分離法の検討や加速器質量分析の高感度化により、できるだけ簡便にU-233も含む環境中のウラン同位体分析法の確立に尽力してきた。その結果、サンゴや堆積物では数グラムの試料、表層海水では数リットルの試料中でU-233および他のウラン同位体測定に成功した。これにより地球表層環境にいつ、どれだけのU-233が供給されたかを初めて明らかにできた。この成果は学会や論文として発表され、多分野への応用が期待されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境中の人工放射性ウランは、放射線防護や放射能による環境影響評価において重要なだけでなく、その物理化学的性質から環境動態を明らかにするツールとして有用である。そのため、本研究により環境中の極微量U-233の測定が実現したことは、物理や化学の基礎科学的な分野から動植物含めた環境評価や地球科学分野への応用、また今後ますます重要となる核鑑識や保証措置技術への貢献など様々な分野への波及効果は大きい。特に環境中には極微量のウラン同位体U-236も存在していることから、これらU同位体の濃度とともに、U-233/U-236比を利用することによる応用研究のポテンシャルは計り知れない。

研究成果の概要（英文）：Although U-233 was expected to have been released into the environment as a result of human nuclear activities, its measurement has been difficult because the amount/concentrations of this nuclide in the environmental samples are tremendously small. In this study, efforts have been made to establish a method for analysing U-233 together with other uranium isotopes in the environment as simply as possible, by investigating chemical separation methods for environmental samples and improving the sensitivity of accelerator mass spectrometry. As a result, U-233 and other uranium isotopes were successfully measured in samples of a few grams in corals and oceanic sediments and a few litres in surface seawater. This has made it possible for the first time to determine when and how much U-233 was supplied to the Earth's surface environment. The results have been presented at conferences and in journal papers and are expected to be applied in many fields.

研究分野：環境放射化学

キーワード：ウラン同位体 加速器質量分析 物質循環 人工放射性核種

## 1. 研究開始当初の背景

福島原発事故や気候変動の観点から、「脱原子力」や「クリーンエネルギー」への関心が高まっているにもかかわらず、安定したエネルギー供給の問題により原子力発電の利用が余儀なくされている。その解決策として世界では“安全性の高い原子炉”であるトリウム(Th)溶融塩炉が注目され、国内でもその導入に向けた委員会が設立された。この原子炉で用いられる天然  $^{232}\text{Th}$  は、それ自身では核分裂せず、メルトダウンを引き起こす可能性が極めて低い。また、Th 燃料炉では、これまで使用されてきた U 燃料炉とは異なり、軍事利用可能なプルトニウム(Pu)が生成されず、他の核廃棄物も少ない上に、U よりも豊富な埋蔵量さらには副産物のレアアースの回収が見込まれている。そのため、インドではすでに Th 燃料を使用した原子炉が 8 基稼働しており、今年度中には新たにこの燃料を用いた高速増殖炉の稼働を目指している。中国でも数年前から開発を行っており、2017 年 8 月にはヨーロッパにおいても Th 試験炉が 45 年ぶりに稼働を開始した。ところが実際に Th 燃料を使用する際には、 $^{232}\text{Th}$  の核反応により  $^{233}\text{U}$  を生成し、その核分裂によりエネルギーを得ている。そのため、Th 溶融塩炉の稼働に伴い  $^{233}\text{U}$  が大量に生成されることとなる。結果として、燃料の環境漏えいや有事の際には  $^{233}\text{U}$  計測が必須であり、かつその環境影響評価には現在のバックグラウンドレベルを正確に把握しておく必要がある。

このような状況下、近年、我々が加速器質量分析技術を駆使して行っている、環境中の極微量アクチノイド研究(Sakaguchi et al.,2010;2012a;2014,2016)を通して、人工放射性  $^{233}\text{U}$  がすでに世界中に拡散している可能性が見いだされた。上述したように、今後の環境影響評価においても、その存在量や分布の評価は自明あるものの、極微量である環境中の  $^{233}\text{U}$  は、現在の加速器質量分析技術を持ってしても測定が困難であった。この要因として、大量の環境試料からウランを濃縮する煩雑さ、特に水試料における試料処理コストが高いことに起因すると考えた。また、加速器による質量分析時の試料最終形態にもその要因があるのではないかと注目した。分析時には、U をイオン化するため、カソードと呼ばれる金属ホルダの直径 1 mm の穴に、環境試料から濃縮・精製した U を含む少量の酸化鉄を充填する。このカソード形状は加速器質量分析の世界標準であり、この形状と試料ハンドリングの観点から、数ミリグラムの酸化鉄を必要としていた。これによる目的核種の単位質量当りの濃度が減少、測定時間の増長によるランニングコストの増加、さらに S/B 比の低下となり最終的に定量不可能となっていることが予想される。効率よく高感度で測定するためには、最終試料量中のマトリクスをできるだけ削減させることが必須である。

