

青森県原子力センター所報

第15号

令和2年度

Bulletin
of
Aomori Prefectural Nuclear Power Safety Center

No.15 (2020)

青森県原子力センター

<http://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kikikanri/genshisenta/>

は じ め に

青森県では、六ヶ所村に日本原燃(株)の原子燃料サイクル施設、東通村に東北電力(株)及び東京電力ホールディングス(株)の東通原子力発電所、むつ市にリサイクル燃料貯蔵(株)のリサイクル燃料備蓄センター、大間町に電源開発(株)の大間原子力発電所が立地しています。

私どもの青森県原子力センターは、これら原子力施設周辺住民の安全の確保及び環境の保全を図るため、放射能の調査・原子力施設の監視機関として、六ヶ所村に設置されました。

主な業務は環境放射線等の監視に関すること、立地した原子力施設の安全性に関することとなっており、このうち環境放射線等の監視については、測定する項目や地点、調査する環境試料の種類等を原子力施設毎に定めたモニタリング計画を作成し、この計画に基づき、空間放射線の測定・監視、環境試料の分析・測定を行っています。

当センター所報は、これら日常のモニタリングで得られた知見や関連して実施している調査研究の成果をとりまとめたものです。とりまとめに当たっては、青森県原子力センター環境放射線調査研究検討会の委員をはじめ多くの専門家の方々から貴重なご意見・ご指導をいただきました。紙面をお借りして深く感謝申し上げます。

上述の原子力施設のうち主な施設については、東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故以降操業していませんが、来るべき再稼働・操業に向け、私ども職員1人1人が研鑽を積み、一丸となって業務を進めて参る所存でございますので、引き続きの御指導・御鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

令和3年3月

青森県原子力センター

所 長 神 正 志

目 次

I 技術報告

1. 電子式積算線量計による積算線量測定の見直し・・・・ 3
米内山愛望 大坂直人 鈴木将文
2. Sr-90 分析におけるイオン交換樹脂吸着法を用いた陸水の前処理方法の見直し・・・・ 11
蒔苗慧亮 佐藤康亮 米内山愛望 神 俊雄
3. 精米及び米ぬか中の放射能濃度の推移・・・・ 17
蒔苗慧亮 佐藤康亮 樽山宝孝 神 俊雄
4. 降下物中ベリリウム-7、鉛-210 の季節変動・・・・ 25
樽山宝孝 瀧野祐梨 葛西邦生 神 俊雄
5. 環境試料中のトリチウム、炭素-14 及びヨウ素-129・131 調査・・・・ 33
—令和元年度調査結果—
奈良和久 和田浩司 神 俊雄 幸 進 沼山 聡 佐々木耕一

II 学会発表等要旨

1. 青森県東通原子力発電所周辺地域における ^7Be 、 ^{210}Pb の大気浮遊じん中濃度及び降下量の季節変動・・・・ 55
樽山宝孝 安積 潔 吹越恵里子 木村芳伸 神 俊雄
2. 青森県における大気中ヨウ素-131 調査・・・・ 57
和田浩司

III 令和2年度調査研究事業報告

1. 青森県における大気中トリチウムの化学形別濃度調査・・・・ 67
樽山宝孝 原 和希 玉熊義久 神 俊雄
2. 環境試料中のトリチウム、炭素-14 及びヨウ素-129・131 調査・・・・ 77
(令和2年度実施内容)
奈良和久 和田浩司 神 俊雄 幸 進 沼山 聡 佐々木耕一
3. トリプル四重極型 ICP 質量分析装置を用いた環境試料中のヨウ素-129 分析の見直し 79
安積 潔 神 俊雄

原稿の分類について

本所報の原稿は、以下のとおり分類している。

- 研究報告 調査研究事業で得られた成果や学会等で発表したものに加筆したもの、分析測定技術やモニタリング結果を検討し取りまとめたもの
- 技術報告 日常業務で得られた技術資料をまとめたもの
- 学会発表等要旨 学術誌等への掲載論文や学会発表の要旨
- 調査研究事業報告 当該年度調査研究事業の実施結果をとりまとめたもの

I 技 術 報 告

電子式積算線量計による積算線量測定の見直し

米内山愛望 大坂直人 鈴木将文

1. はじめに

青森県では、原子力に係る環境放射線モニタリングにおいて、蛍光ガラス線量計（以下「RPLD」という。）による積算線量測定を県内41地点で実施している。そのうち24地点では、RPLDの収納箱内に併設した電子式積算線量計（以下「EPD」という。）により、 γ ・X線及び中性子線の積算線量等を測定している。また、当該24地点のうちの5地点（いずれもモニタリングステーション）では、測定局敷地内に中性子線線量率計（比例計数管方式）を設置し中性子線線量率を測定している。

EPDは、 γ ・X線及び中性子線の積算線量及びその経時変化の記録が可能であり、平常時モニタリング強化時の活用を目的として整備したものであるが、平常時モニタリングにも活用することにより、次のとおり業務の効率化及び経費の抑制が期待できる。

- RPLDは測定に係る作業時間が約16時間であるのに対し、EPDは約4時間で済むため、積算線量測定用機器をRPLDからEPDへ変更することにより、測定に係る作業時間の短縮が期待できる。
- 中性子線線量率計に比べEPDの方が安価で整備・保守を行えるため、EPDを活用することにより、多数の地点での中性子線の積算線量の把握にあたり経費負担の抑制が期待できる。

上述のようにEPDを平常時モニタリングにも活用する場合は、事前に、EPDとRPLDとで積算線量測定値に差があるかどうか、EPDと中性子線線量率計とで積算線量測定値に差があるかどうかを確認しておくことが重要であることから、今般、各測定機器による積算線量測定値の比較を行ったものである。また、比較結果を踏まえ、上述の活用に適するかどうか検討を行った。

2. 調査方法

2.1 比較対象機器の仕様について

(1) EPDの仕様について

現在使用しているEPDは、平成21年度に購入したThermo SCIENTIFIC株式会社製のEPD-N2（寸法：86mm×63mm×19mm、重量：108g）である。測定対象は γ ・X線及び中性子線であり、図1の外観図に示すとおり側面のモニタから積算線量を確認できる。さらに、積算線量の経時変化の記録機能があり、専用PCとの赤外線通信により積算線量の経時変化をCSV形式で確認できる。



図 1 EPD-N2 の外観

(2) γ ・X線積算線量比較に使用する機器の仕様

γ ・X線積算線量比較に係る対象機器を下記に示す。また、比較対象機器である EPD 及び RPLD の仕様を表 1 に示す。

- ・ EPD (Thermo SCIENTIFIC 株式会社、EPD-N2)
- ・ RPLD (AGC テクノグラス株式会社、SC-1)
- ・ ガラス線量計リーダ (AGC テクノグラス株式会社、FGD201S、固体レーザー式)

表 1 EPD 及び RPLD の機器仕様

	EPD	RPLD
測定線種	γ ・X線 (、中性子線)	γ ・X線
測定線量(当量)	個人線量当量(Hp(10))	空気吸収線量
測定線量(当量)範囲	0 μ Sv \sim 16 Sv	20 μ Gy \sim 10 Gy
測定エネルギー範囲	20 keV \sim 10 MeV	32 keV \sim 3 MeV
エネルギー特性	25 keV \sim 1.5 MeV : \pm 20%	
	20 keV \sim 6 MeV : \pm 30%	32 keV \sim 1.25 MeV : \pm 20%
	6 MeV \sim 10 MeV : \pm 50%	

(3) 中性子線積算線量比較に使用する機器の仕様

中性子線積算線量比較に係る対象機器及びデータ解析に用いた機器を下記に示す。また、比較対象機器である中性子線線量率計及び EPD の仕様を表 2 に示す。

- ・ EPD (Thermo SCIENTIFIC 株式会社、EPD-N2)
- ・ 中性子線線量率計 (株式会社日立製作所)

表 2 EPD 及び中性子線線量率計の機器仕様

	EPD	中性子線線量率計
測定線種	中性子線 (、 γ ・X線)	中性子線
測定線量(当量)	個人線量当量(Hp(10))	周辺線量当量(H*(10))
測定線量(当量)範囲	0 μ Sv \sim 16 Sv	10 nSv/h \sim 10 mSv/h
測定エネルギー範囲	20 keV \sim 10 MeV	0.025 eV \sim 15 MeV
検出器	半導体検出器	He-3比例計数管検出器

2.2 γ ・X線積算線量比較測定

EPD 及び RPLD を、原子燃料サイクル施設周辺の 24 地点に設置し、平成 30 年度における各四半期の積算線量測定結果の比較を行った。比較対象機器の設置前準備として、EPD は設置前に電池詰め及び積算線量のリセット操作を行い、RPLD における測定は 400 °C、1 時間の加熱による再生処理及びガラス線量計リーダへの初期値の登録を行った。設置については、図 2 に示すとおり、積算線量計収納箱に比較対象機器を上下に重ならないよう配置し、約 3 か月経過後に回収した。回収後、EPD は PC への接続により読み取りを行い、RPLD は、ガラス線量計リーダによる測定（5 回連続読み取りによる平均）を行った。

なお、RPLD による積算線量測定については、放射能測定法シリーズ 27「蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法」（文部科学省 平成 14 年¹⁾）に基づき実施した。



図 2 EPD 及び RPLD の積算線量収納箱への収納状況

2.3 中性子線積算線量比較測定

EPD 及び中性子線線量率計を用い、1. で述べた中性子線線量率計を設置している 5 地点における、平成 27 年度から令和元年度までの各四半期の測定結果の比較を行った。但し、平成 28 年度については、新旧 RPLD の並行測定の実施により、EPD を収納する積算線量収納箱のスペースが確保できないことから EPD による測定を行っていないため対象外とした。EPD による測定方法については、3.1 γ ・X 線積算線量比較測定に示す手順と同様とした。

中性子線線量率計は連続測定を行っているため、測定データが伝送されるテレメータシステム上から中性子線線量率 (μ Sv/h) の 1 時間値を取得し、その総和を EPD の環境場設置日数に換算し、EPD による積算線量と比較した。

3. 調査結果

3.1 γ ・X線測定結果比較

EPD及びRPLDの積算線量の比較結果を図3に示す。測定値の単位については両者で異なるため、RPLDの吸収線量(Gy)に0.8を乗じた実効線量とEPDの個人線量当量(Sv)を91日換算した測定値の比較等を実施した。

いずれの地点においてもEPDによる測定値はRPLDによる測定値の約1.6倍の値を示した。また、ほとんどの地点において同様の変動を示したが、西公園における平成30年度第2四半期の測定値は異なる変動を示し、その変動係数は10%以上であった。また、EPD及びRPLDによる相関関係を確認するため、目的変数をEPDによる積算線量、説明変数をRPLDによる積算線量とした単回帰分析を行った。環境場に配置した線量計のみの測定値について単回帰分析を行った結果は図4のとおりであり、決定係数は0.56であった。図3で異なる変動を示した西公園は散布図においても全体的な傾向から外れていた。

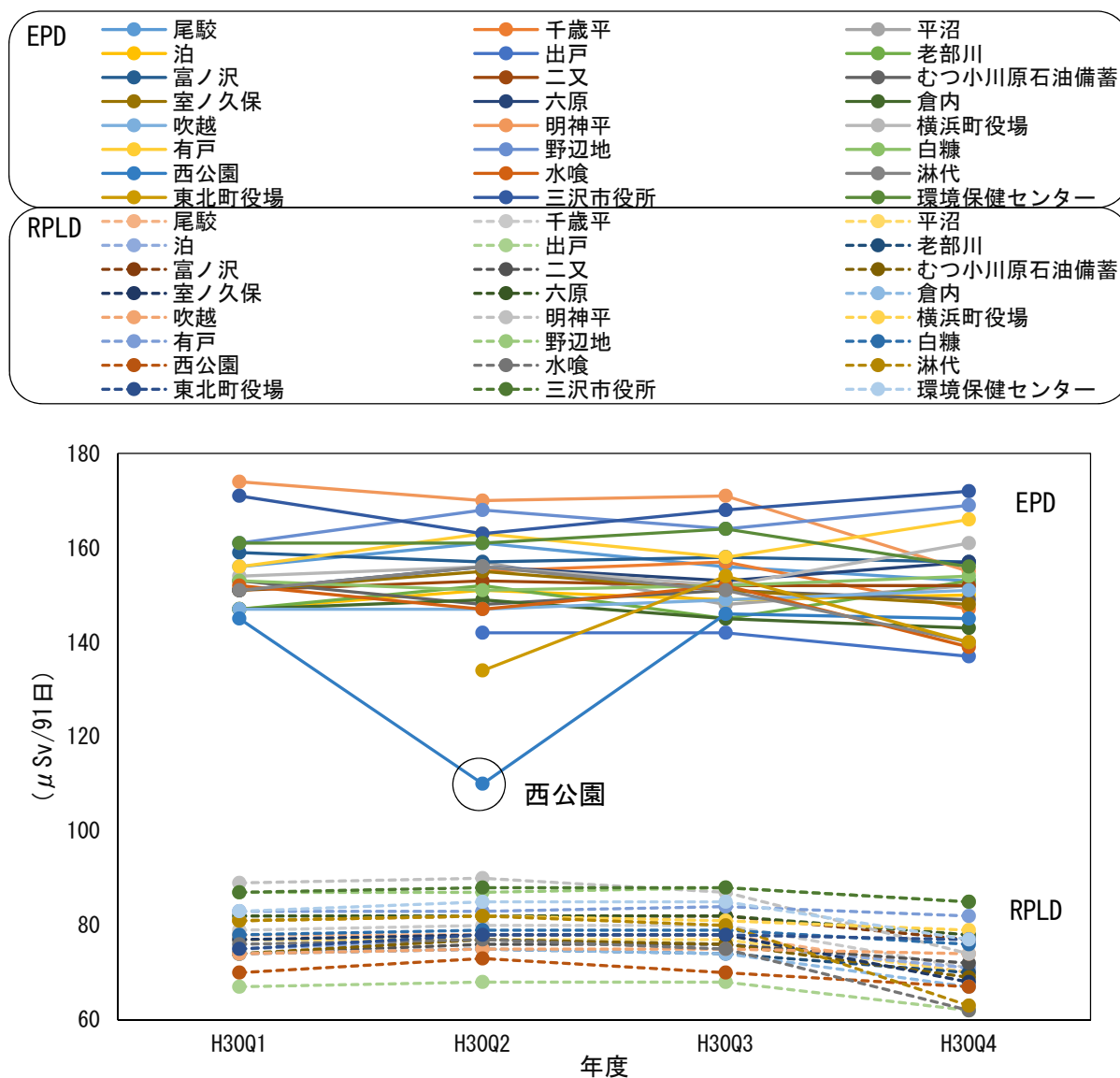


図3 EPD及びRPLDによる測定値の推移

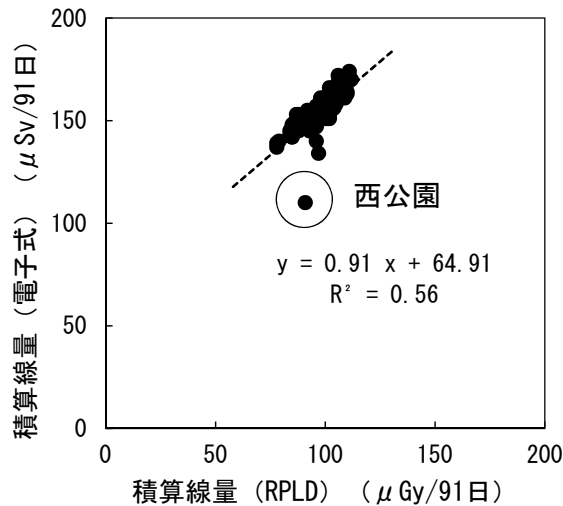


図4 環境用線量計のみの測定値をプロットした散布図

3.2 中性子線測定結果比較

EPD 及び中性子線線量率計による測定値の推移を図7に示す。EPDの積算線量は4年間の5地点分において53~255 $\mu\text{Sv}/91\text{日}$ であった。一方、中性子線線量率計による積算線量は、第4四半期に積算線量の低下傾向が見られるが4年間の5地点分において7~10 $\mu\text{Sv}/91\text{日}$ と、大きな変動は認められなかった。両者を比較すると、EPDが中性子線線量率計の積算線量を大幅に上回り、また、測定値には大きな変動が認められた。

4. 考察

4.1 γ ・X線測定結果比較

EPD 及び RPLD の積算線量に差異が見られたことについては、エネルギー範囲及び測定線量(当量)に起因するものと推測される。表1で示すように RPLD の測定エネルギー範囲は32 keV~3 MeVであるのに対し、EPDは20 keV~10 MeVであり RPLD より広範囲であるため宇宙線による影響を受けやすいと考えられる。また、本検討において RPLD は空気吸収線量率を実効線量へ換算し算出している。実用量は、防護量に対して保守的な評価を与えるように、防護量よりやや大きい数値が出るよう定義されている²⁾ため、実用量として用いられる個人線量当量を測定している EPDの方が防護量である実効線量で示している RPLD より、高く見積もっているものと考えられる。

EPD 及び RPLD の年間の変動で同様の傾向を示さなかった地点について、西公園における平成30年度第2四半期の EPD の積算線量の経時変化を図6に示す。設置期間中に一度、積算線量がリセットされており、設置中の機器に不具合が発生したものと考えられる。西公園を除く環境用のみの測定値について単回帰分析を行った結果を図7に示す。決定係数は0.88であり、図4の全地点分の測定値による単回帰分析結果の決定係数より1に近い値となり、正の相関が見られた。

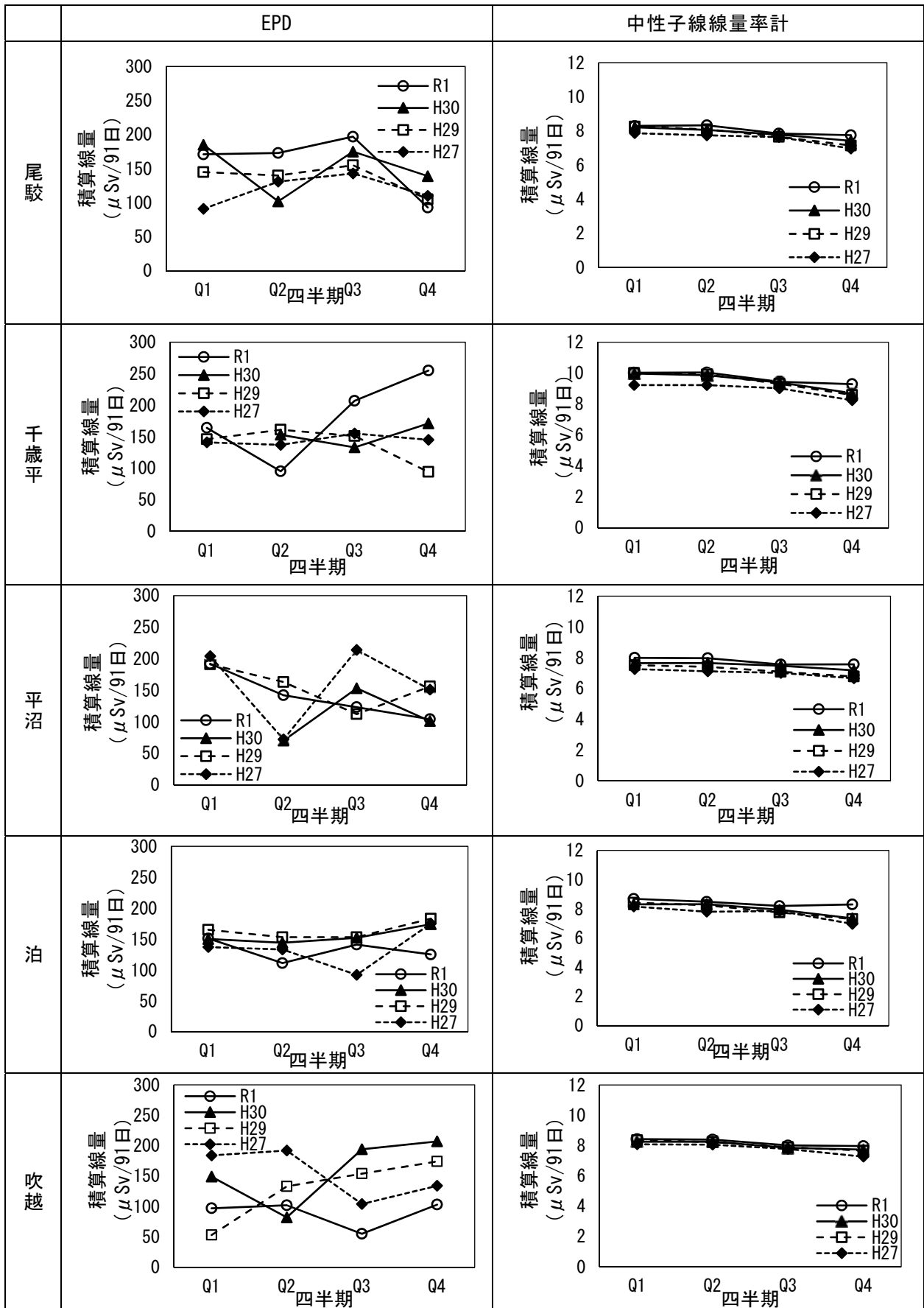


図5 EPD 及び中性子線線量率計による測定結果

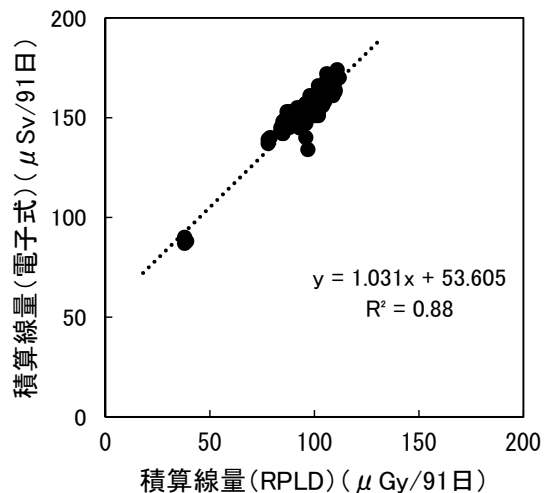
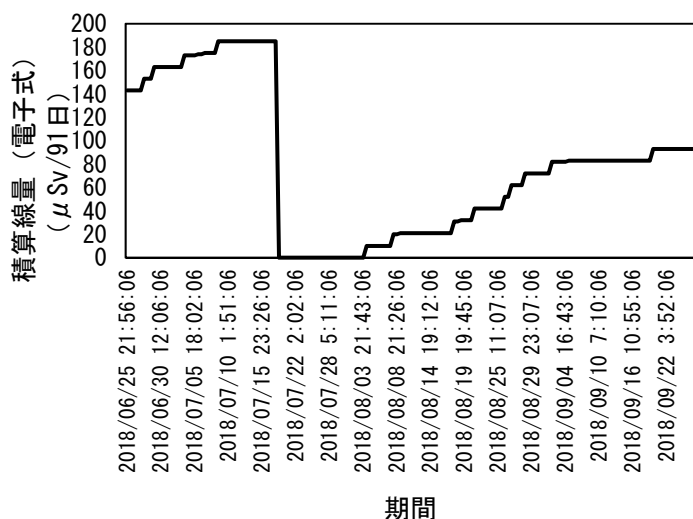