## 2. 研究の目的

これまでの申請者らによる放射性物質の環境影響評価、物質循環に関わる環境中のアクチノイド研究において、長半減期ウラン-233( $^{233}\text{U}$ , 半減期 15.92 万年)が世界中に拡散している可能性が見いだされた。しかし、最新鋭の加速器質量分析技術をもってしても現在その測定は困難を極める。本研究では、まず環境中  $^{233}\text{U}$  の超高感度定量の実現を目指す。そのためには加速器質量分析測定用カソードに粉末試料を充填するという既成概念を捨て去り、マイクロフロー電着法を確立することで、試料溶液から効率よくカソードに目的元素のみをマウントする。この方法を用いることで、従来のようなマトリクスによる希釈も無くなり、S/B 比向上による未検出核種 ( $10^{-20}\text{g}$  レベル)の検出・定量や高精度測定が短時間で可能となる。また、さまざまな分野への発展が期待できる本手法を煩雑な化学分離技術の垣根なしに広げるため、環境試料(特に海水試料)

から簡便に U を回収できるようにする。これにより、環境中  $^{233}\text{U}$  の存在量・挙動を定量的に評価し、最終的には  $^{233}\text{U}$  を“一般的な環境中アクチノイド”の一つに加え、他の核種と組み合わせて環境動態のマルチトレーサーとして利用することで、新たな知見からの環境影響評価ならびに地球科学的応用研究を目指す。

### 3. 研究の方法

#### 実験方法

本研究の一連の実験における U 濃度測定には、ICP-MS を用いた。また吸着実験では、吸着材としてアミドキシム型吸着材 (官能基導入量 3.8~5.1 mmol/g) (以下、吸着材) を用いた。

**実験室でのガラスピーカーを用いた実験の最適化** 500 mL ガラスピーカーに海水 500 g を入れ、吸着材を添加して吸着実験を行い、24 時間までの U 吸着率の時間変化を、海水中残存 U 濃度の時間変化から調べた。条件として、海水 pH を 2, 4, 6, 8 (pH 無調整), 10, 官能基添加量を海水 1 kg あたり 0.10 mmol, 0.20 mmol, 0.40 mmol と変化させた。それぞれの条件における U 吸着率の時間変化から、吸着の最適条件を決定した。また、U 吸着済みの吸着材から U 回収を行うため、ポリプロピレン製 15 mL 遠沈管に濃度を 0.22 M, 1 M, 2 M に変化させた塩酸 10 g を入れ、吸着材を添加して 1 時間浸漬することで脱離実験を行い、脱離液中の U 濃度から回収率を調べ、より多く U が回収できる最適濃度を決定した。また、その吸着・脱離の最適条件を用い、5 L ガラスピーカーによる実際に船上で用いる 5 kg の海水での吸着実験と、ポリプロピレン製 100 mL 容器による 50 g の塩酸での脱離実験を行い、吸着率の時間変化や吸着率/回収率が海水 500 g 海水に対する実験と同様の結果になるかどうかを確認した。

**船上を想定したポリエチレン製閉鎖容器を用いた実験の最適化** 実際に船上で実験することを想定して、ポリエチレン製閉鎖容器に海水 5 kg を入れ、ガラスピーカー実験で適していると結論づけた pH/官能基添加量で吸着実験を行い、吸着率の時間変化から吸着の最適条件を決定した。また、ポリプロピレン製 100 mL 容器にガラスピーカー実験で最適であると結論付けた濃度の塩酸 50 g を入れ、U 吸着済みの吸着材を添加して 1 時間浸漬して U 回収を行った。

**電着実験** 線測定線源作成用の電着装置を参考に、2.5 mL の電着セルで直径 1 mm に U を電着できるような装置と、2 mm 径の U を電着させる白金板とその白金板をはめ込めるようなカソードを作成した。U 脱離後の溶液を化学分離して 1 mL の電解液を作成し、開発した電着装置に入れて白金線を入れ、白金板側に U が電着するように、白金線側をプラス、白金板側をマイナスにして通電することで実験を行った。電着開始から 12 時間までの電解液中の残存 U 濃度を測定することで、電着した U の量を調べた。