図 6 西公園における H30Q2 の EPD による測定の経時変化 図 7 西公園を除く環境用線量計のみの測定値をプロットした散布図

4.2 中性子線測定結果の比較

EPD が中性子線線量率計の積算線量を大幅に上回ったのは、検出器の仕様に起因するものと推測される。中性子線線量率計に使用している He-3 比例計数管検出器はエネルギー補償が可能であり、指示誤差は中性子線源照射による線量率に対し、指示線量率の精度が 15%以内であるとしている。一方、Thermo SCIENTIFIC 株式会社製の EPD は半導体中性子検出器を使用しており、低いエネルギーの中性子を検出する熱中性子検出器及び高いエネルギーの中性子を検出する高速中性子検出器の 2 種類が搭載されている³⁾。この EPD は熱中性子検出器及び中性子検出器の出力を重み付け加算することにより、0.025 eV～15 MeV の測定エネルギー範囲で図 8 に示しているエネルギー特性を示す。図 8 より 0.01 eV～10 keV までの Hp(10)の相対比は約 10 であり、この範囲の中性子が多く検出された場合、測定値が 10 倍程度高くなると推測される。また、個人線量当量と周辺線量当量では、異なる状況で校正されているため個人線量計で空間線量を測定すると過小評価されることが明らかになっている⁴⁾が、両者の測定値は、EPDの方が RPLDの10倍以上高い値を示した。

EPDによる測定で四半期ごとの測定値に大きな変動が認められた点については、EPDは偶数四半期ごと及び奇数四半期ごとに同一の機器を使用しており、機器の個体差による影響が考えられる。

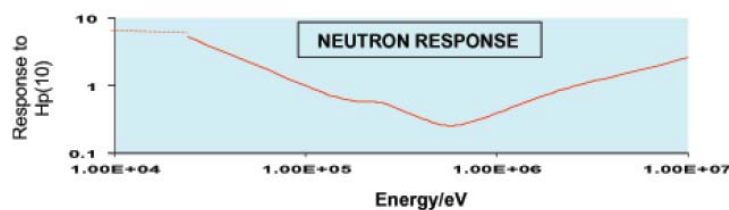


図 8 EPD-N2 における中性子線のエネルギーレスポンス⁵⁾

5 まとめ

本検討では、各測定機器による積算線量測定値の比較を行った。

EPD 及び RPLD による比較では、EPD による測定値は、RPLD による測定値の約 1.6 倍の高い値を示し、また、対象地点 24 地点のうち、1 地点で EPD の不具合が確認された。

EPD 及び中性子線線量率計による比較では、EPD による測定値は、中性子線線量率計による測定値より約 10 倍高い値を示し、また、年間における EPD による測定値の推移はばらつきが大きいことが明らかになった。

今般の比較結果を踏まえると、EPD を RPLD 及び中性子線線量率計へ代替利用することは適切でないものと考えられる。

文 献

- 1) 文部科学省：放射能測定法シリーズ 27 蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法（平成 15 年制定）
- 2) 環境省：放射線による健康影響等に関する統一的な基礎資料（令和元年度版），40(2020)
- 3) 山村精仁、石倉剛、上田治：放射線検出器 富士時報, Vol.72, No.6(1999)
- 4) 公益財団法人原子力安全技術センター：平成 25 年度 電子式線量計を使った簡易型放射線量測定システムの技術調査, 4(平成 26 年度 3 月)
- 5) Thermo Scientific：EPD-N2 Electronic Personal Gamma-Neutron Dosimeter Product Specifications

Sr-90 分析におけるイオン交換樹脂吸着法を用いた 陸水の前処理方法の検討

蒔苗慧亮 佐藤康亮 米内山愛望 神 俊雄

1. はじめに

青森県では、原子燃料サイクル施設に係る環境放射線等モニタリング（以下「モニタリング」という。）の一環として、陸水（水道水及び井戸水）中の Sr-90 を調査対象としている。

環境試料の Sr-90 分析については、放射能測定法シリーズ 2「放射性ストロンチウム分析法」（文部科学省 平成 15 年改訂）¹⁾では、試料にストロンチウム担体（以下「キャリア」という。）を添加した後、試料の種類に応じた前処理操作を加え、多段階の沈殿分離、イオン交換分離を行い、ストロンチウムを分離する。その後、試料に存在する Y-90 を除去（スカベンジング）し、Sr-90 から新たに生成する Y-90 と Sr-90 が放射平衡に達するよう 2 週間程度放置した後、生成した Y-90 を水酸化鉄共沈により分離（ミルキング）し、Y-90 の β 線を測定した結果から、Sr-90 濃度を算出することとしている。

同測定法シリーズの陸水の前処理の工程においては、陸水 100 L にキャリアを加え攪拌した後、5 L ビーカー等を用いて蒸発乾固させ、王水により有機物を酸分解した後、塩酸（1+3）を加え 2～3 時間加熱、吸引ろ過し、ろ液を分析試料とするとしている。

一方、降水物は、上記のような蒸発法のほか、陽イオン交換樹脂を用いたイオン交換樹脂吸着法について示されており、後者は降水物を捕集した水試料にキャリアを加え攪拌した後、吸引ろ過し、ろ液を Na 型強酸性陽イオン交換樹脂カラム（樹脂容量 500 mL）に一定流量で通液した後、塩酸（1+3）2 L でストロンチウム等を溶出し、溶出液を分析試料とするとしている。

また、海水は、H 型強酸性陽イオン交換樹脂を充填した大型カラム（樹脂容量 1650 mL）に海水 40 L を一定流量で通液した後、溶離液 A（酢酸アンモニウム溶液（15.4 w/v%）-メタノール（容積比 1:1））によりマグネシウムやカルシウム等をある程度除去し、続いて、塩酸（1+2）6 L によりストロンチウム等を溶出（以下「予備濃縮」という。）させ、溶出液を分析試料とするとしている。

本県の Sr-90 分析における陸水の前処理では、前述の陸水の分析方法に準拠し、陸水 100 L にキャリアを加え攪拌した後、5 L ビーカーを用いておよそ 5 L 程度まで蒸発濃縮したもの（酸分解、酸抽出は行わない。）を分析試料としている。図 1 に示すとおり、各工程に要する期間は、①濃縮に約 14 日、②炭酸塩沈殿に約 1 日、③シュウ酸塩沈殿に約 2 日、④陽イオン交換に約 2 日、⑤スカベンジングの操作期間及び⑥Sr-90 と Y-90 の放射平衡に要する期間が約 14 日、⑦ミルキングに 0.5 日であり、①～⑦の全工程では最短でも約 34 日を要しており、前処理期間の長さが分析期間を長期化させる一因となっている。

今般、陸水の Sr-90 分析における前処理期間の短縮を図るため、イオン交換樹脂吸着法による陸水中ストロンチウムの濃縮を試行したので、その結果を報告する。なお、本県では降水物の前処理は蒸発法を採用しており、降水物のイオン交換樹脂吸着法に使用するカラムを有していないため、海水の予備濃縮に使用している既存の大型カラムを活用して検討した。

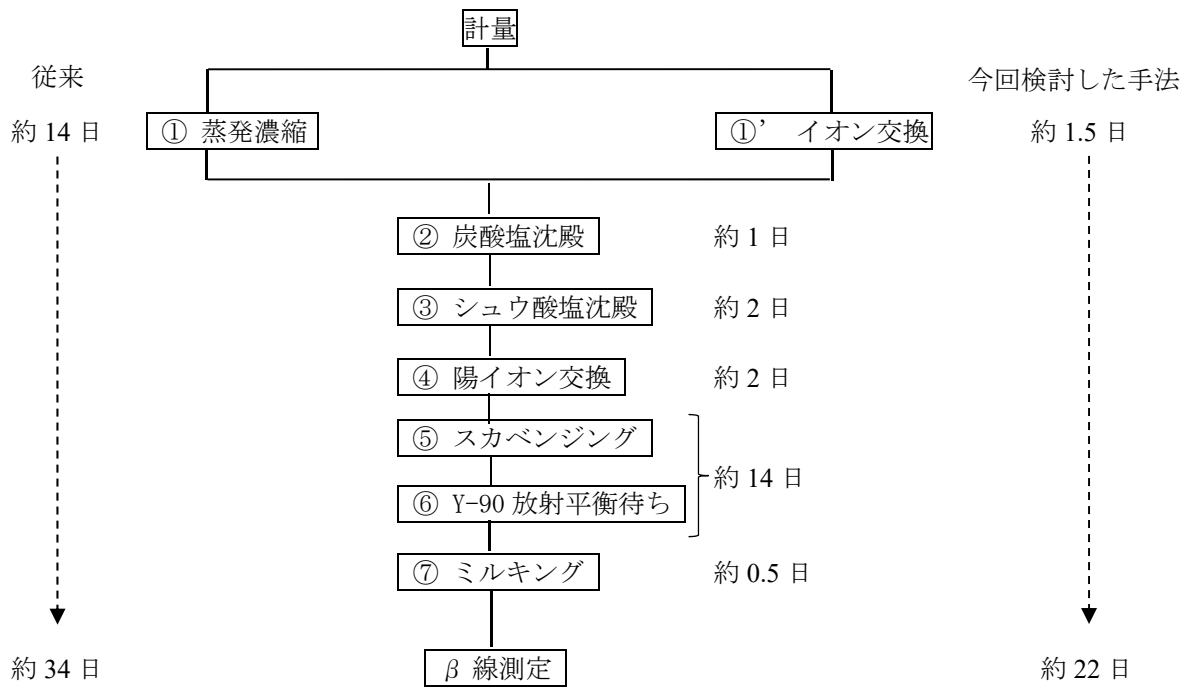


図 1 陸水中 Sr-90 分析方法概要と所要時間

2. 調査方法

2.1 対象試料

モニタリング対象試料である陸水試料のうち、令和元年度に採取した水道水及び井戸水 100 L を用いた。

2.2 採取方法

(1) Sr-90 分析用

放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」(文部科学省 昭和 58 年)²⁾に準拠し、いずれも屋外に設置している蛇口から複数の 20 L ポリタンクに採取し、採取後、ポリタンク 1 個につき 20%塩酸を 40 mL 加えた。なお、採水前に十分に水を流し、水質を安定させた。また、採取容器は 2 回以上共洗いしたものを用いた。

(2) 安定元素分析用

同様に蛇口から 500 mL ポリ容器に採取した。なお、塩酸は添加しない。

2.3 イオン交換樹脂への吸着及び溶離

(1) 吸着

試料の入った 20 L ポリタンクを振り混ぜ、器壁への付着物を落とし、10 L ポリメスシリンダーを用いて試料 100 L を量り取り、100 L ポリ容器へ移し入れた。キャリア (10 mg Sr/mL) を 10 mL 加え攪拌した後、H 型強酸性陽イオン交換樹脂を充填した大型カラム (Dowex 50W-X8、100~200 mesh、直径 9 cm、高さ 26 cm) に流速約 80 mL/min で通液し陽イオンを吸着させた。100 L ポリ容器の器壁を 1 L の純水で洗浄し、洗液を同じ流速で通液した。

(2) 溶離

塩酸 (1+1) 又は塩酸 (1+2) 10 L を流速約 30 mL/min で通液し、溶出液を 1~2 L 毎にポリ瓶

に受けた。

(3) 測定試料原液の調製

それぞれの分画から適量を採取し、蒸発乾固した後、塩酸 (1+1) 10 mL を加えて溶解し、100 mL メスフラスコに移し入れ純水により定容した。

(4) 測定試料の調製

それぞれの測定試料原液を適宜希釈して測定試料とした。

2.4 測定方法

(1) 陸水中の安定ストロンチウム及びカルシウム

放射能測定法シリーズ2「放射性ストロンチウム分析法」(文部科学省 平成15年改訂)¹⁾の安定ストロンチウムの定量を参考に、安定元素分析用試料を適宜希釈し、ICP 発光分光分析装置によりキャリアを加えていない試料中の安定ストロンチウム及びカルシウムの定量を行い、溶出液中のストロンチウム及びカルシウムの回収率の算定に用いた。

(2) 溶出液中のストロンチウム及びカルシウム

ア ICP 発光分光分析装置によりストロンチウムの定量を行い、(1) 式により各分画中のストロンチウムの回収率を算出した。

$$Y_1 = \{ W_2 / (W_1 + W_3 \times V) \} \times 100 \quad (1)$$

Y_1 : 各分画中のストロンチウムの回収率 (%)

W_1 : 加えた担体ストロンチウムの量 (mg)

W_2 : 各分画中に回収されたストロンチウムの量 (mg)

W_3 : 陸水中の安定ストロンチウム濃度 (mg/L)

V : 供試量 (L)

イ カルシウムについても、上記同様に定量し、(2) 式により各分画中のカルシウムの回収率を算出した。

$$Y_2 = \{ W_4 / (W_5 \times V) \} \times 100 \quad (2)$$

Y_2 : 各分画中のカルシウムの回収率 (%)

W_4 : 各分画中に回収されたカルシウムの量 (mg)

W_5 : 陸水中の安定カルシウム濃度 (mg/L)

V : 供試量 (L)

(3) 試薬及び測定機器等

試薬類は、富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬特級、原子吸光分析用グレードを用いた。

ストロンチウム及びカルシウムの定量には、株式会社島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPS-7510 を用いた。

3. 調査結果

3.1 ストロンチウムの溶離状況

イオン交換樹脂に吸着させた水道水又は井戸水中のストロンチウムを塩酸(1+1)により溶離した際の各分画中のストロンチウムの回収率を図2に示す。いずれの試料においても、溶出液を6L程度回収した時点で、ストロンチウムの回収率(積算)はほぼ100%であり、大型カラムによりストロンチウムを損失することなく予備濃縮することが可能であることが確認できた。

ストロンチウム濃縮後の工程では、水酸化ナトリウムを加えてpH調整した上で炭酸ナトリウムを加えることにより、炭酸塩沈殿を生成する。このとき試料に含まれる塩酸の量が多いと沈殿生成後に塩化ナトリウムの結晶が析出することもあるため、可能な限り塩酸の量を減らす必要がある。通液後0~3Lの分画ではストロンチウムはほぼ溶出しないことから、通液後3~6Lの分画を分析試料とすることが望ましい。

なお、溶離液に塩酸(1+2)を用いた場合は、溶出液を6L回収した時点でのストロンチウムの回収率は88%程度であった。塩酸(1+1)を溶離液とした場合と比較して、溶離に掛かる時間が増す上、分析に供する液量が増えるためストロンチウム濃縮後の工程で複数のビーカーに分割して操作を行う必要が生じ、沈殿生成時の作業時間の増加やビーカー内壁への付着等により損失するストロンチウムの増加が見込まれるため、溶離液には塩酸(1+1)を用いることが望ましい。

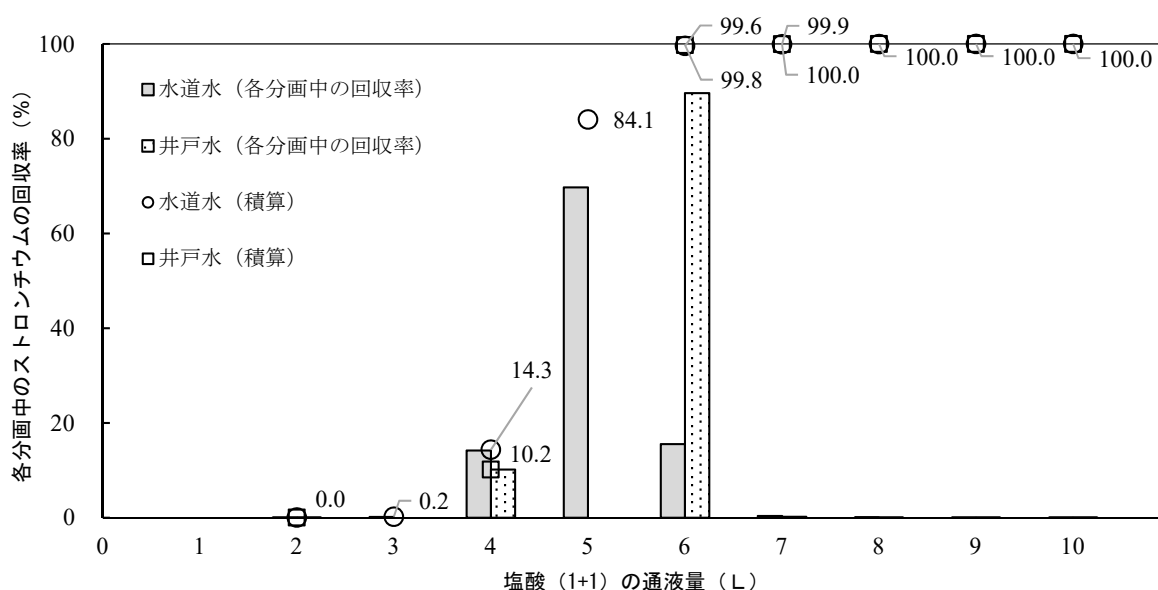


図2 溶離液の通液量とストロンチウム回収率の関係

※ 水道水は最初の2Lを分取した後、1Lずつ分取した。井戸水は6L目まで2Lずつ分取した後、1Lずつ分取した。

3.2 カルシウムの溶離状況

炭酸塩沈殿分離及びシュウ酸塩沈殿分離の工程においては、分析試料中のストロンチウムを同様の挙動を示すカルシウムとともに共沈させており、試料中のカルシウム濃度が低い場合にはストロンチウムの回収率が低下する可能性がある。このため、本県では、陸水中の安定カルシウム量が沈殿を生成するビーカー1個につき250mgを下回る場合には、カルシウム担体溶液を加えた上で炭酸塩沈殿分離操作を行うこととしている。ストロンチウムの予備濃縮工程において試料中

のカルシウムの一部が損失し、その後の沈殿生成の際にカルシウム量が不足する可能性があることから、本検討により各分画中のカルシウム量を確認した。

イオン交換樹脂に吸着させた水道水中のカルシウムを塩酸（1+1）により溶離した際の各分画中のカルシウムの回収率を図3に示す。溶出液中のカルシウムは、通液後0～3 Lの分画に3割程度溶出し、通液後5 Lまでにはほぼ100%が溶出する。平成27～令和元年度に採取した陸水中のカルシウムは、水道水100 L当たり1050 mg程度、井戸水100 L当たり370 mg程度である。3.1に記載したとおり通液後3～6 Lの分画をSr-90分析試料とした場合、陸水100 L中のカルシウムの3割程度を損失すると、井戸水では250 mgを下回る可能性があるため、カルシウム担体を添加する必要がある。

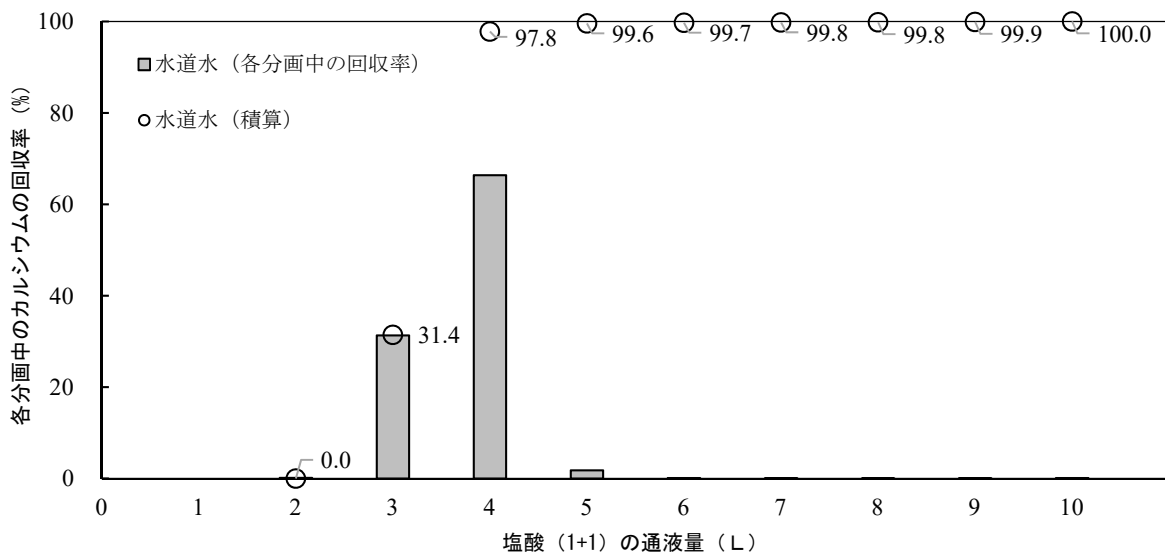


図3 溶離液の通液量とカルシウム回収率の関係

4. まとめ

陸水の前処理に当たり、海水の予備濃縮に使用している既存の大型カラムを活用し、イオン交換樹脂吸着法を用いた陸水中のストロンチウムの濃縮を試行し、溶離条件を決定した。今回検討した手法により前処理に要する期間を10日程度短縮できた。

文 献

- 1) 文部科学省：放射能測定法シリーズ2 放射性ストロンチウム分析法（平成15年改訂）
- 2) 文部科学省：放射能測定法シリーズ16 環境試料採取法（昭和58年制定）
- 3) 愛媛県原子力センター：ストロンチウム-90分析における前処理の検討について、愛媛県原子力センター所報, 3, 14-15 (2014)

精米及び米ぬか中の放射能濃度の推移

蒔苗慧亮 佐藤康亮 檜山宝孝 神 俊雄

1. はじめに

青森県には原子燃料サイクル施設や原子力発電所等の原子力関連施設が立地していることから、県では当該施設から放出される放射性物質等の拡散状況や住民の被ばく線量等を把握するため、環境放射線等モニタリング（以下「モニタリング」という。）を実施している。本調査の一環として原子力施設周辺地域で生産される農水産物を対象に、線量評価を目的として可食部に含まれる放射能濃度を調査している。例えば、米については米ぬかを除いた精米を対象として調査を行ってきた。

家庭用米としての精米の流通量は玄米と比較して非常に多いものの、近年、健康志向の高まりにより玄米の消費量は増加傾向にあるが、米ぬかは精米より放射性物質濃度が高く、Cs-137やSr-90等の人工放射性核種は過去の大気圏内核実験や国内外の原子力施設の事故等により大気中に放出されたものであることが知られている^{1),2)}。

今回、本県のモニタリングで対象としている米の一部について、米ぬかに含まれるCs-134、Cs-137及びSr-90を分析し、玄米を日常的に摂取した場合の内部被ばくによる預託実効線量（摂取後50年間に受ける被ばく線量）を試算したので報告する。

2. 調査方法

2.1 対象試料

調査地点を図1に示す。

モニタリング対象試料のうち、東通村目名、むつ市奥内、六ヶ所村千樽で、平成21年度～令和元年度の間採取した米を分析対象とした。

なお、米ぬか中のSr-90濃度の測定については平成21年度以降隔年で実施した。また、東通村目名は、平成25年度から調査を開始した地点であり、平成25年度以降に採取した米を分析対象とした。

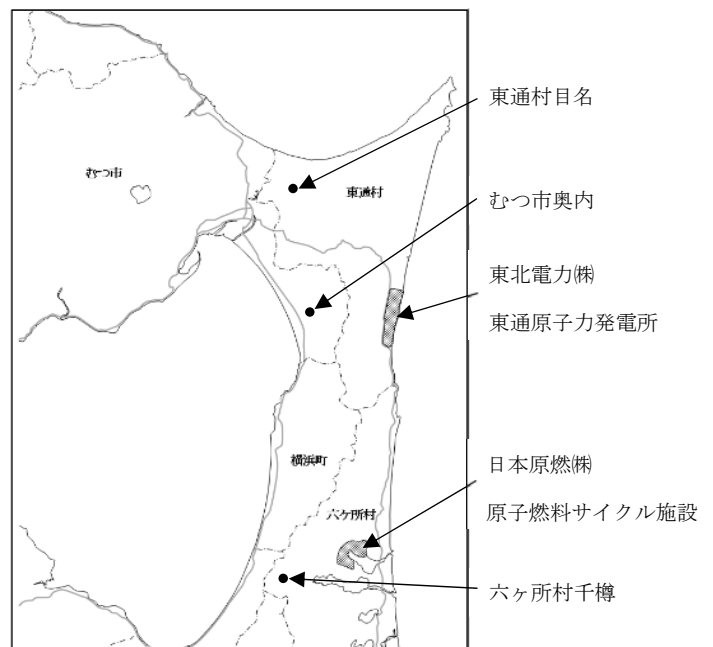


図1 調査地点図

2.2 前処理方法

もみを除去した玄米を 90 %程度の歩留まりになるように当所所有の精米機で精白し、精米と米ぬかに分離した。それぞれを乾燥・灰化し、分析試料とした。精米歩合は (1) 式により算出した。

$$\text{精米歩合 (\%)} = \text{精米の重量 (g)} / \text{玄米の重量 (g)} \times 100 \quad (1)$$

乾燥・灰化に当たっては、試料を磁製皿に均等に分取し、電気乾燥炉により 105 °Cで 24 時間以上乾燥した後、灰化炉により 450 °Cで 25 時間かけて灰化した。灰は小型の電動ミル及び乳鉢により粉碎した後、0.35 mm ふるい等によりふるい分け、均質化し、これを分析試料とした。

2.3 分析・測定方法

(1) 分析方法

ア γ 線放出核種分析

放射能測定法シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー」(文部科学省 平成 4 年改訂)³⁾に準拠し、U-8 容器に充填した分析試料を 80,000 秒測定した。測定値については採取日時点の放射能濃度となるよう減衰補正した。

Cs-134 については 604.71 keV のピークを、Cs-137 については 661.66 keV のピークを用いて解析した。効率校正には Cd-109、Co-57、Ce-139、Cr-51、Sr-85、Cs-137、Mn-54、Y-88、Co-60 の 9 核種混合標準線源 (公益社団法人 日本アイソトープ協会製) を使用した。

イ Sr-90 分析

分析試料を 550 °Cで 3 時間加熱した後、放射能測定法シリーズ 2「放射性ストロンチウム分析法」(文部科学省 平成 15 年改訂)⁴⁾に準拠した方法 (イオン交換法) により分離した。Sr-90 の壊変生成物である Y-90 が放出する β 線を測定し、測定時点の Sr-90 濃度に換算し、採取日時点の放射能濃度となるよう減衰補正した。

(2) 試薬及び測定機器等

ア γ 線放出核種分析

γ 線測定には、株式会社 SEIKO EG&G 製ゲルマニウム半導体検出器 GMX25、GMX45 及びミリオンテクノロジーズ・キャンベラ株式会社製ゲルマニウム半導体検出器 GC4020 を用いた。

イ Sr-90 分析

試薬類については、富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬特級、精密分析用グレード、原子吸光分析用グレードを用いた。

安定元素の測定には、セイコーインスツルメンツ株式会社製 ICP 発光分光分析装置 SPS3100 及び株式会社島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPS-7510 を用いた。

β 線測定には、株式会社日立製作所製低バックグラウンド 2 π ガスフロー β 線測定装置 LBC4201B、LBC4211、LBC4501 を用いた。

3. 調査結果

3.1 精米及び米ぬか中の放射能濃度

精米及び米ぬか 1 kg 当たりの放射能濃度等を表 1 に示す。また、調査地点及び核種ごとの玄米中の放射能濃度の推移を図 2～7 に示す。なお、玄米、精米及び米ぬかの放射能濃度の換算については、(2)、(3) 及び (4) 式により行った。

$$\begin{aligned} \text{玄米の放射能濃度 (Bq/kg 生)} &= \text{玄米 1 kg 中の精米の放射能濃度 (Bq/kg 生)} \\ &+ \text{玄米 1 kg 中の米ぬかの放射能濃度 (Bq/kg 生)} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{玄米 1 kg 中の精米の放射能濃度 (Bq/kg 生)} &= \\ \text{精米 1 kg 当たりの放射能濃度 (Bq/kg 生)} \times \text{精米歩合 (\%)} / 100 \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{玄米 1 kg 中の米ぬかの放射能濃度 (Bq/kg 生)} &= \\ \text{米ぬか 1 kg 当たりの放射能濃度 (Bq/kg 生)} \times (100 - \text{精米歩合 (\%)}) / 100 \quad (4) \end{aligned}$$

Cs-134 については、平成 23 年度に精米（奥内）、米ぬか（奥内）及び米ぬか（千樽）において検出されたが、その他の年度では不検出であった。

Cs-137 は、本調査対象期間中、多くの試料で検出され、福島第一原子力発電所事故前の平成 21、22 年にも検出されていることから過去の大気圏内核実験に起因するものと考えられる。また、米ぬか中の Cs-137 濃度は精米と比較すると 9～20 倍であり、駒村ら¹⁾の報告（10 倍以上）と塚田²⁾の報告（9 倍）と概ね一致した。

Cs-134 は、ウランの核分裂生成物である Xe-133 が β^- 崩壊して生成した Cs-133 が原子炉内で中性子を捕捉することで生成される核種であり、半減期は約 2 年と短い。一方、Cs-137 はウランの核分裂生成物であり、環境においては過去の大気圏内核実験や国内外の原子力発電所事故に起因するものが主である。東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所事故により放出された Cs-134 と Cs-137 の放射能比（Cs-134 / Cs-137）は、放出時点において 1.0 程度であることが知られている⁵⁾。

前述の Cs-134 が検出された 3 試料について、平成 23 年 3 月 11 日時点に減衰補正して放射能比（Cs-134 / Cs-137）を計算すると、平成 23 年度の精米（奥内）で 1.17 ± 0.26 、米ぬか（奥内）で 0.43 ± 0.12 、米ぬか（千樽）で 1.67 ± 0.56 であった。測定誤差を考慮すると、精米（奥内）及び米ぬか（千樽）では、福島第一原子力発電所事故により放出された Cs-134 と Cs-137 の放射能比と概ね一致していたが、米ぬか（奥内）ではやや低めであった。

Sr-90 濃度については、精米、米ぬかともいずれの地点においても福島第一原子力発電所事故の前後で大きな変化はなく、同じ水準で推移していることから、過去の大気圏内核実験に起因するものと考えられる。米ぬか中の Sr-90 濃度は精米と比較すると奥内では 8 倍、千樽では 2～3 倍であり、駒村ら¹⁾の報告（10 倍以上）と塚田²⁾の報告（30 倍）とは一致しなかった。この原因として圃場中の Sr-90 存在量や存在形態、土壌の性質、栽培条件等の違いが考えられるが、原因は明らかではない。

3.2 玄米及び精米の経口摂取による内部被ばく預託実効線量

3.1 精米及び米ぬか中の放射能濃度の結果を用いて、玄米又は精米を摂取することにより受ける内部被ばくによる預託実効線量（摂取後 50 年間の総線量）を推定し、両者を比較した。

通常、本県のモニタリングでは、測定結果に基づく線量算出要領（青森県、平成 30 年 3 月改訂）に基づき、環境試料中の放射性核種濃度に施設寄与が認められる場合、成人が食品摂取等により受ける実効線量を（5）及び（6）式により算出している。測定結果が定量下限値未満であったとしても、計算の過程では定量下限値（Cs-134・Cs-137：0.4 Bq/kg 生、Sr-90：0.04 Bq/kg 生）⁶⁾として扱うため、実際に受ける線量より安全側に線量が評価されるものとなっている。今回の預託実効線量の試算に当たっては、より正確に預託実効線量を試算するため、定量下限値未満であっても検出された場合には得られた測定値を用い、検出下限未満の場合は検出下限値として扱うこととした。

成人が 1 日 320 g の玄米を 1 年間毎日摂取したと仮定⁶⁾し、玄米中の Cs-134、Cs-137 及び Sr-90 濃度による預託実効線量を（5）及び（6）式により試算したところ、玄米（目名）は 0.0002 mSv、玄米（奥内）は 0.0003～0.0005 mSv、玄米（千樽）は 0.0002～0.0003 mSv であった。また、精米のみ摂取した場合の内部被ばくによる預託実効線量は、それぞれ 0.0001 mSv、0.0001～0.0003 mSv、0.0001～0.0002 mSv であり、玄米を摂取した場合の 1/2 程度であった。

なお、1 Bq を経口摂取した場合の成人の実効線量計数は ICRP Publication 72 に示されているもののうちタイプ M の値（Cs-134： 1.9×10^{-5} mSv/Bq、Cs-137： 1.3×10^{-5} mSv/Bq、Sr-90： 2.8×10^{-5} mSv/Bq）を用いた。

$$\text{預託実効線量 (mSv)} = \text{年間の核種摂取量 (Bq)} \times \text{実効線量係数 (mSv/Bq)} \quad (5)$$

$$\text{年間の核種摂取量 (Bq)} = \text{核種濃度 (Bq/kg)} \times \text{摂取量 (kg/日)} \times 365.25 \text{ (日/年)} \quad (6)$$

表1 精米及び米ぬかのCs-134、Cs-137及びSr-90濃度

地名	年度	精米			米ぬか			米ぬか / 精米 ^{※3}			精米歩合			玄米1kgあたりの放射能濃度 (Bq/kg生) ^{※4}			玄米の放射能濃度 (Bq/kg生) ^{※4}		
		Cs-134 (A)	Cs-137 (B)	Sr-90 (C)	Cs-134 (D)	Cs-137 (E)	Sr-90 (F)	Cs-134 (E/B)	Cs-137 (F/C)	Sr-90 (F/C)	Cs-134 (H=A×G/100)	Cs-137 (I=B×G/100)	Sr-90 (J=C×G/100)	Cs-134 (K=D×(100-G)/100)	Cs-137 (L=E×(100-G)/100)	Sr-90 ^{※6} (M=F×(100-G)/100)	Cs-134 (H+K)	Cs-137 (I+L)	Sr-90 ^{※6} (J+M)
目名	H25	<0.0107	0.0103	<0.0262	<0.191	<0.152	0.119	-	-	89.6	<0.00958	0.00922	<0.0234	<0.0198	<0.0158	0.0123	<0.0294	<0.0250	<0.0358
	H26	<0.00972	0.0139	<0.0250	<0.0917	0.186	-	13.4	-	91.0	<0.00884	0.0126	<0.0227	<0.00825	0.0167	0.0293	<0.0170	0.0293	<0.0430
	H27	<0.00861	0.0121	<0.0253	<0.207	<0.159	0.214	-	-	90.6	<0.0087	0.0109	<0.0229	<0.0194	<0.0149	0.0201	<0.0281	<0.0259	<0.0430
	H28	<0.0305	<0.0284	<0.0327	<0.185	<0.164	-	-	-	90.7	<0.0276	<0.0257	<0.0296	<0.0172	<0.0152	-	<0.0448	<0.0410	<0.0377
	H29	<0.00790	<0.0115	<0.0252	<0.112	<0.103	0.163	-	-	90.9	<0.00718	<0.0104	<0.0229	<0.0101	<0.00937	0.0148	<0.0173	<0.0198	<0.0377
	H30	<0.00975	0.00971	<0.0210	<0.146	0.143	-	14.7	-	90.7	<0.00884	0.00880	<0.0190	<0.0135	0.0132	-	<0.0224	0.0221	<0.0256
	R1	<0.0106	<0.00956	<0.0205	<0.166	<0.153	0.0750	-	-	90.7	<0.00961	<0.00867	<0.0185	<0.0154	<0.0142	0.00697	<0.0250	<0.0228	<0.0256
	H21	<0.0102	0.0853	<0.0190	<0.252	1.07	0.241	12.5	-	90.3	<0.00921	0.0770	<0.0171	<0.0244	0.103	0.0233	<0.0336	0.180	<0.0405
	H22	<0.0117	<0.0171	0.0178	<0.191	0.386	-	-	-	91.1	<0.0106	<0.0155	0.162	<0.0169	0.0343	-	<0.0276	<0.0499	<0.0347
	H23	0.0405	0.0406	0.0214	0.306	0.832	0.166	20.5	7.8	90.8	0.0367	0.0368	0.194	0.0281	0.0765	0.0152	0.0649	0.113	0.0347
奥内	H24	<0.0125	0.0917	0.0224	<0.234	1.87	-	20.4	-	90.2	<0.0112	0.0827	<0.0202	<0.0229	0.183	<0.0342	0.265	<0.0287	0.163
	H25	<0.0132	0.0620	0.0178	<0.182	1.16	0.150	18.7	8.4	90.7	<0.0119	0.0562	0.161	<0.0167	0.106	0.0138	<0.0287	0.163	0.0299
	H26	<0.00672	0.0459	0.0354	<0.0833	0.567	-	12.4	-	90.8	<0.00609	0.0416	0.0321	<0.00774	0.0527	<0.0138	<0.0138	0.0943	<0.0413
	H27	<0.0130	0.0868	<0.0303	<0.258	1.30	0.147	15.0	-	90.5	<0.0117	0.0785	<0.0274	<0.0245	0.123	0.0139	<0.0362	0.202	<0.0413
	H28	<0.0174	0.0536	<0.0284	<0.172	0.742	-	13.8	-	90.9	<0.0158	0.0487	<0.0258	<0.0156	0.0675	-	<0.0314	0.116	<0.0404
	H29	<0.00828	0.0265	<0.0275	<0.0862	0.236	0.0979	8.9	-	81.6	<0.00675	0.0216	<0.0224	<0.0158	0.0434	0.0180	<0.0226	0.0650	<0.0404
	H30	<0.0102	0.0340	<0.0210	<0.133	0.441	-	13.0	-	89.8	<0.00915	0.0305	<0.0188	<0.0135	0.0449	-	<0.0227	0.0755	<0.0412
	R1	<0.0105	0.0447	<0.0234	<0.177	0.759	0.217	17.0	-	90.8	<0.00953	0.0405	<0.0212	<0.0162	0.0698	0.0199	<0.0258	0.110	<0.0412
	H21	<0.0278	<0.0371	<0.0243	※2	<0.206	0.0701	-	-	91.1	<0.0253	<0.0337	<0.0221	※5	<0.0183	0.00623	※5	<0.0521	<0.0283
	H22	<0.0124	<0.0163	<0.0163	<0.204	<0.287	-	-	-	90.9	<0.0112	<0.0148	<0.0148	<0.0185	<0.0261	-	<0.0298	<0.0409	<0.0237
H23	<0.0169	0.0267	<0.0158	0.473	0.338	0.108	12.7	-	91.4	<0.0154	0.0244	<0.0144	0.0406	0.0290	0.00928	<0.0561	0.0534	<0.0237	
H24	<0.0171	<0.0263	<0.0145	<0.153	0.233	-	-	-	90.8	<0.0155	<0.0238	<0.0131	<0.0140	0.0214	-	<0.0296	<0.0453	<0.0317	
H25	<0.0239	<0.0160	0.0292	<0.226	<0.196	0.0582	-	2.0	91.3	<0.0218	<0.0146	0.0266	<0.0196	<0.0170	0.00506	<0.0414	<0.0316	0.0317	
H26	<0.00865	<0.00747	<0.0267	<0.395	<0.175	-	-	-	91.1	<0.00879	<0.0088	<0.0243	<0.0351	<0.0155	-	<0.0439	<0.0223	0.0317	
H27	<0.00903	<0.00882	0.0269	<0.280	<0.172	0.0806	-	3.0	90.9	<0.00820	<0.00801	0.0244	<0.0254	<0.0156	0.00733	<0.0336	<0.0236	0.0317	
H28	<0.0115	0.0113	<0.0219	<0.229	<0.196	-	-	-	91.1	<0.0104	0.0102	<0.0199	<0.0203	<0.0174	-	<0.0308	<0.0277	<0.0318	
H29	<0.00968	<0.00842	<0.0273	<0.201	<0.158	0.0757	-	-	90.7	<0.00877	<0.00763	<0.0247	<0.0186	<0.0146	0.00704	<0.0274	<0.0223	<0.0318	
H30	<0.0108	<0.00977	0.0248	<0.146	<0.126	-	-	-	93.0	<0.0100	<0.00908	0.0230	<0.0102	<0.00882	-	<0.0202	<0.0179	<0.0242	
R1	<0.00748	<0.00747	<0.0201	<0.178	<0.161	0.0713	-	-	91.8	<0.00886	<0.00685	<0.0184	<0.0145	<0.0132	0.00584	<0.0214	<0.0200	<0.0242	

※1 検出限界未満は「< (検出限界値)」とした。

※2 平成21年度に千樽で採取した米ぬかについて、採取後速やかに測定を実施しなかったため、半減期の短いCs-134が減衰し他年度と同様の条件で測定できなかったため、Cs-134の測定結果を本検討には用いないこととした。

※3 精米、米ぬかのいずれかの測定値が検出限界未満の場合、放射能比を「-」とした。

※4 精米及び米ぬかの測定値が検出限界未満の場合、検出限界値として扱い、玄米の放射能濃度を算定した。なお、測定値に検出限界未満を含む場合は「< (算定値)」とした。

※5 平成21年度に千樽で採取した米ぬか中Cs-134については、上記※2のとおり測定結果を本検討には用いないこととしたため、玄米中Cs-134濃度は算定しない。

※6 米ぬか中Sr-90分析を未実施の年度は空欄とした。

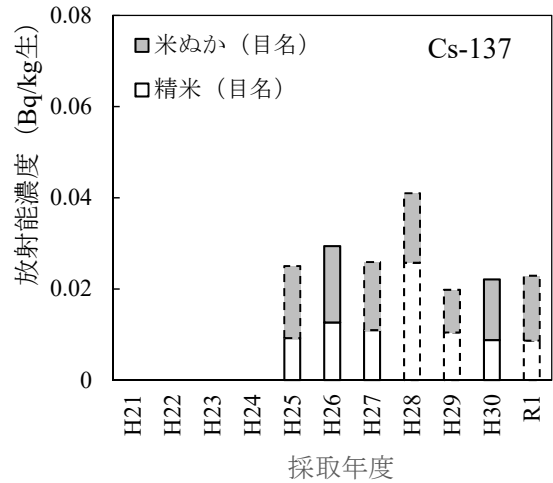
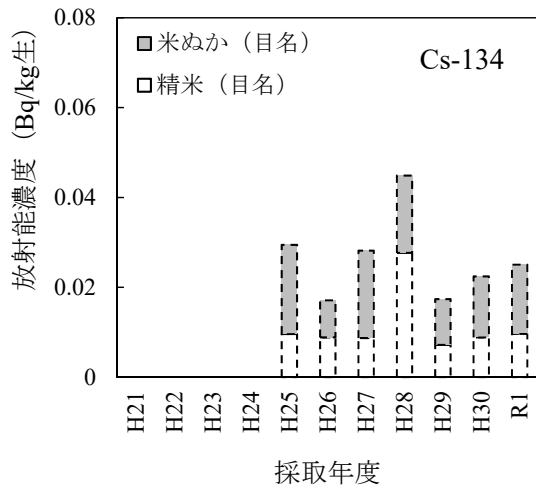


図2 玄米（目名）のCs-134及びCs-137濃度の推移

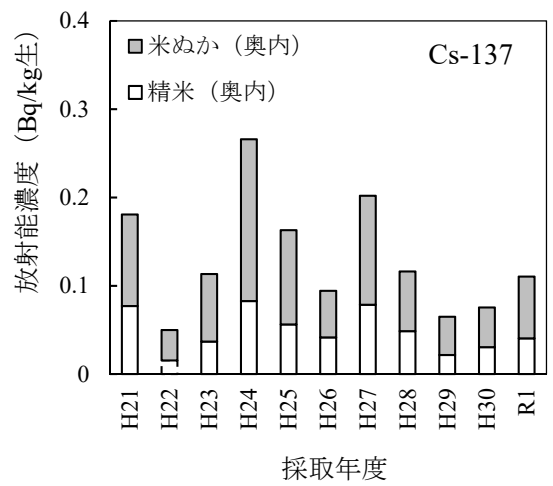
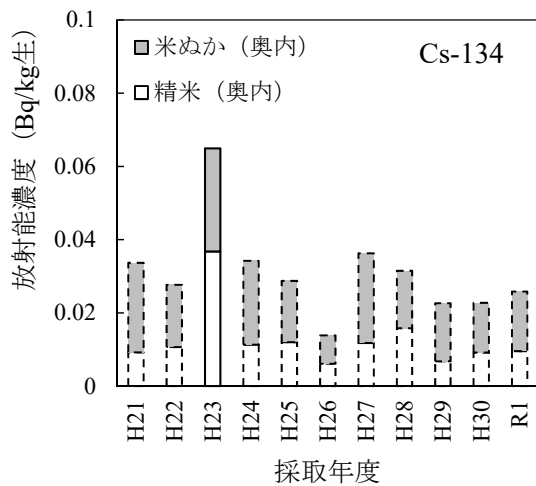


図3 玄米（奥内）のCs-134及びCs-137濃度の推移

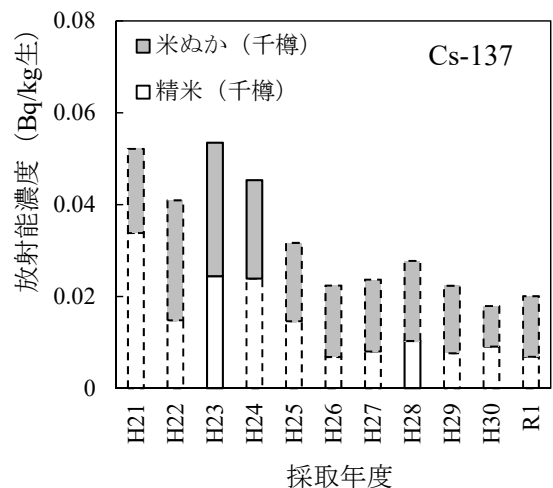
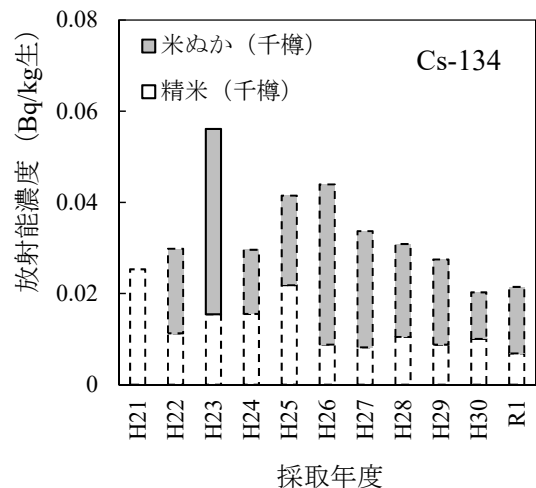


図4 玄米（千樽）のCs-134及びCs-137濃度の推移

※1 精米及び米ぬかの測定値が検出限界未満の場合、それぞれの測定値を検出限界値として、玄米の放射能濃度を算定した。また、図中においては、棒グラフの枠線を点線で示した。