### 4. 研究成果

#### 実験室でのガラスピーカーを用いた実験の最適化

ガラスピーカーに入れた 500 g の海水に対して、pH を変化させた海水で行った吸着実験の、U 吸着率の時間変化を図 1 に示す。pH 2 は吸着率が低いこと、pH 6 は pH が安定しないこと、pH 10 は沈殿が生成したことから、U 吸着における海水 pH として適さないとし、pH 4 と pH 8 が U 吸着に適した海水 pH だと結論付けた。その海水 pH 4, 8 において、ガラスピーカーに入れた 500 g の海水に対して、官能基添加量を変化させた実験の U 吸着率の時間変化を図 2 に示す。吸着時間と吸着材合成コストを考慮し、ガラスピーカーを用いた実験では海水 pH 4、官能

基添加量は海水 1 kg あたり 0.40 mmol が U 吸着の最適条件であると結論付けた。脱離実験は、吸着条件によらず塩酸濃度が大きくなるにつれ U 回収率が高くなったため、最適塩酸濃度を 2 M とした。この吸着・脱離の最適条件で、実際に用いる海水量である 5 kg で実験を行った結果、500 g の海水で行われた実験結果と吸着率の時間変化や吸着率/回収率が同様の結果を示したので、実際に用いる海水量でもこの最適条件を適用することができると考えた。

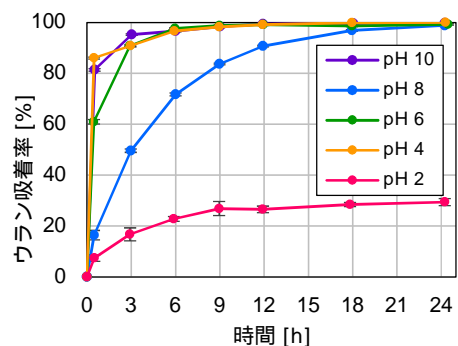


図1 各 pH におけるウラン吸着率変化

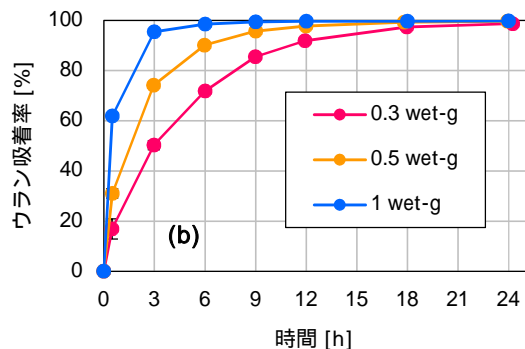
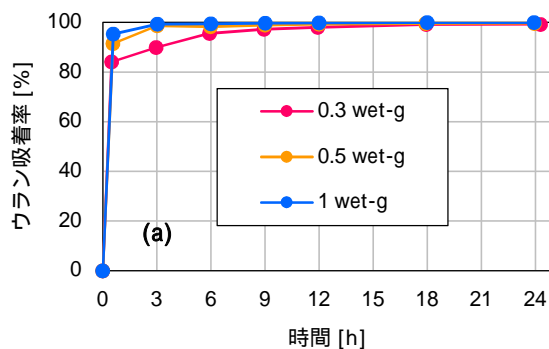


図2 各吸着材添加量におけるウラン吸着率変化 (a) pH 4, (b) pH 8

#### 船上を想定したポリエチレン製閉鎖容器を用いた実験の最適化

船上で用いるポリエチレン製閉鎖容器で行った実験において、海水 pH 4 では吸着材を添加する前から U 濃度の減少が見られ、回収率も 35~80 % とばらついた。海水 pH 8 では吸着材添加前の U 濃度の減少や回収率のばらつきは見られなかったため、pH 8 を船上で用いるポリエチレン製閉鎖容器での最適条件とした。このとき、吸着時間は 24 時間で、吸着率は 97.3 % を示した。