※2 平成21年度の玄米（千樽）について、米ぬか中のCs-134の測定結果は本検討に用いないこととしたため、図4では玄米中の精米分の放射能濃度のみを示した。

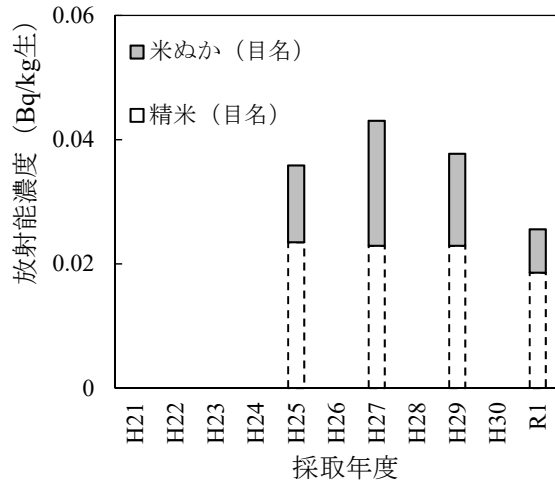


図5 玄米（目名）の Sr-90 濃度の推移

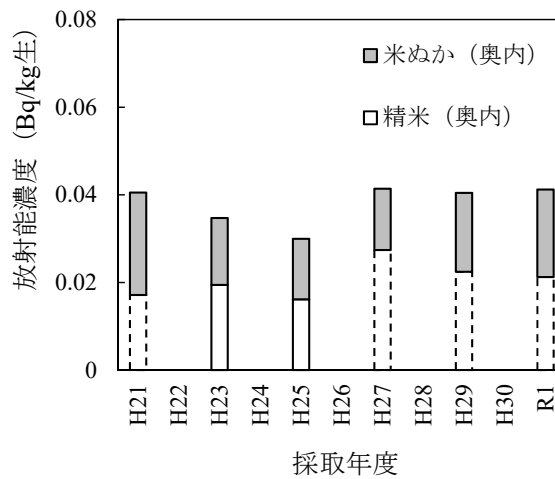


図6 玄米（奥内）の Sr-90 濃度の推移

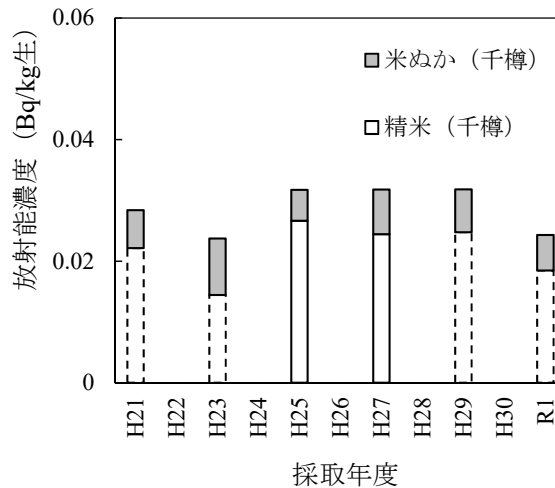


図7 玄米（千樽）の Sr-90 濃度の推移

※1 精米及び米ぬかの測定値が検出限界未満の場合、それぞれの測定値を検出限界値として、玄米の放射能濃度を算定した。また、図中においては、棒グラフの枠線を点線で示した。

※2 米ぬか中 Sr-90 分析は隔年で実施した。未実施の年度は精米の値も含めて図示を省略した。

4. まとめ

- 1) モニタリング対象試料のうち一部地点の精米及び米ぬか中の Cs-134、Cs-137 及び Sr-90 を分析した結果、本調査対象期間中、主に米ぬかにおいて過去の大気圏内核実験に起因する Cs-137 及び Sr-90 が検出された。また、福島第一原子力発電所事故直後に採取した精米及び米ぬかでは同事故に起因する Cs-134 及び Cs-137 が検出された。
- 2) 本県のモニタリング対象地点で採取した玄米の経口摂取による内部被ばく預託実効線量は、精米のみ摂取した場合の 2 倍程度の結果となったが、玄米、精米のいずれを経口摂取した場合でも預託実効線量は極めて低い水準であった。

文 献

- 1) 駒村美佐子ら：わが国での ^{90}Sr と ^{137}Cs による白米の汚染－1959 年以来 37 年間の長期観測とその解析－, *RADIOISOTOPES*, 50, 80-93 (2001)
- 2) 塚田祥文：農作物への放射性核種の移行と分布に関する研究, 日本土壤肥料学雑誌, 84(5), 337-340 (2013)
- 3) 文部科学省：放射能測定法シリーズ 7 ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー (平成 4 年改訂)
- 4) 文部科学省：放射能測定法シリーズ 2 放射性ストロンチウム分析法 (平成 15 年改訂)
- 5) 河田燕、山田崇裕：原子力事故により放出された放射性セシウムの $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比について, *Isotope News*, 697, 16-20(2012)
- 6) 青森県：原子燃料サイクル施設に係る環境放射線等モニタリング実施要領 (令和 2 年 3 月改訂)、東通原子力発電所に係る環境放射線モニタリング実施要領 (令和 2 年 3 月改訂)

降下物中ベリリウム-7、鉛-210の季節変動

檀山宝孝 瀧野祐梨 葛西邦生 神 俊雄

1. はじめに

青森県では、環境放射線モニタリング（以下「モニタリング」という。）の一環として、降下物中の γ 線放出核種を調査対象としており、Cs-137等の人工放射性核種のほかに、Be-7等の天然放射性核種濃度を測定している。

大気中のBe-7（半減期 53.22 d）は、主に大気上層において宇宙線による窒素または酸素の核破壊反応により生成され、大部分はエアロゾルに付着して存在している。一方、大気中のPb-210（半減期 22.20 y）は、U-238を起源とする地表から大気中に放出されたRn-222の壊変生成物であり、地表付近で生成された後、エアロゾルに付着する等して大気中に存在している。両核種は生成起源が異なるにも関わらず、類似した季節変動をすることが知られており¹⁻⁵⁾、既報⁶⁾において大気浮遊じん中Be-7、Pb-210の季節変動について報告した。

本県のモニタリングでは、空間放射線量率の連続測定を行っており、この測定結果は大気安定度の変化や降水などによる大気中のRn-222の壊変生成物等の天然放射性核種の影響により、大きく変動する。Rn-222の壊変生成物であるPb-210等が付着した大気中のエアロゾルは、重力による沈降、慣性衝突や降水による洗浄によって地表面へ移行されると考えられることから、天然放射性核種濃度の季節変動を把握することは、モニタリングの測定結果を解釈する上で、有益であると考えられる。

そこで、本報では2018年4月から2020年3月の降下物中Be-7、Pb-210の測定結果を取りまとめるとともに、両核種の季節変動やその関係、両核種との降水量や空間放射線との関係について調査した。

2. 調査方法

2.1 試料採取地点

試料採取地点は図1のとおりであり、原子燃料サイクル施設周辺の六ヶ所村千歳平及び東通原子力発電所周辺の東通村砂子又の2地点である。

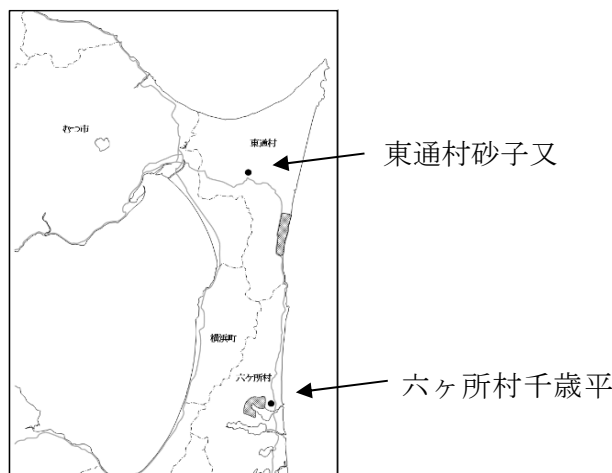


図1 試料採取地点

2.2 試料採取及び前処理方法

(1) 降下物

放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」(文部科学省 昭和 58 年制定)に準拠し、適量の純水を入れた大型水盤(採取面積 0.466 m²)により、1 ヶ月間採取した。回収した試料を蒸発濃縮後、U-8 容器中で蒸発乾固し、測定用試料とした。試料採取期間は 2018 年 4 月から 2020 年 3 月である。

(2) 降水量

各地点に設置した雨量計により、降下物の採取期間と同じ期間の 1 時間値を積算した。雨量計は RS-222A (株式会社小笠原計器製作所製(検出感度 0.5 mm))、感雨雪器は NS-100 (株式会社小笠原計器製作所製)を用いた。

2.3 測定方法、解析方法及び測定機器

(1) γ 線放出核種分析

γ 線放出核種分析については、放射能測定法シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー」(原子力規制庁監視情報課 令和 2 年 9 月改訂)に準拠し、測定用試料を Be-7 については 80,000 秒、Pb-210 については 20,000 秒測定した。

Be-7 については、478 keV のピークを用いて解析した。効率校正には Cd-109、Co-57、Ce-139、Cr-51、Sr-85、Cs-137、Mn-54、Y-88、Co-60 の 9 核種混合標準線源(公益社団法人 日本アイソトープ協会製)を使用した。測定には、ゲルマニウム半導体検出器 GC4020 (ミリオンテクノロジー・キャンベラ株式会社製)を用いた。

Pb-210 については、46.5 keV のピークを用いて解析した。効率校正には、Pb-210 (46.5 keV) に近いエネルギーの γ 線を放出する I-129 (39.6 keV) を既知量添加した試料を測定し、上記 9 核種混合標準線源による測定結果と合わせて効率曲線を作成し用いた。測定には、低エネルギー領域まで測定可能なブロードエネルギーゲルマニウム半導体検出器 BE3820 (ミリオンテクノロジー・キャンベラ株式会社製)を用いた。

(2) 空間放射線量上昇分

空間放射線量率については、放射能測定法シリーズ 17「連続モニタによる環境 γ 線測定法」(原子力規制庁監視情報課 平成 29 年 12 月改訂)に準拠し、地上 1.8 m に設置した 3"φ×3"NaI(Tl)シンチレーション検出器 ADP-1132 (アロカ株式会社(現:株式会社日立製作所)製)により、50 keV ~ 3 MeV のエネルギー範囲で連続測定した。また、解析には 1 時間値を用いた。

降下物の採取期間と同じ期間の降雨等による空間放射線量上昇分を以下のとおり算出した。

- ・降雨がない状態(感雨計の感雨無)における空間放射線量率の平均値を BG 空間放射線量率とする。
- ・降雨時(感雨計の感雨有)の空間放射線量率から BG 空間線量率を差し引き、1 時間値を積算したものを空間放射線量上昇分とした。なお、積雪による大地からの遮へいの可能性がある 11 月から 3 月の期間には対象外とした。

3. 調査結果

3.1 降下物中 Be-7 及び Pb-210 の季節変動及び採取地点間による比較

図2に六ヶ所村千歳平と東通村砂子又の降下物中 Be-7 及び Pb-210 の推移を示す。両地点の降下物中 Pb-210 は、冬頃に増加し、夏頃に低下する季節変動を示していたが、Be-7 については、傾向は明確ではなかった。赤田ら⁴⁾により 2001 年から 2005 年の六ヶ所村尾駈における季節変動が報告されており、降下物中 Pb-210 の季節変動については同様の変動パターンであった。なお、上述のとおり、本報での Be-7 の傾向は明確ではなかったが、赤田ら⁴⁾の報告では冬～春頃と秋頃に増加し、夏頃に低下する季節変動が報告されている。

図3に降下物中 Be-7 及び Pb-210 それぞれの地点同士の関係を示す。回帰直線の決定係数 R^2 は降下物中 Be-7 が 0.577、降下物中 Pb-210 が 0.703 と、両核種とも比較的高かった。また、回帰直線の傾きは降下物中 Be-7 が 0.573、降下物中 Pb-210 が 0.612 と、両核種とも六ヶ所村千歳平と比べて東通村砂子又の降下量が低めの傾向であった。

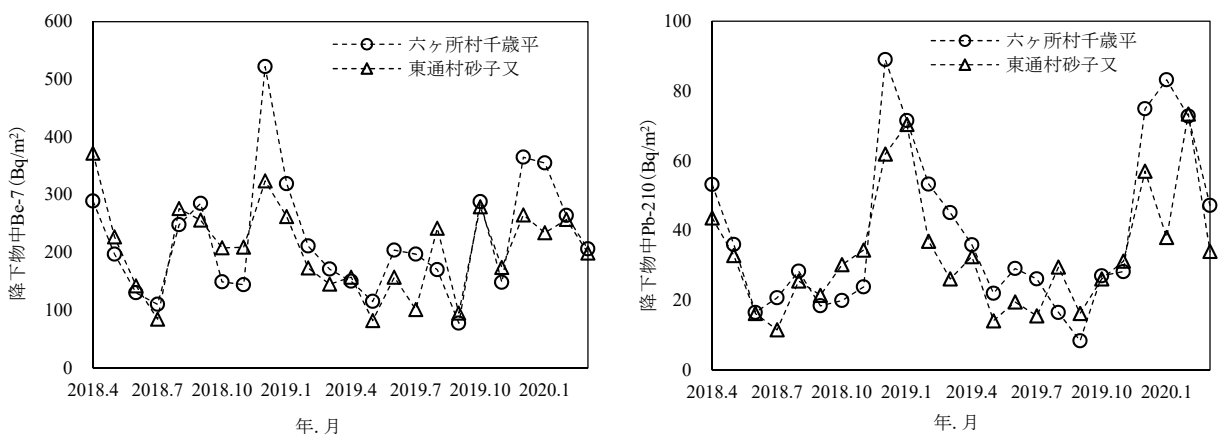


図2 降下物中 Be-7 及び Pb-210 の推移

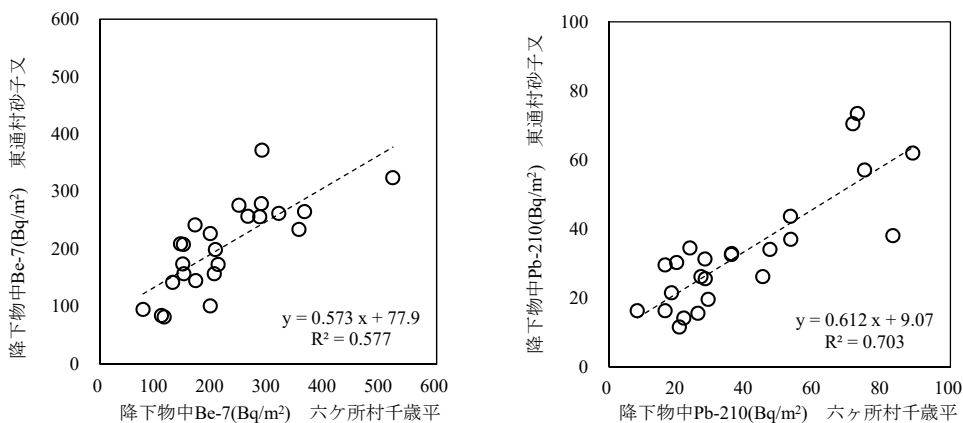


図3 六ヶ所村千歳平と東通村砂子又の降下物中 Be-7 及び Pb-210 の関係

3.2 降下物中 Be-7 及び Pb-210 の関係

表 1 に六ヶ所村千歳平と東通村砂子又の年間（2019 年 1 月から 2019 年 12 月）の降下物中 Be-7、Pb-210 と降水量及び赤田ら⁴⁾の報告を示す。赤田ら⁴⁾の報告と比較すると、降下物中 Be-7 については同程度であったが、降下物中 Pb-210 及び年間降水量についてはやや低めの傾向であった。

図 4 及び 5 に降下物中 Be-7 及び Pb-210 と降水量の関係を示す。なお、降雪期を 11 月～3 月、その他の期間を 4 月～10 月とし、それぞれの回帰直線を求めた。降下物中 Be-7 及び Pb-210 と降水量の回帰直線の傾きについて、降雪期とその他の期間を比較すると、降雪期において回帰直線の傾きがより傾きが大きい（濃度が高い）ことが報告^{4,7)}されており、六ヶ所村千歳平においては降下物中 Be-7 及び Pb-210 とともに回帰直線の傾きが降雪期でより高かったが、東通村砂子又においては大きな差は見られなかった。

図 6 に両地点における降下物中 Be-7 と Pb-210 の関係を示す。回帰直線の決定係数 R^2 は、六ヶ所村千歳平が 0.656、東通村砂子又が 0.435 であったが、採取期間が 2 年と短く、傾向は明確ではなかった。

表 1 年間の降下物中 Be-7、Pb-210 と降水量

市町村	期間	Be-7(Bq/m ³)	Pb-210(Bq/m ³)	年間降水量(mm)	参考文献
六ヶ所村千歳平	2018.12.28 ~	2,420	438	1011.5	-
東通村砂子又	2019.12.27	2,130	375	989.5	-
六ヶ所村尾駁	2001~2005	2,160~3,300	563~967	1,340~1,637	赤田ら(2008)

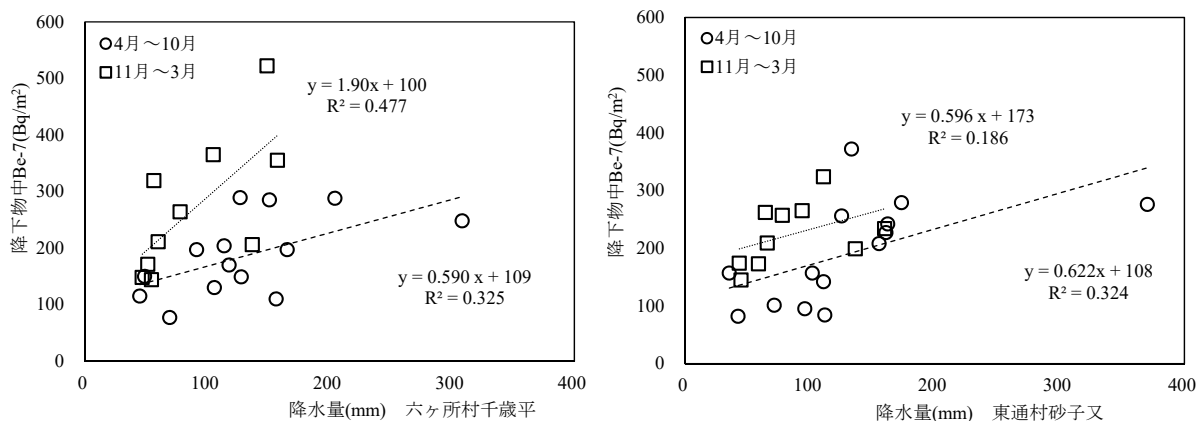


図 4 降下物中 Be-7 と降水量の関係

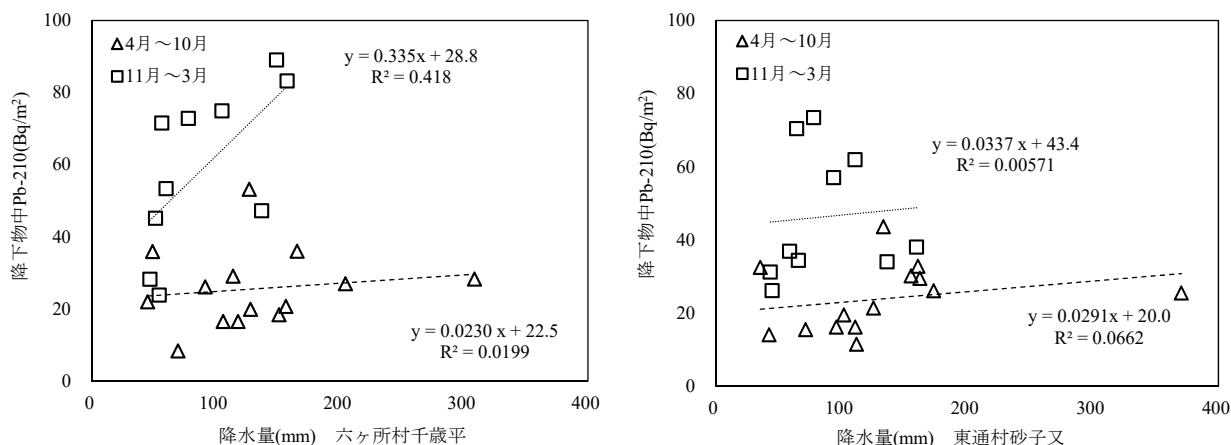


図5 降下物中 Pb-210 と降水量の関係

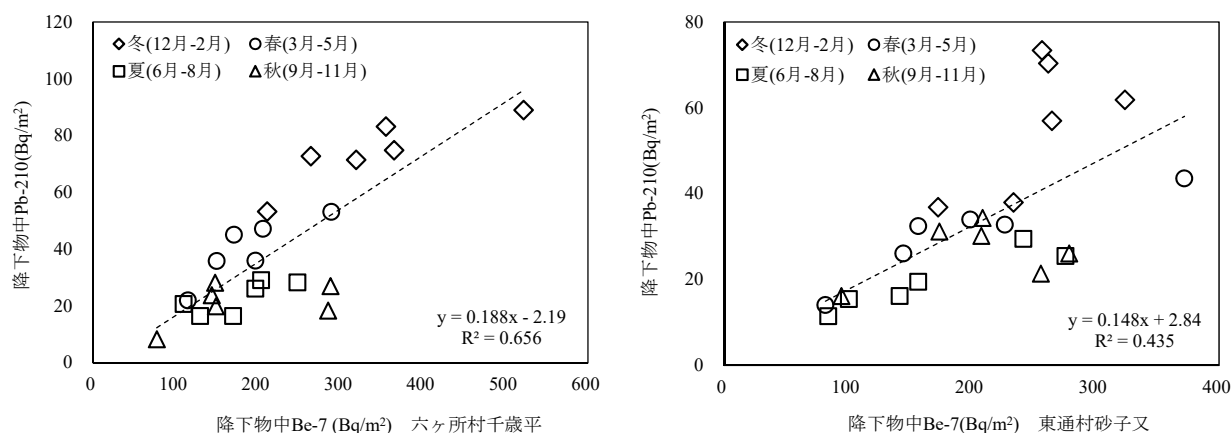


図6 降下物中 Be-7 と Pb-210 の関係

3.3 降下物中 Pb-210 と空間放射線量上昇分の関係

図7に六ヶ所村千歳平と東通村砂子又の降下物中 Pb-210 と空間放射線量上昇分の関係を、図8に両地点における降水量と空間放射線量上昇分の関係を示す。降下物中 Pb-210 と空間放射線量上昇分の回帰直線の決定係数 R^2 は六ヶ所村千歳平が 0.237、東通村砂子又が 0.421 と、両地点とも回帰直線の決定係数 R^2 は比較的高く、また、回帰直線の傾きは六ヶ所村千歳平が 10.1、東通村砂子又が 19.3 と、両地点で2倍程度異なっていた。降水量と空間放射線量上昇分の回帰直線の決定係数 R^2 は六ヶ所千歳平が 0.548、東通村砂子又が 0.606 と、両地点とも回帰直線の決定係数 R^2 は高く、また、回帰直線の傾きは六ヶ所千歳平が 2.49、東通村砂子又が 2.61 と、同程度であった。

降水時の空間放射線量率の上昇は、主として Pb-210 の親核種の Bi-214 の寄与であると考えられ⁸⁾、六ヶ所村千歳平と東通村砂子又は直線距離で 35 km 程度離れているものの、降水量と空間放射線量上昇分の回帰直線の傾きが同程度であることから、降水による大気中のエアロゾル除去に起因する Bi-214 を含む Rn-222 の壊変生成物の降下量は、同程度であると考えられるが、Rn-222 の壊変生成物の一つである Pb-210 の降下量と空間放射線量上昇分の回帰直線の傾きは両地点で2倍程度異なっていた。

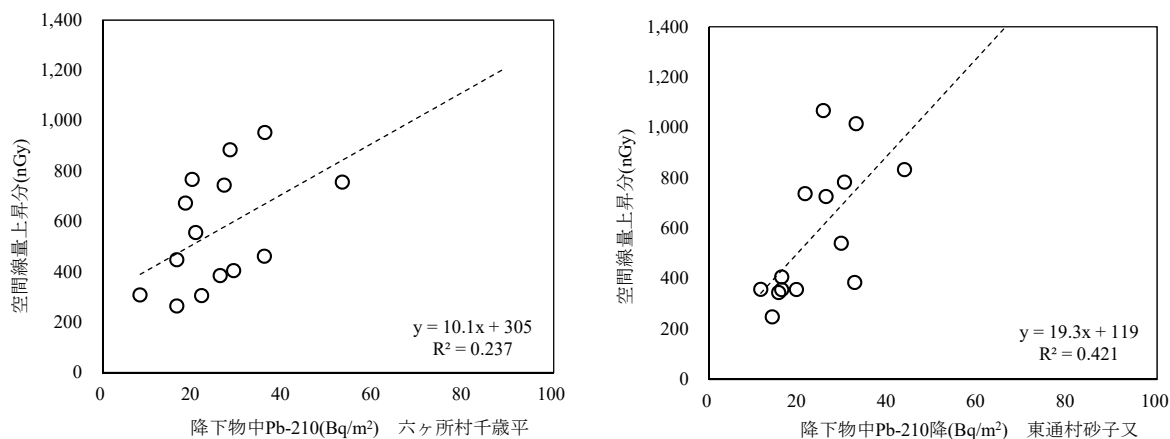


図7 降下物中 Pb-210 と空間線量上昇分の関係

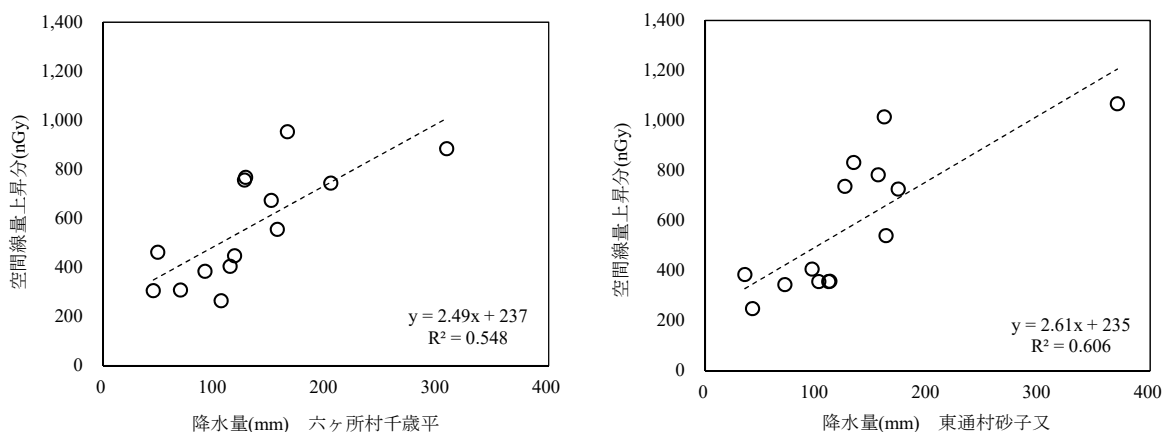


図8 降水量と空間線量上昇分の関係

4. まとめ

- 1) 六ヶ所村千歳平と東通村砂子又の降下物中 Pb-210 は、冬頃に増加し、夏頃に低下する季節変動を示していたが、Be-7 について傾向は明確でなかった。また、Be-7 及び Pb-210 の降下量は、六ヶ所村千歳平と比べて東通村砂子又が低めの傾向であった。
- 2) 降下物中 Be-7 及び Pb-210 と降水量の回帰直線の傾きについて、六ヶ所村千歳平においては降下物中 Be-7 及び Pb-210 とともに回帰直線の傾きが降雪期でより高かったが、東通村砂子又においては大きな差は見られなかった。また、降下物中 Be-7 及び Pb-210 の回帰直線の決定係数 R^2 は、六ヶ所村千歳平が 0.656、東通村砂子又が 0.435 と高かったが、傾向は明確ではなかった。
- 3) 降下物中 Pb-210 と空間放射線量上昇分の回帰直線の決定係数 R^2 は六ヶ所村千歳平が 0.237、東通村砂子又が 0.421 と、両地点とも回帰直線の決定係数 R^2 は比較的高く、また、回帰直線の傾きは六ヶ所村千歳平が 10.1、東通村砂子又が 19.3 と、両地点で 2 倍程度異なっていた。降水量と空間放射線量上昇分の回帰直線の決定係数 R^2 は六ヶ所千歳平が 0.548、東通村砂子又が 0.606 と、両地点とも回帰直線の決定係数 R^2 は高く、また、回帰直線の傾きは六ヶ所千歳平が 2.49、東通村砂子又が 2.61 と、同程度であった。

文 献

- 1) JunSato, TaekoDoi, ToruSegawa, Shin-ichiSugawara : Seasonal variation of atmospheric concentrations of ^{210}Pb and ^7Be at Tsukuba, Japan, with a possible observation of ^{210}Pb originating from the 1991 eruption of Pinatubo volcano, Philippines, *Geochemical Journal*, **28**, 123-129(1994)
- 2) 土井妙子、佐藤純：つくばにおける大気中 ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^7Be 濃度, 第 48 回放射化学討論会(2004), 118
- 3) 独立行政法人 国立環境研究所：大気中の放射性核種濃度モニタリングデータ集 (国立環境研究所 1987-1999) , 国立環境研究所研究報告 第 198 号 (平成 20 年 3 月)
- 4) N.Akata, H.Kawabata, H.Hasegawa, T.Sato, Y.Chikuchi, K.Kondo, S.Hisamatsu, J.Inaba : Total deposition velocities and scavenging ratios of ^7Be and ^{210}Pb at Rokkasho, Japan, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **277**, 347-355(2008)
- 5) 迫田晃弘、田中裕史、神崎訓枝：岡山県人形峠における空気中 ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^7Be 濃度の変動, 第 2 回日本放射線安全管理学会・日本保健物理学会合同大会(2019)
- 6) 檜山宝孝、安積潔、吹越恵里子、木村芳伸：大気浮遊じん中のベリリウム-7、鉛-210 の季節変動, 青森県原子力センター所報, **14**, 65-71(2019)
- 7) M.Yamamoto, A.Sakaguchi, K.Sasaki, K.Hirose, Y.Igarashi, C.Kyu Kim : Seasonal and spatial variation of atmospheric ^{210}Pb and ^7Be deposition: features of the Japan Sea side of Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, **86**, 110-131(2006)
- 8) 大久保英樹、庄司博光、木村秀樹、齋藤稔、工藤英嗣、永井進：空間放射線量率測定結果に基づく施設起因の線量の推定・評価方法の検討, 青森県原子力センター所報, **2**, 3-16(2007)

環境試料中のトリチウム、炭素-14 及びヨウ素-129・131 調査 —令和元年度調査結果—

奈良和久 和田浩司 神 俊雄
幸 進*1 沼山 聡*1 佐々木耕一*1

1. はじめに

日本原燃株式会社の六ヶ所再処理工場からは、その運転に伴い、Kr-85、トリチウム(H-3)、C-14 及び I-129 などの放射性気体廃棄物及び放射性液体廃棄物が放出される。同工場における使用済燃料を用いたアクティブ試験の実施に際し、青森県及び日本原燃株式会社は、「六ヶ所再処理工場の操業と線量評価について（平成18年2月7日 青森県）」において、測定結果に基づく線量の推定・評価方法について基本的な考え方を示し、モニタリングにおける線量評価の妥当性を裏付けるとともに必要に応じて改善に資するため、共同で調査研究を実施することとした。この一環として、平成19年度から、調査研究として環境試料中のトリチウム、C-14 及び I-129 について調査を開始している。

平成20年度からは I-129 と同様に施設から放出される核種として I-131 を追加した。

有機結合型トリチウム (OBT) について、調査開始当初は組織自由水トリチウム (TFWT) と容易に交換する形態の OBT (交換型 OBT) を含む全 OBT を対象としていたが、平成21年度から、より詳細な線量評価手法の検討のため、試験的に魚類について非交換型 OBT を追加実施し、平成26年度からは OBT をすべて非交換型 OBT として調査を行っている。また、平成27年度からは海藻の TFWT 及び OBT を追加して実施している。

本報告は令和元年度の調査結果についてとりまとめたものである。

2. 調査方法

2.1 対象試料及び調査地点

対象試料及び調査地点は、現在実施している青森県の原子燃料サイクル施設に係る環境放射線モニタリング基本計画¹⁾における農畜産物及び海産生物の中から選定し、表1のとおりとした。これらの調査地点を図1に示す。

2.2 測定方法

(1) トリチウム

文部科学省放射能測定法シリーズ「トリチウム分析法」²⁾に準拠し、液体シンチレーション計測法を用いた。

試料を真空凍結乾燥により、組織自由水と乾燥物に分別した。組織自由水については、水分中トリチウム濃度 (Bq/L) を測定し、これを TFWT 濃度とした。乾燥物については、無トリチウム水で洗浄して交換型 OBT を除去後、燃焼して得られた燃焼生成水中のトリチウム濃度 (Bq/L) を測定し、これを非交換型 OBT 濃度とした。非交換型 OBT の分析工程を図2に示す。精米については、含まれる水分量が少ないため、OBT のみ測定した。牛乳の採取地点においては、乳牛の飲

*1: 日本原燃株式会社

料水についても調査を行った。試料は、蒸留により精製したのち、トリチウム濃度 (Bq/L) を測定した。

(2)C-14

文部科学省放射能測定法シリーズ「放射性炭素分析法」³⁾ に準拠し、ベンゼン合成-液体シンチレーション計測法を用いた。

試料を真空凍結乾燥後、高圧酸素下で燃焼し、生成した二酸化炭素から触媒によりベンゼンを合成した。これを液体シンチレーション計測法により測定し、C-14 比放射能を定量した。

また、乾燥試料の燃焼による二酸化炭素量の測定によって、試料中の全炭素量を測定した。これらによって求めた C-14 比放射能と全炭素量から、試料中の C-14 濃度を算出した。

表 1 対象試料及び調査地点・核種 (令和元年度)

試料	採取地点	頻度 (回/年)	対象核種			
			³ H		¹⁴ C	¹²⁹ I・ ¹³¹ I
			TFWT	非交換型 OBT		
牛乳 (原乳)	六原	4	○	○	○	—
	横浜町		○	○	○	—
	二又		○	○	○	—
	豊原		○	○	○	—
精米	千樽	1	—	○	○	—
	野辺地町		—	○	○	—
	室ノ久保		—	○	○	—
	二又		—	○	○	—
	戸鎖		—	○	○	—
	平沼		—	○	○	—
ハクサイ	倉内 [※]	1	○	○	○	○
	千樽		○	○	○	○
キャベツ	横浜町	1	○	○	○	○
ダイコン	出戸	1	○	○	○	—
バレイショ	尾駁	1	○	○	○	—
ナガイモ	東北町	1	○	○	○	—
	平沼		○	○	○	—
魚類 (ヒラメ等)	六ヶ所村前面海域①	4	○	○	—	—
	六ヶ所村前面海域②		○	○	—	—
海藻類 (コンブ)	六ヶ所村前面海域①	2	○	○	—	○

※ 平成 30 年度まで調査地点としていた出戸においてハクサイが作付けされなくなったことから、令和元年度から地点を変更した。



図 1 調査地点図

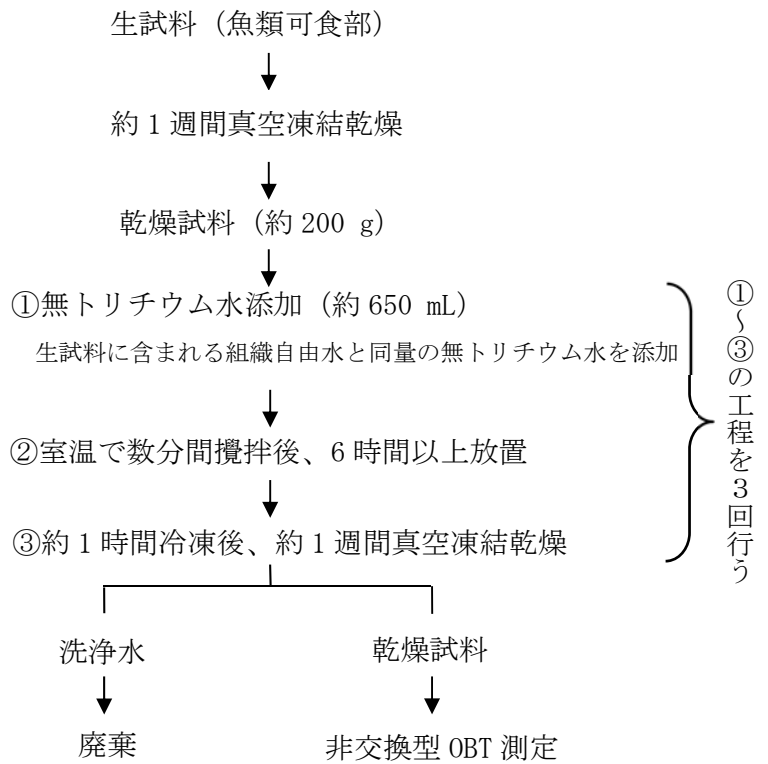


図 2 非交換型 OBT の分析工程

(3) I-129

試料を真空凍結乾燥後、燃焼法によって回収したヨウ素から安定ヨウ素(I-127)測定用試料を分取した後、ヨウ化銀を調製し、日本原子力研究開発機構青森研究開発センターが保有する加速器質量分析装置 (AMS) を用いて I-129 と I-127 の原子数比を測定した。また、ICP 質量分析法によって安定ヨウ素を定量した。これらによって求めた I-129/I-127 原子数比と安定ヨウ素濃度から、環境試料中の I-129 濃度を求めた⁴⁾。

(4) I-131

文部科学省放射能測定法シリーズ「放射性ヨウ素分析法」⁵⁾ に準拠し、乾燥試料を Ge 半導体検出器により測定した。

3. 再処理工場からの放射性廃棄物の放出状況

再処理工場において平成18年4月から令和2年3月にかけて放出された放射性気体廃棄物（トリチウム、C-14及びI-129・131）の月間放出量を図3に、放射性液体廃棄物の月間放出量を図4に示す。平成18年から実施された使用済燃料を用いたアクティブ試験については、試験で予定されていた使用済燃料のせん断・溶解処理が平成20年10月で終了しているため、それ以降の放出量は大きく減少している。

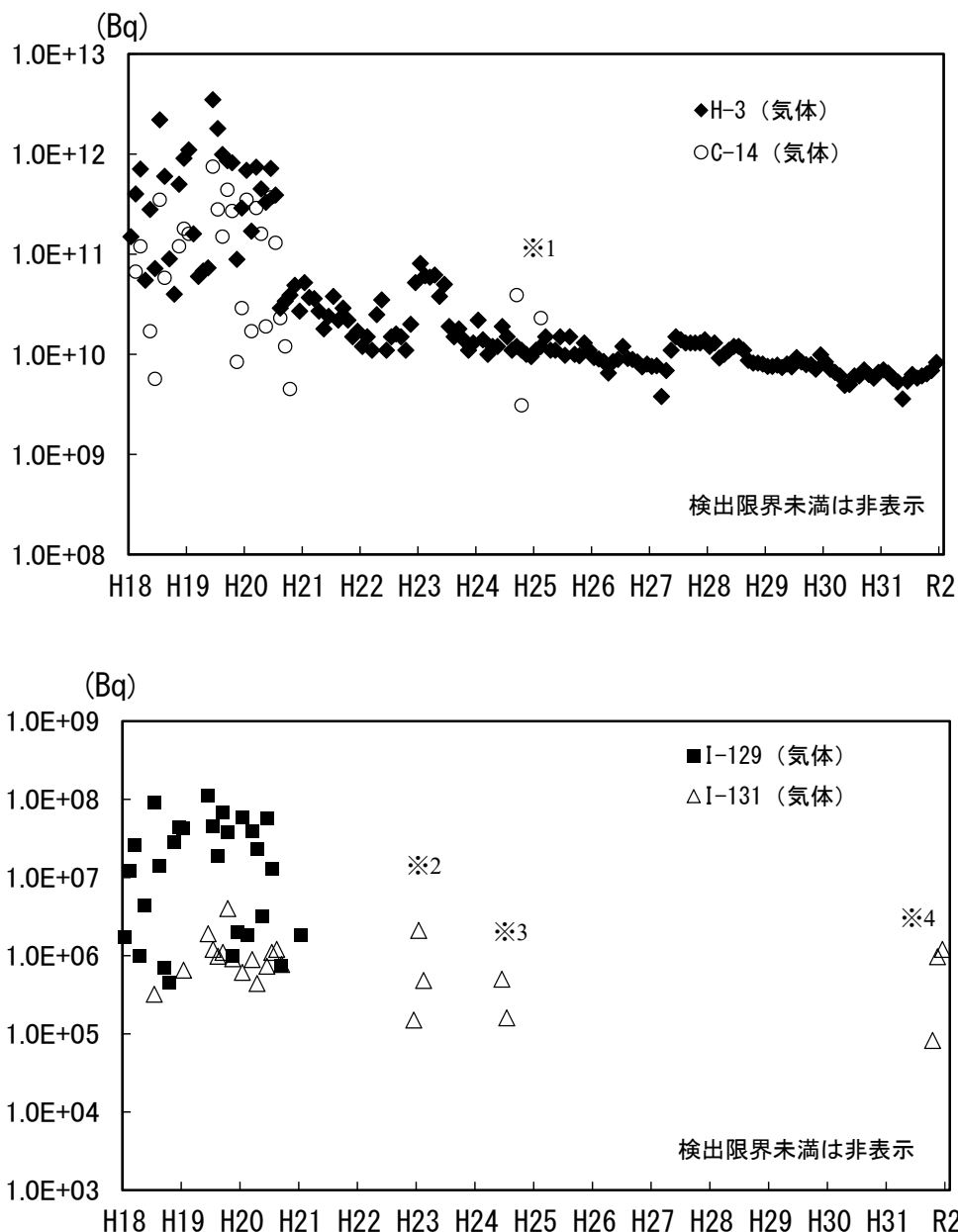


図3 再処理工場からの月ごとの放射性気体廃棄物放出量
(平成18年4月～令和2年3月)

- ※1 ガラス固化試験等の影響。詳細は青森県原子力センター所報第8号（p49）に記載。
- ※2 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所事故の影響と考えられる。詳細は青森県原子力センター所報第7号（p25）に記載。
- ※3 ガラス固化試験等の影響。詳細は青森県原子力センター所報第8号（p49）に記載。
- ※4 設備の保守管理に伴う放出。

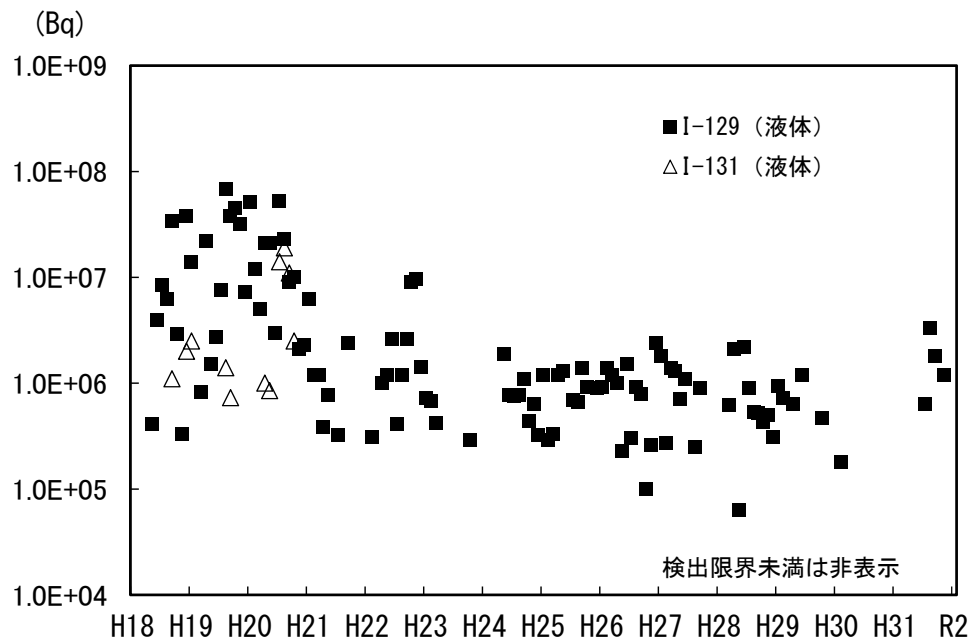
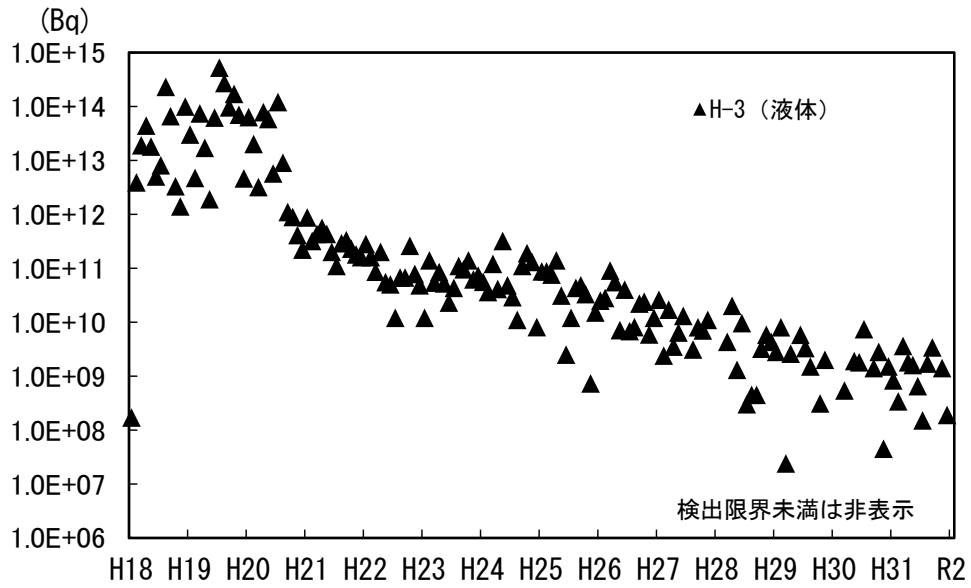


図4 再処理工場からの月ごとの放射性液体廃棄物放出量
(平成18年4月～令和2年3月)

4. 調査結果

4.1 トリチウム

牛乳及び乳牛の飲料水におけるトリチウムの測定結果及びその経年変化を表 2 及び図 5 に示す。牛乳については TFWT で検出限界以下～0.36 Bq/L、非交換型 OBT で検出限界以下～0.52 Bq/L、乳牛の飲料水については検出限界以下～0.39 Bq/L であり、牛乳及び飲料水ともにこれまでの測定値の範囲内であった。

表 2 牛乳及び乳牛の飲料水におけるトリチウム濃度（令和元年度）

採取地点	採取月	R1 年度調査結果			(参考)		
		牛乳（原乳）			H21～30 年度 調査結果		H22～30 年度 調査結果
		TFWT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)	飲料水 (Bq/L)	TFWT (Bq/L)	OBT ^{※2} (Bq/L)	飲料水 (Bq/L)
六原 ^{※1}	4 月	*	*	0.39±0.08			
	7 月	*	0.36±0.11	*	*～0.63	*～0.62	*～0.46
	10 月	*	*	*			
	1 月	*	0.42±0.11	*			
横浜町	4 月	*	0.45±0.11	*			
	7 月	*	*	*	*～0.51	*～0.66	*～0.48
	10 月	*	*	*			
	1 月	*	*	*			
二 又	4 月	*	0.44±0.11	*			
	7 月	*	0.38±0.11	*	*～0.58	*～0.57	*～0.29
	10 月	*	*	*			
	1 月	*	*	*			
豊 原	4 月	*	*	*			
	7 月	*	0.52±0.11	*	*～0.67	*～0.57	*～0.59
	10 月	0.36±0.11	*	*			
	1 月	*	0.37±0.11	*			

・測定値がその計数誤差の 3 倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、TFWT で 0.31～0.34 Bq/L、非交換型 OBT で 0.32～0.35 Bq/L、飲料水で 0.22～0.28 Bq/L であった。