**電着実験** 電着実験の結果、電解液中の U 濃度の減少が見られなかったため、本研究で用いた電着装置や電着方法では測定可能な量の U が電着しなかった。この原因として、電気分解により発生した気泡により、白金板と電解液の接触面積が小さくなり、それによって電流値も小さくなったことが挙げられる。したがって、気泡の発生や除去が確認できる透明な装置や、高電圧・高電流で実験可能な有機溶媒を用いた方法 に改善する必要があると考えた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K. Hain, P. Steier, M. B. Froehlich, R. Golser, X. Hou, J. Lachner, T. Nomura, J. Qiao, F. Quinto, A. Sakaguchi	4. 巻 11, 1275
2. 論文標題 233U/236U signature allows to distinguish environmental emissions of civil nuclear industry from weapons fallout	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1, 11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-15008-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Karin Hain; Martschini Martin; Fadime Gulce; Maki Honda; Johannes Lacher; Michael Kern; Johanna Pitters; Francesca Quinto; Aya Sakaguchi; Peter Steier; Andreas Wiederin; Alexander Wieser; Akihiko Yokoyama; Robin Golser	4. 巻 9, 837515
2. 論文標題 Developing Accelerator Mass Spectrometry Capabilities for Anthropogenic Radionuclide Analysis to Extend the Set of Oceanographic Tracers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Marine Science,	6. 最初と最後の頁 1-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmars.2022.837515	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 阿部美波, 坂口綾, 瀬古典明, 保科宏行, 山崎信哉, 末木啓介
2. 発表標題 極微量人工放射性核種 <sup>233</sup> Uと <sup>236</sup> Uの海洋循環デュアルトレーサー利用に向けた海水中U濃縮法の検討
3. 学会等名 第22回環境放射能研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Aya SAKAGUCHI
2. 発表標題 Accelerator mass spectrometry analyses of ultra-trace radionuclides in the environment - application to geoscience studies -
3. 学会等名 Forum for Nuclear Cooperation in Asia（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部 美波; 坂口 綾; 瀬古 典明; 保科 宏行; Karin Hain; 和田 茂樹; 山崎 信哉; 末木 啓介
2. 発表標題 極微量人工放射性Uの海洋循環トレーサー利用簡便化に向けた海水中U捕集法の検討
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 穂高; 坂口 綾; 高久雄一; 加三 千宣; Karin Hain; Andreas Wiederin; 山崎 信哉, 末木, 啓介
2. 発表標題 別府湾堆積物に存在する極微量放射性核種ウランの同位体の分析 ;人新世の時代区分定義への取り組み
3. 学会等名 第 23 回「環境放射能」研究会/2022/3/8
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wiederin, Andreas, Golser, Robin, Kern, Michael, Hain, Karin, Martschini, Martin, Sakaguchi, Aya, Steier, Peter, Yokoyama, Akihiko
2. 発表標題 Relative Formation Probabilities for Fluoride and Oxyfluoride Anions of U, Np, Pu and Am in Accelerator Mass Spectrometry Measurements at VERA,
3. 学会等名 15th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Andreas Wiederin, Robin Golser, Hain, Karin, Kern, Michael, Sakaguchi, Aya, Peter Steier
2. 発表標題 Relative Formation Probabilities for Fluoride and Oxyfluoride Anions Containing U, Np, Pu and Am in Accelerator Mass Spectrometry Measurements at VERA,
3. 学会等名 Joint Annual Meeting of &O " PG and SPS 2021, (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hain, Karin, Michael Kern, Qiao, Jixin, Quinto, Francesca, Sakaguchi, Aya, Steier, Peter, Gabriele Wallner, Wiederin, Andreas, Yokoyama, Akihiko, Golser, Robin
2. 発表標題 Detection of Long-Lived Actinides at VERA
3. 学会等名 Plasma Physics and Quantum Optics Section (SAMOP) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Andreas Wiederin, Robin Golser, Hain, Karin, Kern, Michael, Sakaguchi, Aya, Peter Steier
2. 発表標題 Relative Formation Probabilities for Fluoride and Oxyfluoride Anions Containing U, Np, Pu and Am in Accelerator Mass Spectrometry Measurements at VERA,
3. 学会等名 DPG Meeting of the Atomic, Molecular, Plasma Physics and Quantum Optics Section (SAMOP) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学研究者総覧（坂口綾） <a href="https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000003614">https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000003614</a> ホームページ（坂口綾） <a href="http://www.ied.tsukuba.ac.jp/~ayaskgc/index.html">http://www.ied.tsukuba.ac.jp/~ayaskgc/index.html</a> 論文 坂口准教授の共著論文がNature Communicationsに掲載されました <a href="http://www.ied.tsukuba.ac.jp/2020_sakaguchi_ronbun/">http://www.ied.tsukuba.ac.jp/2020_sakaguchi_ronbun/</a>
---

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山崎 信哉  (YAMASAKI Shinya)  (70610301)	筑波大学・数理物質系・助教   (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストリア	Univ. of Vienna			
ドイツ	Karlsruhe Institute of Technology			
デンマーク	Technical University of Denmark			