※1 平成 25 年度から調査開始

※2 平成 19～25 年度は交換型 OBT と非交換型 OBT を併せたもの。平成 26 年度以降は非交換型 OBT。

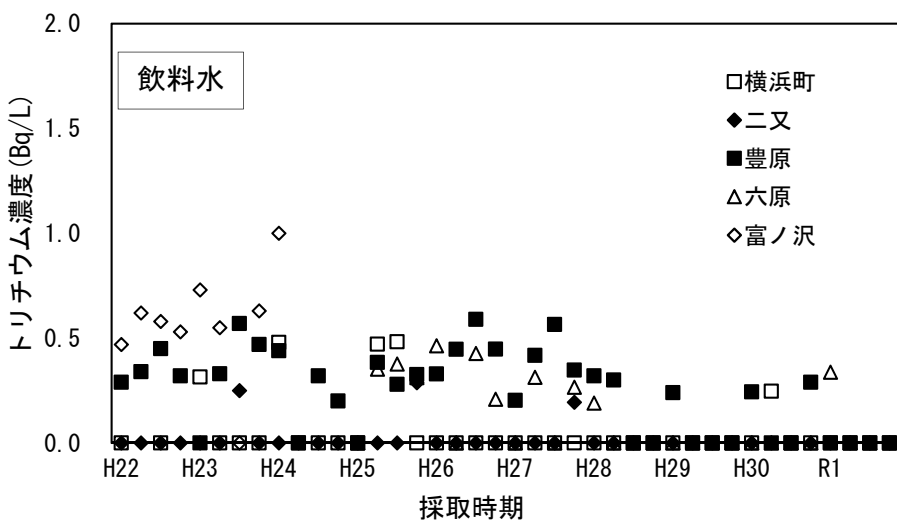
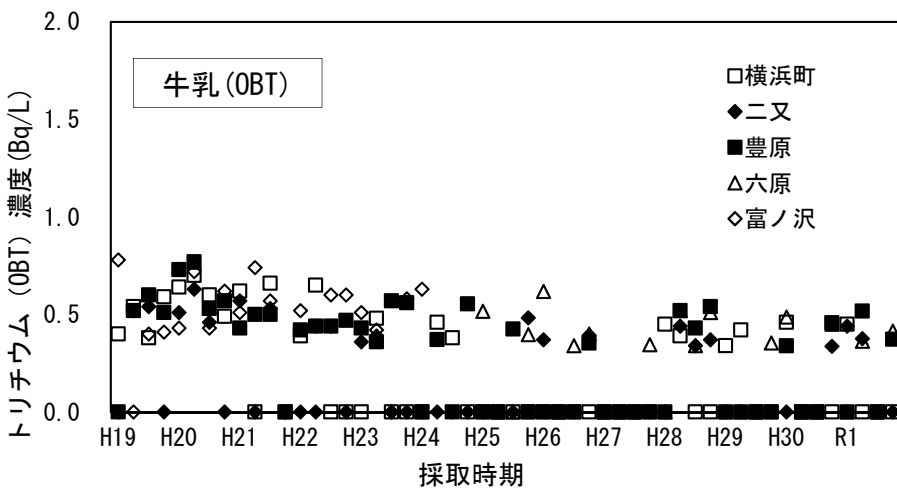
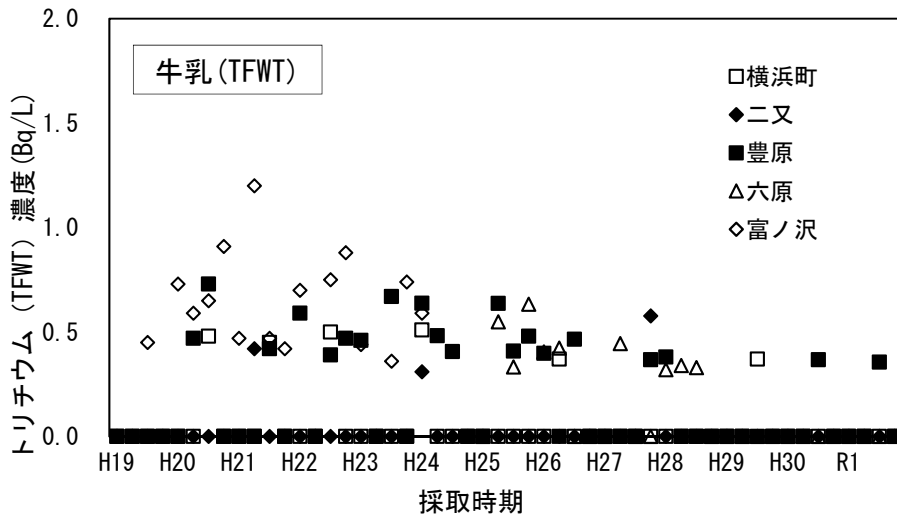


図5 牛乳及び乳牛の飲料水におけるトリチウム濃度の経年変化

※検出限界以下は0としてプロットした。

精米におけるトリチウムの測定結果及びその経年変化を表3及び図6に示す。精米の非交換型OBTは検出限界以下～0.50 Bq/Lであった。

表3 精米のトリチウム（OBT）濃度（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	R1年度調査結果	
			非交換型 OBT (Bq/L)	(参考) H21～30年度 調査結果
精米	千樽	10月	*	*～0.45
	野辺地町	9月	*	*～0.47
	室ノ久保 ^{※2}	10月	*	0.33
	二又	10月	*	*～0.65
	戸鎖	10月	0.50±0.11	*～0.62
	平沼 ^{※3}	10月	*	*～0.67

・測定値がその計数誤差の3倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、0.33～0.34 Bq/Lであった。

※1 平成19～25年度は交換型OBTと非交換型OBTを併せたもの。平成26年度以降は非交換型OBT。

※2 平成30年度から調査開始

※3 平成25年度から調査開始

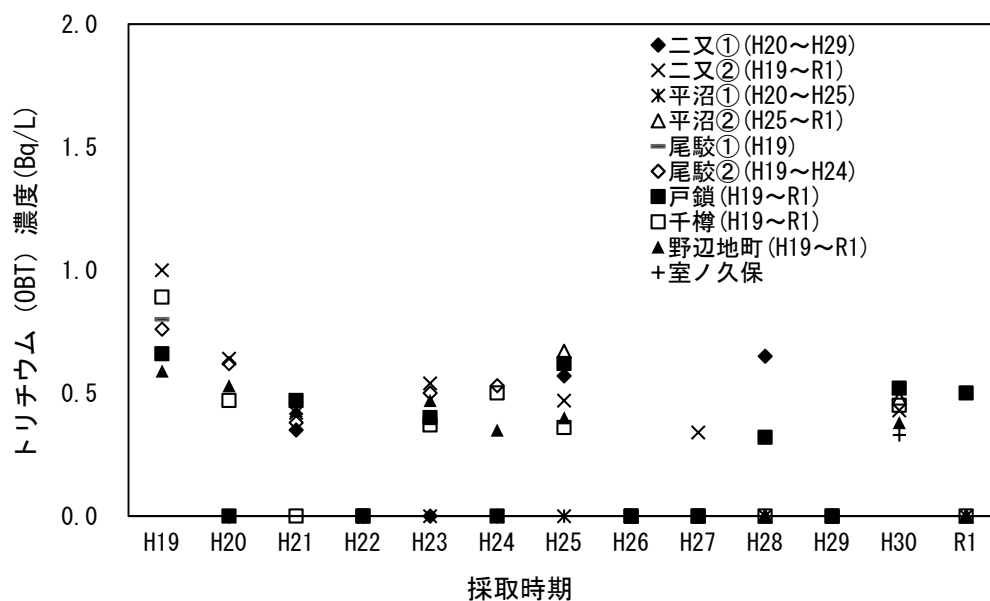


図6 精米におけるトリチウム濃度(OBT)の経年変化

※ 凡例において、青森県と日本原燃株式会社の調査地点名が同じものについては、①が青森県、②が日本原燃株式会社調査分。検出限界以下は0としてプロットした。

野菜におけるトリチウムの測定結果及びその経年変化を表4及び図7に示す。野菜についてはTFWTで0.37～0.61 Bq/L、非交換型OBTで検出限界以下～0.43 Bq/Lであり、平成19及び20年度と比較して低くなっている地点もあるが、全体的な傾向としては明確でない。

なお、陸上試料である牛乳（原乳）、精米及び野菜のトリチウム濃度は、近年の大気及び雨水中トリチウム濃度*と同程度であった。

参考として、東京・千葉及び青森における降水中トリチウム濃度の経年変化を図8に示す。大気圏内核実験の影響により、降水中のトリチウム濃度は1960年台には100 Bq/Lを超えていたが、その後はゆるやかに減少し、現在は1 Bq/Lを下回る水準である⁶⁾⁷⁾。

また、降水中トリチウム濃度は、青森が東京・千葉に比べ若干高めの傾向が見られる。

※ 青森県実施の環境放射線モニタリング（平成22～令和元年度）における大気及び雨水のトリチウム濃度は以下のとおり。

大気：検出限界(0.20～0.54 Bq/L)以下～1.09 Bq/L

雨水：検出限界(0.21～0.39 Bq/L)以下～1.26 Bq/L

表4 野菜のトリチウム（TFWT、OBT）濃度（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	R1年度調査結果		(参考) H21～30年度調査結果	
			TFWT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)	TFWT (Bq/L)	OBT ^{※1} (Bq/L)
ハクサイ	倉内 ^{※2}	7月	0.59±0.11	0.42±0.11	—	—
	千樽	10月	0.40±0.11	*	*～0.52	*～0.68
キャベツ	横浜町	10月	0.54±0.11	*	*～0.77	*～0.63
ダイコン	出戸	9月	0.61±0.11	*	*～0.46	*～0.68
バレイショ	尾駸	7月	0.59±0.11	0.43±0.11	0.41～0.88	*～0.59
ナガイモ	東北町	11月	0.38±0.11	*	*～0.45	*～0.62
	平沼	11月	0.37±0.11	*	*～0.61	*～0.49

・測定値がその計数誤差の3倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、TFWTで0.27～0.34 Bq/L、OBTで0.32～0.34 Bq/Lであった。

※1 平成19～25年度は交換型OBTと非交換型OBTを併せたもの。平成26年度以降は非交換型OBT。

※2 令和元年度から調査開始。

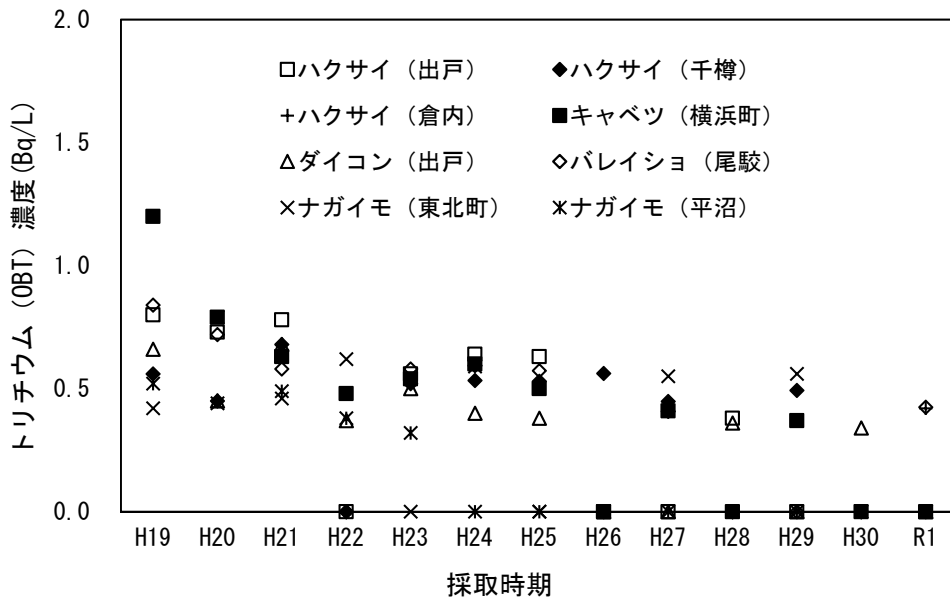
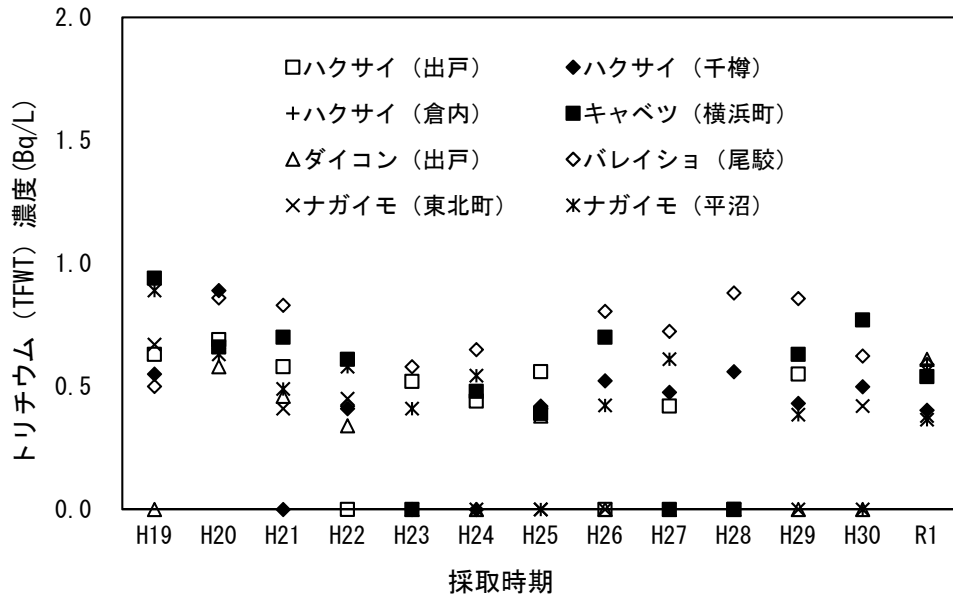


図7 野菜におけるトリチウム濃度(TFWT、OBT)の経年変化
 ※検出限界以下は0としてプロットした。

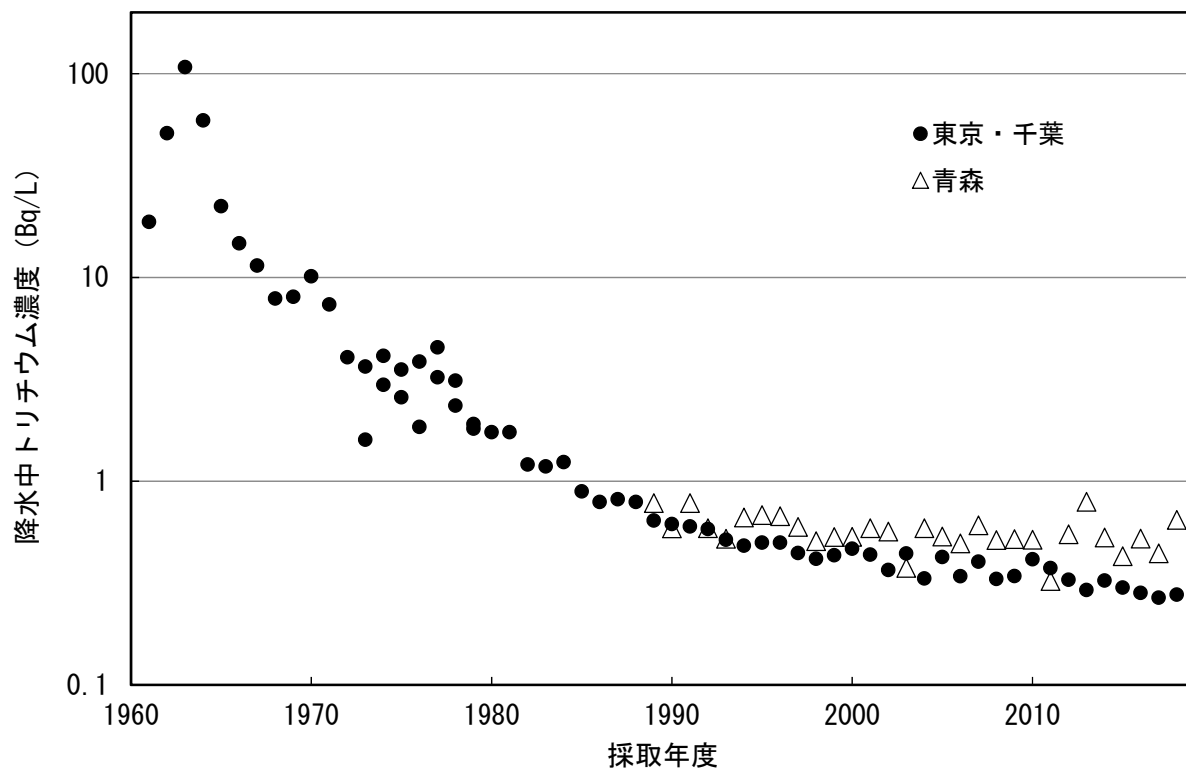


図8 東京・千葉及び青森における降水中トリチウム濃度の経年変化

- ・東京・千葉のデータ引用元、測定年度及び測定地点は以下のとおり。
 (国研)量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所
 環境中のトリチウム測定調査データベース
 「環境中トリチウム-降水測定データ」
 1961～1979年度 東京・気象庁
 1973～1979年度 千葉市稲毛区穴川
 1979～2007年度 千葉市稲毛区山王町
- (公財)日本分析センター
 環境放射線データベース
 「身のまわりなどの一般環境」
 1.調査対象：大気
 2.調査年度：2007年度～
 3.調査地域：千葉
 4.調査カテゴリー：降下物
 5.調査試料：月間降下物
 6.調査核種：H-3
 2007～2018年度 千葉市稲毛区山王町
- ・青森のデータは、青森県実施の環境放射線モニタリング（1989～2018年度）の六ヶ所村千歳平における年間平均値。

海洋試料である魚類（ヒラメ等）の測定結果を表 5 及び図 9 に示す。TFWT はすべて検出限界以下であり、平成 19 及び 20 年度と比べ低い値であった。平成 21 年度から調査を開始した非交換型 OBT については、すべて検出限界以下であった。なお、平成 23 年度から令和元年度の核燃料サイクル施設沖合海域における海水中トリチウム濃度は検出下限値以下～0.17 Bq/L と報告されている⁸⁾。

平成 27 年度から調査を開始した海藻類（コンブ）の測定結果を表 6 に示す。TFWT 及び非交換型 OBT はすべて検出限界以下であった。

表 5 魚類（ヒラメ等）のトリチウム（TFWT、OBT）濃度（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	魚種	R1 年度調査結果		(参考) H21～30 年度調査結果		
				TFWT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)	TFWT (Bq/L)	OBT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)
魚類 (ヒラメ等)	六ヶ所村 前面海域①	6 月	ヒラメ	*	*	*	*～0.48	*～0.38
		8 月		*	*			
		10 月		*	*			
		12 月		*	*			
	六ヶ所村 前面海域②	6 月	ヒラメ	*	*	*～0.46	*～0.42	*～0.49
		8 月		*	*			
		10 月	*	*				
		2 月	*	*				

・測定値がその計数誤差の 3 倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、TFWT で 0.31～0.34 Bq/L、非交換型 OBT で 0.31～0.34 Bq/L であった。

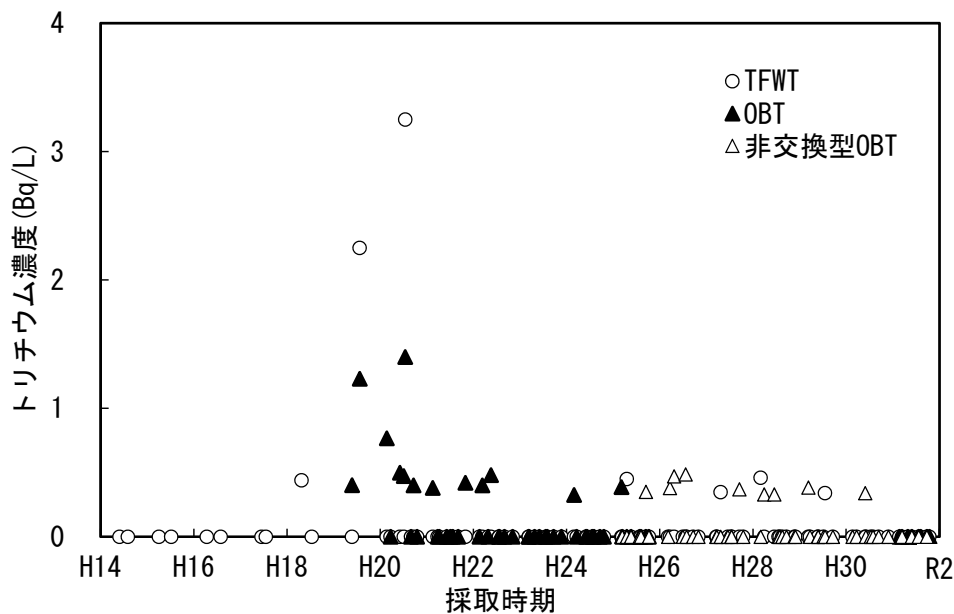


図 9 魚類（ヒラメ等）におけるトリチウム濃度(TFWT、OBT、非交換型 OBT)の経年変化

※検出限界以下は 0 としてプロットした。

※平成 18 年度以前は、環境放射線モニタリングにおける測定値。

表 6 海藻類（コンブ）のトリチウム（TFWT、OBT）濃度（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	R1 年度調査結果		平成 27～30 年度調査結果	
			TFWT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)	TFWT (Bq/L)	非交換型 OBT (Bq/L)
海藻類 (コンブ)	六ヶ所村 前面海域①	9 月	*	*	*	*~0.42
		10 月	*	*		

- ・測定値がその計数誤差の 3 倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、TFWT で 0.33~0.34 Bq/L、非交換型 OBT で 0.33 Bq/L であった。

4.2 C-14

環境放射線モニタリングで測定している農産物の C-14 比放射能の測定結果は表 7 に示すとおり、精米が 0.223~0.229 Bq/g 炭素、葉菜が 0.221~0.226 Bq/g 炭素、根菜・いも類が 0.223~0.228 Bq/g 炭素であった。

図 10 に環境放射線モニタリングで測定しているこれらの試料の C-14 比放射能の推移を示す。大気圏内核実験によって増加した C-14 は、主に大気圏から海洋や生物圏に移行することにより指数関数的に減少していることが知られている。アクティブ試験の影響が認められなかった平成 7 年度から平成 18 年度及び平成 22 年度から令和元年度までの期間に得られた C-14 比放射能の測定値から核実験以前の自然平衡値 0.228 Bq/g 炭素⁹⁾を差し引き、時間による減衰式を求めた(式 1~3)。

核実験起源の C-14 の半減時間を求めると 8.14 年(標準誤差 0.36 年)となり、これは府馬ら¹⁰⁾による核実験起源の C-14 の 1963 年から 1976 年までの半減時間 9.0 年、1984 年から 2000 年までの半減時間 10.3 年と近い値となった。

$$\text{比放射能推定値} = F_c + 0.228 \text{ (自然平衡レベル) (Bq/g 炭素)} \quad \dots \text{式 1}$$

$$F_c = A \cdot \exp(-\lambda t) \quad \dots \text{式 2}$$

$$\lambda = \ln 2 / T \quad \dots \text{式 3}$$

F_c	: フォールアウト寄与分の比放射能計算値 (Bq/g 炭素)
A	: 平成 7 年度におけるフォールアウト寄与分の比放射能計算値 (Bq/g 炭素)
λ	: フォールアウト起源の C-14 の環境における減衰定数 (年)
t	: 平成 7 年度からの経過年数 (年)
T	: フォールアウト起源の C-14 の環境における半減期計算値 (年)

また、平成 7 年度から平成 18 年度及び平成 22 年度から令和元年度の測定値から年度ごとに求めた変動係数と、その平均値を算出した。先に得られた減衰式と変動係数から当該期間の各年度における比放射能の推定値と変動幅 (3σ) を求め(式 4)、これらを用い施設寄与がないと仮定した時の比放射能の推移を推定し、図に示した。令和元年度の測定値は、施設寄与がないと仮定した時の比放射能の推定値 $\pm 3\sigma$ の範囲内にあった。

$$\text{変動幅 (} 3\sigma \text{)} = 3 \cdot \text{比放射能推定値} \cdot \text{平均変動係数} \quad \dots \text{式 4}$$

平均変動係数 : アクティブ試験の影響が認められなかった平成 7 年度から平成 18 年度及び平成 22 年度から令和元年度の測定値から年度ごとに求めた変動係数の平均値

表7 農産物のC-14比放射能（令和元年度）

食品の種類	試料名	採取地点	採取月	R1 年度調査結果	(参考) H21~30 年度調査結果
				(Bq/g 炭素)	(Bq/g 炭素)
米	精米	千樽	10月	0.229 ± 0.002	0.229 ~ 0.238
		野辺地町	9月	0.227 ± 0.002	0.229 ~ 0.241
		室ノ久保 ^{※1}	10月	0.226 ± 0.002	0.233
		二又	10月	0.223 ± 0.002	0.229 ~ 0.250
		戸鎖	10月	0.225 ± 0.003	0.231 ~ 0.244
		平沼 ^{※2}	10月	0.224 ± 0.003	0.231 ~ 0.234
葉菜	ハクサイ	倉内 ^{※3}	7月	0.225 ± 0.002	—
		千樽	10月	0.221 ± 0.002	0.230 ~ 0.238
	キャベツ	横浜町	10月	0.226 ± 0.002	0.227 ~ 0.237
根菜・ いも類	ダイコン	出戸	9月	0.228 ± 0.002	0.228 ~ 0.239
	バレイショ	尾駁	7月	0.223 ± 0.003	0.225 ~ 0.236
	ナガイモ	東北町	11月	0.228 ± 0.002	0.225 ~ 0.239
		平沼	11月	0.226 ± 0.003	0.230 ~ 0.242

※1 平成30年度から調査開始
 ※2 平成25年度から調査開始
 ※3 令和元年度から調査開始

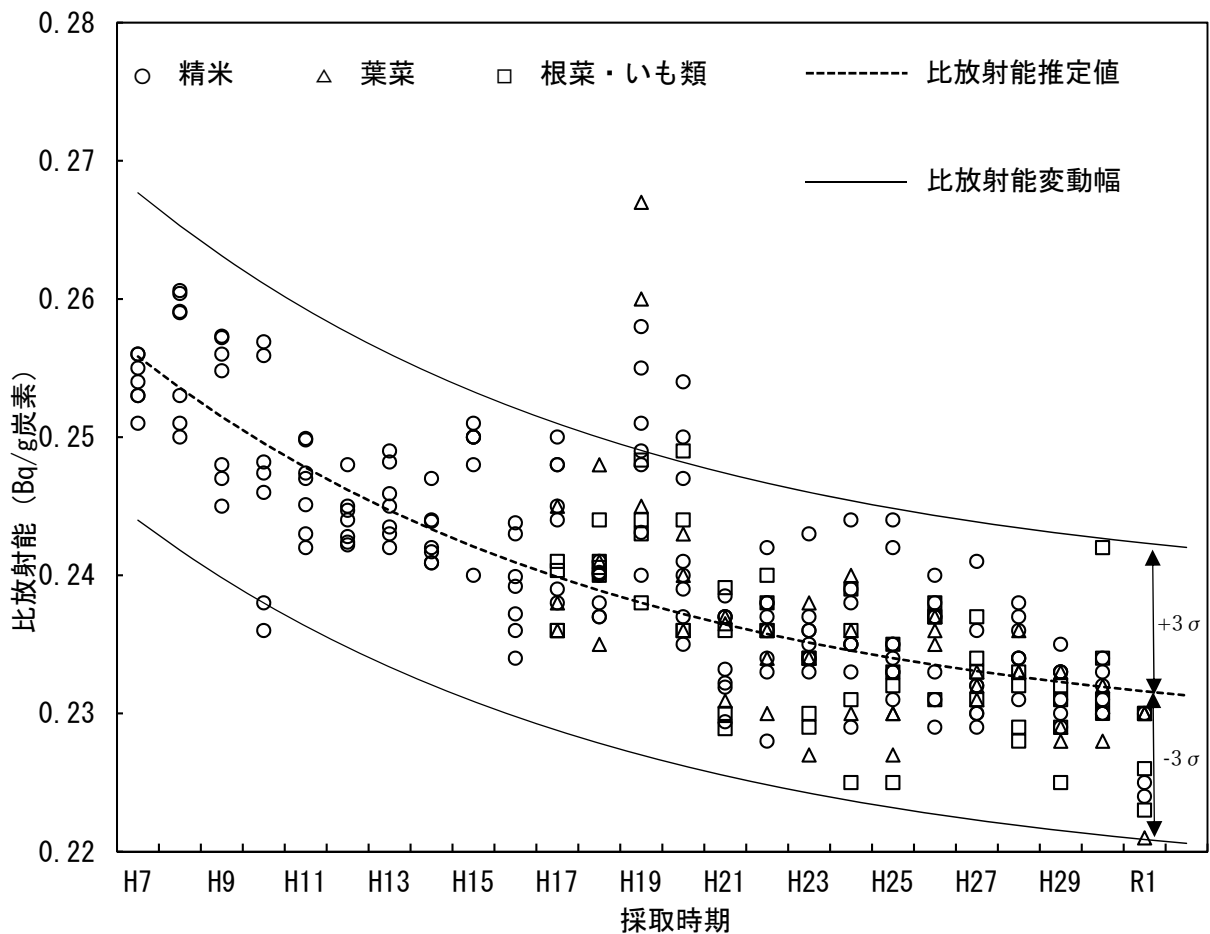


図10 農産物におけるC-14比放射能の経年変化

牛乳の C-14 比放射能の測定結果は表 8 に示すとおり、0.222～0.238 Bq/g 炭素であった。図 11 に牛乳の C-14 比放射能の推移を示す。式 1～4 を用いて牛乳についても平成 22 年度から令和元年度までの測定値から算出した比放射能の推定値と変動幅を併せて記載した*。令和元年度の測定値は、全体的に低い値となったが、すべて推定値 $\pm 3\sigma$ の範囲内であった。牛乳の平成 22 年度から令和元年度までの期間に得られた C-14 比放射能の測定値から核実験起源の C-14 の半減時間を求めると 10.5 年（標準誤差 2.4 年）となった。牛乳は調査期間が短くデータ数が少ないため誤差が大きく、農産物の半減時間 8.14 年（標準誤差 0.36 年）との比較において、両者の差は明確でないと考えられる。

なお、乳牛に与えられる飼料は周辺地域で生産されたものに限らないため、牛乳と農産物の C-14 比放射能は必ずしも同じ挙動を示すものではないと考えられる。

※牛乳についてのパラメータは以下のとおり。

Fc	: フォールアウト寄与分の比放射能計算値 (Bq/g 炭素)
A	: 平成 22 年度におけるフォールアウト寄与分の比放射能計算値 (Bq/g 炭素)
λ	: フォールアウト起源の C-14 の環境における減衰定数 (年)
t	: 平成 22 年度からの経過年数 (年)
T	: フォールアウト起源の C-14 の環境における半減期計算値 (年)
平均変動係数 : アクティブ試験の影響が認められなかった平成 22 年度から令和元年度の測定値から年度ごとに求めた変動係数の平均値	

表 8 牛乳の C-14 比放射能 (令和元年度)

試料名	採取地点	採取月	R1 年度調査結果	(参考) H21～30 年度
			(Bq/g 炭素)	調査結果
			(Bq/g 炭素)	(Bq/g 炭素)
牛乳 (原乳)	六原*	4 月	0.238 ± 0.003	0.230 ~ 0.241
		7 月	0.222 ± 0.003	
		10 月	0.234 ± 0.003	
		1 月	0.232 ± 0.003	
	横浜町	4 月	0.228 ± 0.002	0.229 ~ 0.248
		7 月	0.228 ± 0.002	
		10 月	0.230 ± 0.002	
		1 月	0.232 ± 0.003	
	二又	4 月	0.229 ± 0.002	0.227 ~ 0.244
		7 月	0.224 ± 0.003	
		10 月	0.230 ± 0.002	
		1 月	0.230 ± 0.003	
	豊原	4 月	0.233 ± 0.003	0.230 ~ 0.250
		7 月	0.225 ± 0.003	
		10 月	0.232 ± 0.003	
		1 月	0.236 ± 0.003	

※ 平成 25 年度から調査開始

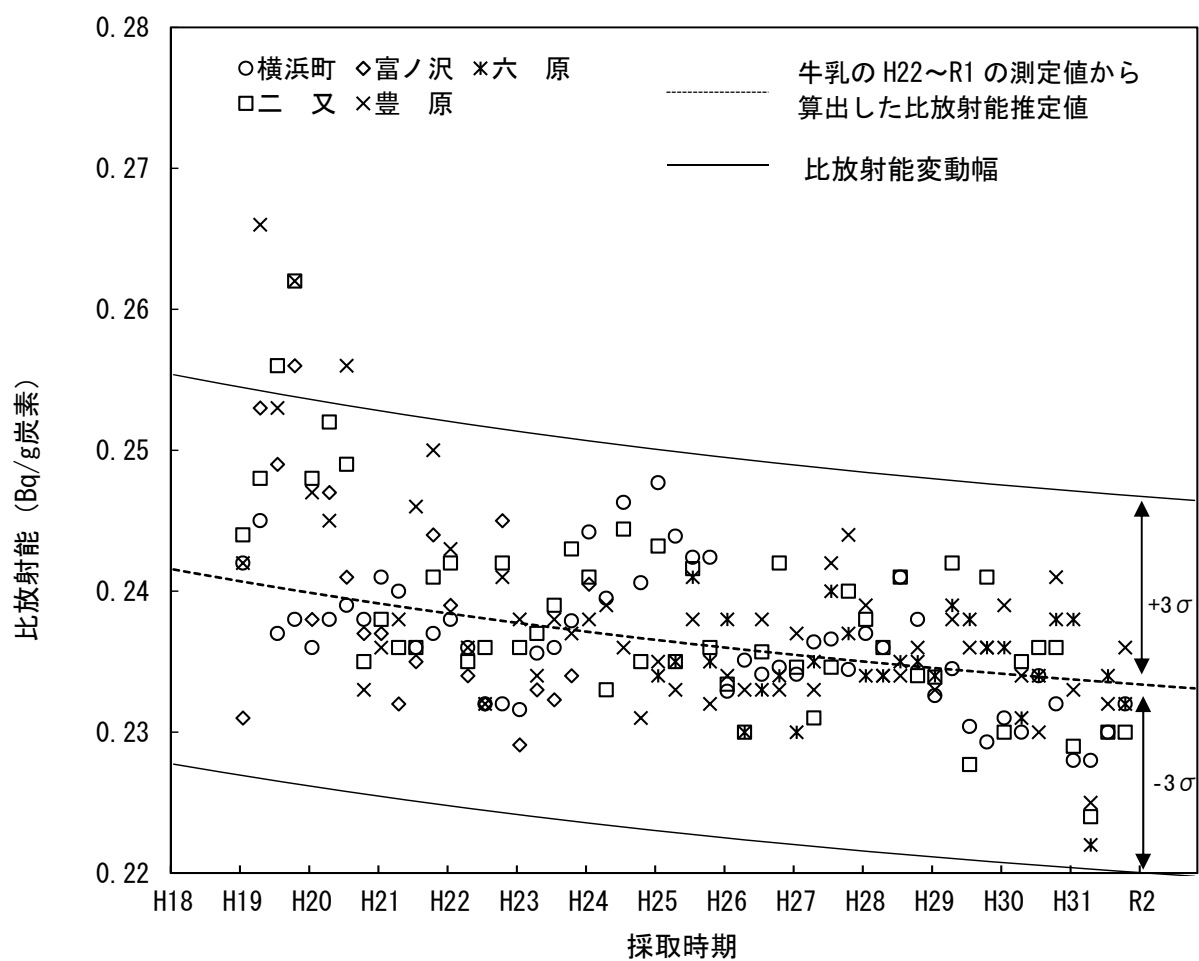


図 11 牛乳における C-14 比放射能の経年変化

4.3 I-129 及び I-131

環境試料中の I-129 濃度及び I-129/I-127 原子数比を表 9 に、その経年変化を図 12 に示す。平成 19 年度以降、全体として低下傾向が見られるが、近年は横ばいで推移している。

I-129/I-127 原子数比については、大気圏内核実験後の環境において、陸上試料で $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 、海洋試料で $10^{-11} \sim 2 \times 10^{-10}$ 程度と報告されている¹¹⁾。本調査における葉菜類及び六ヶ所村前面海域の海藻類の I-129/I-127 原子数比は、これらと同程度であった。

I-131 は、すべての試料において検出限界以下であった。

なお、I-129 の環境への放出量については、大気圏内核実験によるものが 57 kg であるのに対し、仏国 La Hague 及び英国 Sellafield の 2 つの再処理施設からの 2007 年までの放出量は、それぞれ海洋に 3800 kg 及び 1600 kg、大気中に 75 kg 及び 180 kg であり、再処理施設からの放出によるものが大部分を占める¹²⁾。

表 9 環境試料中の I-129 濃度及び I-129/I-127 原子数比（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	R1 年度調査結果		(参考) H21～30 年度調査結果	
			¹²⁹ I 濃度 (Bq/kg 生)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 原子数比	¹²⁹ I 濃度 (Bq/kg 生)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 原子数比
ハクサイ	倉内*	7月	$(4.4 \pm 0.55) \times 10^{-8}$	2.2×10^{-10}	—	—
	千樽	10月	$(1.3 \pm 0.12) \times 10^{-7}$	3.9×10^{-9}	6.6×10^{-8} ～ 1.6×10^{-5}	2.8×10^{-9} ～ 2.3×10^{-7}
キャベツ	横浜町	10月	$(2.6 \pm 0.77) \times 10^{-8}$	1.9×10^{-9}	4.0×10^{-8} ～ 6.2×10^{-6}	1.5×10^{-9} ～ 3.7×10^{-7}
海藻類 (コンブ)	六ヶ所村 前面海域①	9月	$(1.6 \pm 0.043) \times 10^{-4}$	6.3×10^{-11}	8.5×10^{-5}	4.6×10^{-11}
		10月	$(1.6 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	7.8×10^{-11}	～ 2.2×10^{-3}	～ 6.5×10^{-10}

※ 令和元年度から調査開始

表 10 環境試料中の I-131 濃度（令和元年度）

試料名	採取地点	採取月	R1 年度調査結果	(参考) H21～30 年度調査結果
			(Bq/kg 生)	(Bq/kg 生)
ハクサイ	倉内*	7月	*	—
	千樽	10月	*	*
キャベツ	横浜町	10月	*	*
海藻類 (コンブ)	六ヶ所村 前面海域①	9月	*	*
		10月	*	*

※ 令和元年度から調査開始

・測定値がその計数誤差の 3 倍以下の場合検出限界以下とし、「*」と表示した。なお検出限界は、0.057～0.20 Bq/kg 生であった。

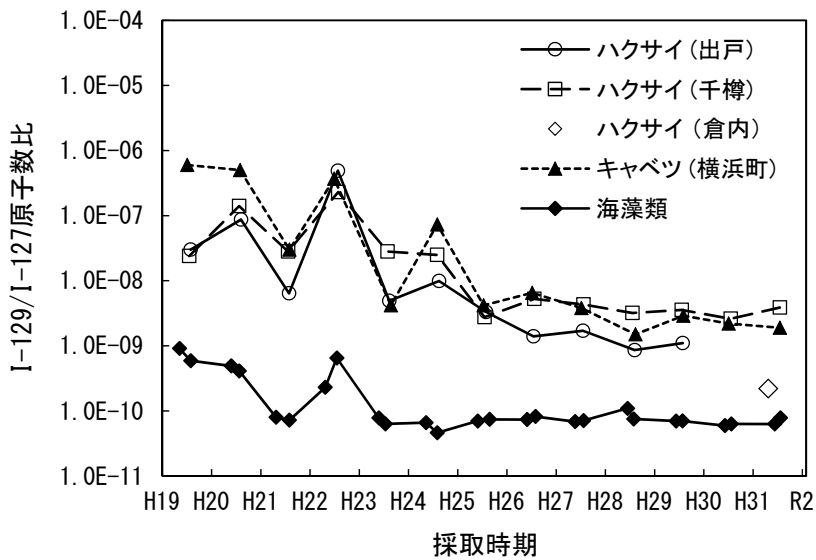
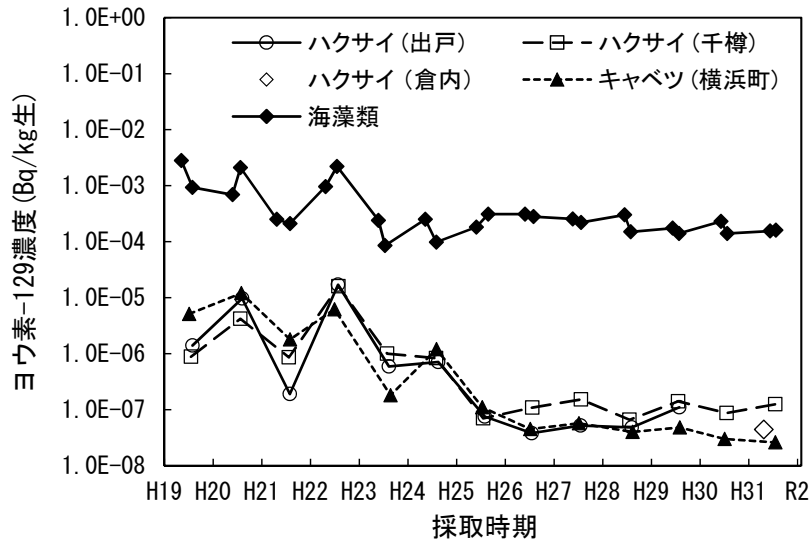


図 12 I-129 濃度及び I-129/I-127 原子数比の経年変化

5. まとめ

令和元年度の調査において、陸上試料中トリチウムについては、近年の大気及び雨水中トリチウム濃度と同程度であり、全体として、再処理施設において行われた使用済燃料のせん断溶解処理の影響が認められた平成 19 及び 20 年度より低めであった。また、海洋試料である魚類では、TFWT 及び非交換型 OBT 共にすべて検出限界以下であった。魚類中のトリチウムについては、平成 25～30 年度と続けて、検出限界を超える試料があったが令和元年度は検出限界を超える試料はなかった。C-14 比放射能は、すべての試料において平成 19 及び 20 年度のような高い値がみられず、アクティブ試験の影響が認められなかった期間の経年変化から推定されるバックグラウンドレベルと同程度であった。I-129 は、葉菜類、海藻類ともに I-129/I-127 原子数比が大気圏内核実験後のバックグラウンドレベルと同程度であり、平成 19 及び 20 年度より低下傾向にあった。I-131 については、すべての試料において検出限界以下であった。

文 献

- 1) 青森県：原子燃料サイクル施設に係る環境放射線等モニタリング基本計画（令和2年3月）
- 2) 文部科学省：放射能測定法シリーズ9 トリチウム分析法（平成14年）
- 3) 文部科学省：放射能測定法シリーズ25 放射性炭素分析法（平成5年）
- 4) 文部科学省：放射能測定法シリーズ32 環境試料中ヨウ素129迅速分析法（平成16年）
- 5) 文部科学省：放射能測定法シリーズ4 放射性ヨウ素分析法（平成8年改訂）
- 6) (国研) 量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所
：環境中のトリチウム測定調査データベース
<http://www.nirs.go.jp/db/anzendb/NetsDB.html>（最終アクセス：平成29年9月15日）
- 7) (公財)日本分析センター：環境放射線データベース
<http://search.kankyo-hoshano.go.jp/>（最終アクセス：令和元年9月19日）
- 8) (公財)海洋生物環境研究所：平成31年度原子力施設等防災対策等委託費（海洋環境における放射能調査及び総合評価）事業 調査報告（令和2年3月）
- 9) Y. Inoue and T. Iwakura : The long-term trend of carbon-14 level in Japan, *Proceedings of Asia Congress on Radiation Protection*, 332-335, Beijing, China(1993)
- 10) 府馬正一、井上義和、宮本霧子、武田洋、岩倉哲男、新井清彦、樫田義彦、一政祐輔：1990年代の日本における¹⁴Cの環境バックグラウンドレベル,*RADIOSOTOPES*,**51**,381-391(2002)
- 11) Xiaolin Hou : Application of ¹²⁹I as an environmental tracer, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **262**, 67-75 (2004)
- 12) Tania Jabbar, Gabriele Wallner, Peter Steiber : A review on ¹²⁹I analysis in air, *Journal of Environmental Radioactivity*, **126**, 45-54 (2013)

Ⅱ 学 会 发 表 等 要 旨

青森県東通原子力発電所周辺地域における⁷Be、²¹⁰Pbの 大気浮遊じん中濃度及び降下量の季節変動

檜山宝孝 安積 潔 吹越恵里子*¹ 木村芳伸*² 神 俊雄

保健物理 55 巻 4 号 (2020)

東通原子力発電所周辺地域のモニタリングステーション及びモニタリングポストにおいて、毎月、大気浮遊じん及び降下物の採取を行い、同発電所からの影響を把握するとともに、当該地域における空間放射線及び放射性核種の水準を把握するため、それらの⁷Be、²¹⁰Pb及び全 α 、全 β 放射能測定を行っている。

大気浮遊じん中⁷Be濃度と²¹⁰Pb濃度は、類似した季節変動を示し、冬～春頃と秋頃に増加、夏頃に低下する二山型の季節変動であった。また、大気浮遊じん中の全 α 、全 β 放射能濃度の月間平均値と²¹⁰Pb濃度の近似直線の決定係数 R^2 がそれぞれ高いことから、大気浮遊じん中の全 α 及び全 β 放射能濃度に寄与する核種の大部分が²²²Rnの壊変生成物であることが示唆された。

⁷Be降下量と²¹⁰Pb降下量の近似直線の決定係数 R^2 は高く、また、⁷Be及び²¹⁰Pbの全沈着速度は夏頃と冬頃に高い季節変動を示していた。さらに、⁷Be及び²¹⁰Pbの全沈着速度と月間降水量の近似直線の決定係数 R^2 は⁷Beで高く、²¹⁰Pbで低いことから、⁷Beは大気中から地表面への沈着過程において、²¹⁰Pbと比較して、湿性沈着がより支配的である可能性が示唆された。

*1：現青森県健康福祉部十和田食肉衛生検査所

*2：現青森県危機管理局原子力安全対策課

青森県における大気中ヨウ素-131 調査

和田浩司

令和2年度環境放射能水準調査及び放射線監視結果収集に係る技術検討会、
書面開催、2021.3.8-3.12

青森県では、原子燃料サイクル施設及び東通原子力発電所に係る環境放射線モニタリングにおいて、大気中ヨウ素-131 調査を実施している。このうち、原子燃料サイクル施設に係る調査では、採取した活性炭吸着物を測定容器である U-8 容器に充填しゲルマニウム半導体検出器による測定試料とするが、この試料調製の過程において活性炭が封入されたカートリッジを開封しなければならず、実験室環境や他の試料の汚染のリスクが伴う。

このたび、原子力規制委員会編「緊急時におけるγ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」(平成31年3月改訂)に、汚染を防止するためにカートリッジをそのまま測定することが望ましいとする記載が追加されたことを踏まえ、これに準拠した測定を行い、従前の U-8 容器による測定結果との比較を行った。カートリッジ試料の効率校正には活性炭カートリッジ型ヨウ素-131 模擬線源 (MI472) を用い、試料の測定時間は U-8 容器の場合と同様に 80,000 秒とした。

平成31年4月から令和2年3月の期間に採取された試料を測定した結果、活性炭カートリッジを直接測定した場合の検出限界は $0.049 \sim 0.11 \text{ mBq/m}^3$ ($n=132$) であり、活性炭カートリッジとヨウ素-131 模擬線源の材質の違いがピーク効率に及ぼす影響を考慮する必要があるものの、U-8 容器による測定の場合の検出限界 $0.060 \sim 0.13 \text{ mBq/m}^3$ ($n=127$) と同程度であった。なお、ヨウ素-131 は当該期間のすべての試料において不検出であった。

令和3年3月8日～12日
 令和2年度 環境放射能水準調査及び
 放射線監視結果収集に係る技術検討会

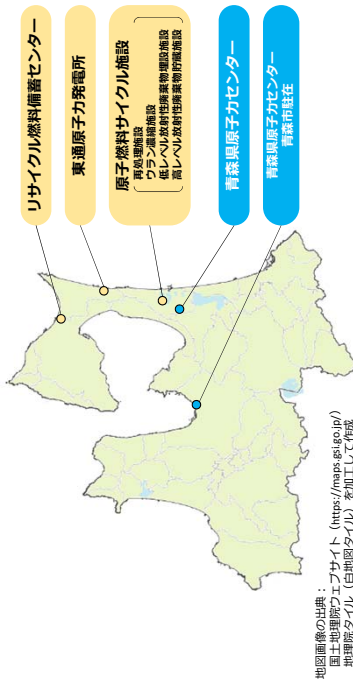
青森県における 大気中ヨウ素-131調査

青森県原子力センター
 分析課 和田 浩司

1

青森県における環境放射線等モニタリング

青森県では、事業形態が異なる複数の原子力施設について
 モニタリングを実施している。



2

ヨウ素-131の放出形態

東通原子力発電所及び原子燃料サイクル施設（再処理施設）
 に係るモニタリングにおいてヨウ素-131調査を実施しているが、
 それぞれの施設からの放出形態は異なる。

【原子力発電所】

燃料集合体内部に核分裂生成物として存在するが、平常
 運転時にはほとんど放出されない。事故等で燃料が損傷す
 ると大量に放出される恐れがある。

【再処理施設】

使用済燃料は冷却期間を経て搬入されるため発電時に生
 成したものは減衰しているが、廃液中のウラン元素の自発
 核分裂等により生成し、平常運転時においても放出がある。

3

対象施設の特性を踏まえた測定方法

目的に応じて2種類の測定方法を採用している。

対象施設	東通原子力発電所	原子燃料サイクル施設
測定装置	ヨウ素モニタ ($2''\phi \times 2'' \text{NaI(Tl)}$ シンチレーション検出器)	ゲルマニウム半導体検出器
測定時間	捕集終了後1時間測定	80,000秒
定量下限値*	20 mBq/m ³	0.2 mBq/m ³

局舎において自動採取・測定。カートリッジを手動で交換し持ち帰る。
 平常運転時においても放出があるため、
 迅速にデータを収集。
 →予期しない放出の早期検出
 →概ばく線量の推定及び評価



* 測定条件や精度を一定の水準に保つため、試料・核種毎に定量下限値を定めている。

4

従前の分析方法

ゲルマニウム半導体検出器を用いて測定するに当たり、カートリッジを開封し、中身の活性炭をU-8容器に移し替えて測定試料としていた。（～R元年度第2四半期）



- × 開封することによる汚染のリスク
- × 調製に時間がかかる（5地点分×30分を毎週）

5

緊急時の分析手法

平成31年3月の改訂により、放射能測定法シリーズNo.24にカートリッジの直接測定に関する記載が追加された。

4.3.3 活性炭カートリッジの前処理[※]

緊急時には、捕集材からの汚染を防止するため、活性炭カートリッジから捕集材を取り出さず、そのまま測定[※]することが望ましい。ただし、活性炭カートリッジの形状に対応する標準線源がない場合、次の方法で捕集材を取り出し、測定試料とする。

(1) 小型容器を用いるとき

- ① 小型容器に、試料を調製する番号等のデータを記入又は添付した後、小型容器の風筒重量をはかり記録する。
- ② 活性炭カートリッジ内の捕集材を取り出して小型容器に移す。（写真 4.9）この時、静電気の影響で捕集材が飛散し余りやすいよう十分注意する。（写真 4.10）
- ③ 小型容器に基として、試料の番号をばらばら記録する。（写真 4.10）

（放射能測定法シリーズNo.24「緊急時におけるγ線スペクトロメリーのための試料前処理方法」より）

汚染防止対策や迅速性が求められる緊急時の前処理方法を取り入れることはできないか？

6

ピーク効率校正について

カートリッジの状態のまま測定するためには、カートリッジの形状に対応した効率校正が必要。

また、測定対象のガンマ線エネルギーに対応した線源を用いることにも留意。



参考：U-8容器試料及び同形状の標準線源（9核種の混合により広いエネルギー範囲に対応）

7

ヨウ素-131模擬線源（活性炭カートリッジ型）

ヨウ素モニタの校正に使用している活性炭カートリッジ型の線源を用いて校正を実施した。

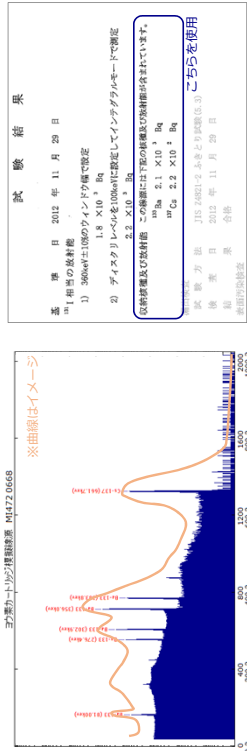
半減期が約8日と短いヨウ素-131の代わりに、半減期が比較的長いBa-133及びCs-137を用いてヨウ素-131のガンマ線スペクトルを模擬している線源。
NaI(Tl)シンチレーション検出器の校正に用いられる。



8

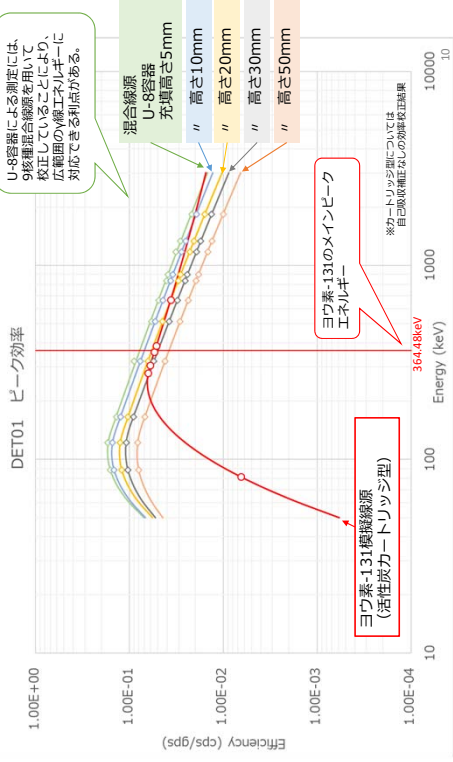
ヨウ素-131模擬線源（活性炭カートリッジ型）

線源には、NaI(Tl)シンチレーション検出器により測定した場合のヨウ素-131等量の放射能も示されているが、これによらず、Ba-133とCs-137のピーク及び放射能を用いた。



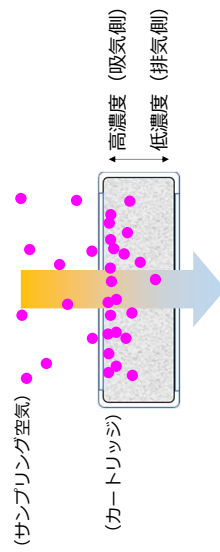
ゲルマニウム半導体検出器で測定したγ線スペクトル（青色）とNaI(Tl)シンチレーション検出器によるγ線スペクトルのイメージ（緑色）

Ge半導体検出器のピーク効率の例



ヨウ素の高さ方向の分布

測定に当たっては、活性炭カートリッジ内に吸着したヨウ素の高さ方向の分布が均一ではないことを考慮する必要がある。



ヨウ素を含む大気試料がカートリッジを通過する際、吸気側の捕集材から吸着し、吸気側のヨウ素濃度が高くなると考えられる。

高さ方向の不均一の影響の検討事例

小嵐らによると、ヨウ素-129を含む空気では、サンプリング空気吸気側が排気側よりも1.57~1.71倍高い測定結果が得られたが、吸気側と排気側の測定値を平均した値は均質化前後で良く一致。



【参考文献】
小嵐 淳、三上 智、宮内 亨、小沢 友康、横田 友和、中田 陽、秋山 聖光、百瀬 琢磨：排気中放射性ヨウ素のモニタリング手法の検証（再評価）と高度化への提言、JAEA-Technology 2010-039 (2010)

高さ方向の不均一の影響の検討事例

小嵐らによると、ヨウ素-129を含む空気では、サンプリング空気吸引側が排気側よりも1.57~1.71倍高い測定結果が得られたが、吸引側と排気側の測定値を平均した値は均質化前後で良く一致。



【参考文献】

小嵐 淳、三上 智、宮内 亨、小沢 友康、横田 友和、中田 陽、秋山 聖光、百瀬 琢磨；排気中放射性ヨウ素のモニタリング手法の検証（再評価）と高度化への提言、JAEA-Technology 2010-039 (2010)

13

当センターでの運用

前述の検討事例を参考に、カートリッジの吸引側を検出器に向けて測定している。（R元年度第3四半期～）



測定結果は、内部の活性炭を混合して均質化した場合よりも過大に算出されるが、ヨウ素-131の検出という観点では有効。

14

従前の方法との測定結果の比較

検出限界はU-8容器で測定した場合と同程度であった。

測定容器	U-8容器	活性炭カートリッジ
検出限界 mBq/m ³	0.060~0.13 (n=127 H31.4月~R.元9月採取)	0.049~0.11 (n=132 R元.9月~R2.3月採取)

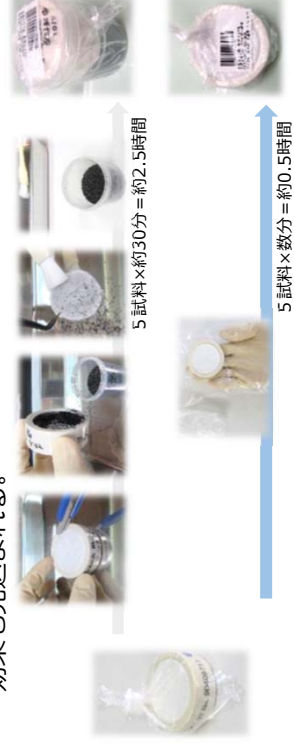
ヨウ素-131が検出された検体はなく、検出された場合の取扱についてはさらなる検討が必要。（裏返して再測定し平均するなど）

なお、六ヶ所再処理工場では平成18年度から実施されているアクティブ試験において予定されていた使用済燃料のせん断・溶解処理が終了しており、現在はヨウ素-131の放出量は減少している。

15

カートリッジ直接測定のリミット

- ・毎週の作業時間が約2.5時間から約0.5時間に短縮された。
- ・汚染リスクの低減はもとより、工程が単純化されたため誤操作や分析者間の違いが発生しづらい等の副次的な効果も見込まれる。



16

まとめ

- ・青森県では原子燃料サイクル施設（再処理施設）を対象としたヨウ素-131調査において、令和元年度第3四半期から活性炭カートリッジをそのままゲルマニウム半導体検出器により測定している。
- ・カートリッジの中の捕集材をU-8容器に移し替えて測定していた期間の結果と比較したところ、検出限界は同程度であった。
- ・カートリッジをそのまま測定することにより、作業時間が短縮されるなどのメリットがあった。
- ・現在はヨウ素-131が検出されない状況であり、検出された場合の取扱いについてはさらなる検討が必要。

17

青森県の環境放射線等モニタリングについて詳しくは青森県庁のWebサイトにてご覧いただけます。

モニタリング計画や調査結果など

(ホーム>生活・環境>原子力安全対策>環境放射線等モニタリング)

<http://www.pref.aomori.lg.jp/nature/kankyo/monitarinngu.html>

青森県の原子力安全対策

(ホーム>生活・環境>原子力安全対策>青森県の原子力安全対策)

<http://www.pref.aomori.lg.jp/nature/kankyo/genshiryoku.html>

18

Ⅲ 令和 2 年度調査研究事業報告

青森県における大気中トリチウムの化学形別濃度調査

檜山宝孝 原 和希 玉熊義久*1 神 俊雄

1. はじめに

トリチウム (T) は、大気中では水蒸気状 (HTO)、水素ガス状 (HT) 及び有機トリチウム状 (CH_3T 等) の3種の化学形で存在することが知られている。また、過去の大気圏内核実験により天然存在量の200倍以上が環境中に放出され、原子力施設に関しては、特に再処理施設からの主要な放出核種となっている¹⁾。

再処理施設から大気中へ放出されるトリチウムの化学形は、東海再処理施設主排気筒においては全トリチウムのうち約74%がHTOであったとの報告²⁾があるが、六ヶ所再処理工場については明確にはなっていない。また、環境放射線モニタリングでは水蒸気状 (HTO) トリチウムのみを線量評価しているため、六ヶ所再処理工場の周辺環境における大気中トリチウムの化学形別濃度を調査し、その存在比を把握することは、今後、同工場から放出されるトリチウムによる住民等の線量をより現実的に評価するための重要な情報となる。

大気中トリチウムの化学形別採取方法としては、従来可燃性ガスをキャリヤとして使用する方法^{3,4)}が用いられている (以下「ガス添加法」という)。しかし、例えばモニタリングステーションのように、長期間採取状況を監視できない場所に対応するために、可燃性ガスの代わりにキャリヤとして無トリチウム水を添加する加湿カラムを用いる方法 (以下「加湿カラム法」という) が提案されている^{5)~7)}。

本調査では、平成16年度から加湿カラム法を用いた採取方法の検討を行っている。一方、公益財団法人環境科学技術研究所 (以下「環境研」という) では、環境研構内において、ガス添加法を用いて大気試料を採取・測定^{8)~20)}しており、平成26年度以降、県の測定装置を環境研構内に設置して試料の並行採取を断続的に実施し、結果の比較検討を行っている。

令和元年度は、HT捕集カラムから捕集水を焼出す際に、捕集水が主に吸着されていると考えられるカラム吸気側を焼出しガスの出口側とすることにより、回収が安定して行われ、焼出し後のカラムへのトリチウム残留が低減されることを確認したほか、使用後のHT捕集カラムに残留したトリチウムの除去方法の効果を確認した。

今年度は、環境研との並行採取を実施し、昨年度検討した採取・分析方法の妥当性を確認した。

2. 調査方法

2.1 採取装置

加湿カラム法による採取装置の概要を図1に示す。採取装置の終端に設置した真空ポンプ (DA-30D、ULVAC) で吸引し、大気を採取装置に導入する。入口側には、焼結金属製フィルターを設置し、大気の採取速度と総量はデジタル流量計で測定する。

HTOについては、予め電子除湿器 (出口露点1~3°C) により一部を捕集した後、モレキュラー

*1: 現三八地域県民局環境管理部

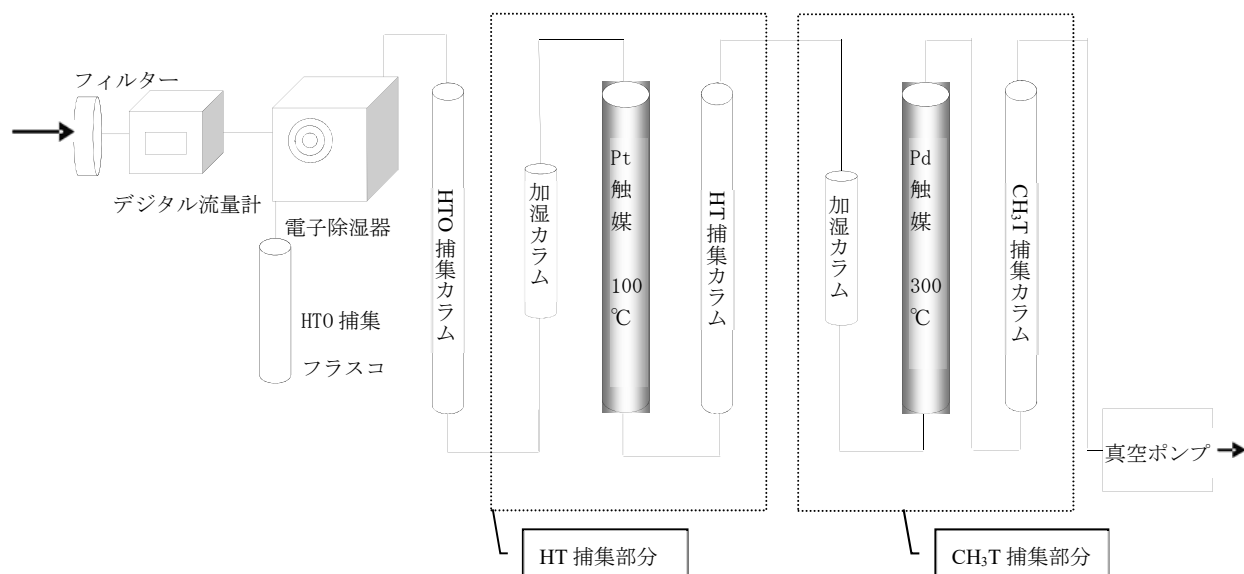


図1 加湿カラム法による採取装置の概要

シーブ 3A を充填した HTO 捕集カラムに捕集する。

HT については、100°C に加熱した Pt 触媒 (D2SPT6S40C、田中貴金属工業株式会社、Pt 担持量 6.0 g/L、25 mm φ × 40 mm) を 8 個使用して酸化し、モレキュラーシーブ 3A を充填した HT 捕集カラムに水として捕集する。また、大気中の H₂ 濃度が低いため、キャリアとして無トリチウム水蒸気を加湿カラムにより添加する。

CH₃T については、300°C に加熱した Pd 触媒 (DASH-220D、エヌ・イー ケムキャット株式会社、2-4 mm φ) 100 g により酸化し、モレキュラーシーブ 3A を充填した CH₃T 捕集カラムに水として捕集する。また、大気中の CH₄ 濃度が低いため、キャリアとして無トリチウム水蒸気を加湿カラムにより添加する。

無トリチウム水蒸気の供給は、アクリル管に図 2 に示す加湿バイアルを設置した加湿カラムにより行った。プラスチックバイアル内の無トリチウム水は、超高分子量ポリエチレン多孔質フィルム (サンマップ LC 0.5 mm 厚：日東電工株式会社) を通して徐々に蒸発する。



図2 加湿バイアル外観

2.2 試料採取

(1) 採取条件等

ア 採取条件

環境研が用いているガス添加法による採取装置と並行採取を行った。

- ・採取方法：加湿カラム法
- ・採取期間：約 1 ヶ月間
- ・採取流量：1.0～1.6 L/min^{※1}
- ・採取量：40～60 m³

イ 採取地点

環境研構内

ウ 採取時期

令和 2 年 4 月 (4/2～4/30) ^{※2}、5 月 (4/30～6/1)、6 月 (6/1～7/2)、7 月 (7/2～8/3)、8 月 (8/3～9/1)、9 月 (9/1～10/1)

※1 環境研の採取流量は 1.7 L/min

※2 4/11～4/12 の間、施設停電のため採取を一時中断した。

(2) 触媒カラムのコンディショニング

採取前に触媒カラムを加熱しながら 1 時間程度空気を採取流量で流し、触媒カラム内の水分を除去してから採取を開始した。

2.3 分析方法

(1) 並行採取によるガス添加法との測定値の比較

試料採取後のモレキュラーシーブカラム (HTO、HT 及び CH₃T 捕集カラムの総称) は窒素ガスを流しながら 400℃に加熱し、モレキュラーシーブから脱離した水蒸気を冷却管により冷却し、試料水として回収した。HTO については、電子除湿器による捕集水と HTO 捕集カラムによる捕集水を混合して試料水とした。なお、モレキュラーシーブカラムについて捕集水焼出しの際、捕集水が多く分布する各捕集カラム吸気側を出口側に配置し、焼出しを行った。

回収した試料水に過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムを添加し蒸留した後、試料水 10 mL または 50 mL に液体シンチレータ (Ultima Gold LLT、Perkin Elmer Japan) を同量混合し、測定試料とした。試料水が 10 mL に満たない場合は、無トリチウム水を加えて 10 mL とした。測定容器は、試料水の量に応じて容量 20 mL の低拡散ポリエチレンバイアル (6000477、Perkin Elmer Japan) 又は POLYVIALS145 (BIN-PT145、ZINSSER ANALYTIC) を用いた。測定は液体シンチレーション計数装置 (LSC-LB7 日立製作所) により行い、測定時間は、4,000 分 (50 分×20 回×4 サイクル) とした。

試料水中のトリチウム測定結果及び大気採取量をもとに HTO、HT 及び CH₃T の大気中濃度を算出した。

(2) HT 捕集カラムへのトリチウム残留の低減及びその確認

捕集後の HT 捕集カラムについて、窒素ガスを流しながら 400℃に加熱し、モレキュラーシーブから脱離した水蒸気を冷却管により冷却し、捕集水を試料① (回収水) として回収した。

また、カラムの放冷後、無トリチウム水 13 mL を加え、再び窒素ガスを流しながら 400℃に加熱して試料② (洗浄水) を回収した。

これらの試料に過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムを添加し蒸留した後、試料水 10 mL に液体シンチレータ (Ultima Gold LLT、Perkin Elmer Japan) を同量混合し、測定試料とした。試料水が 10 mL に満たない場合は、無トリチウム水を加えて 10 mL とした。測定容器は、容量 20 mL の低拡散ポリエチレンバイアル (6000477、Perkin Elmer Japan) を用いた。測定は液体シンチレーション計数装置 (LSC-LB7 日立製作所) により行い、測定時間は、4,000 分 (50 分×20 回×4 サイクル) とした。

3. 調査結果

3.1 並行採取によるガス添加法との比較

令和2年4～9月の期間、環境研構内において並行採取した試料の測定結果の比を図3に示す。今年度の測定結果の比については、HTOが環境研と同程度、HT及びCH₃Tは県の測定値が環境研より2倍程度高め傾向であった。いずれの化学形についても、直近で並行採取を行っている平成30年度4月～6月の結果とほぼ同様の傾向であったが、表1に示すとおり、平成30年度における環境研との測定結果の比と比べると、今年度のHT及びCH₃Tの比はやや高めであった。これについては、昨年度検討した焼き出し方法により、捕集カラムに残留していたトリチウム (HT捕集カラムにおいては約10%程度が残留) が回収されたためと考えられる。なお、5/21～6/1の間、焼結金属製フィルターの目詰まりにより、モレキュラーシーブカラムに室内空気が混入した可能性があることから、5月の測定値は除外した。

HTO、HT 及び CH₃T 濃度 (mBq/m³) のこれまでの並行採取における経時変化を図4～6に示す。令和元年は分析方法の検討のため、環境研との並行採取を行っていないが、HTO濃度については平成26年度から今年度を含め環境研と測定値はよく一致している。一方、HT及びCH₃T濃度については採取装置の改良及び分析方法の改善により、年々環境研との差は縮小傾向であったが、前述のとおり、今年度はその差がやや大きくなった。

表1 平成30年度及び令和2年度の環境研との測定結果の比

採取期間	青森県測定値／環境研測定値※		
	HTO	HT	CH ₃ T
H30.4～6	1.19 ± 0.19	1.49 ± 0.14	1.53 ± 0.05
R2.4～9	1.06 ± 0.20	1.97 ± 0.20	1.99 ± 0.24

※ 平均値±標準偏差を示す。

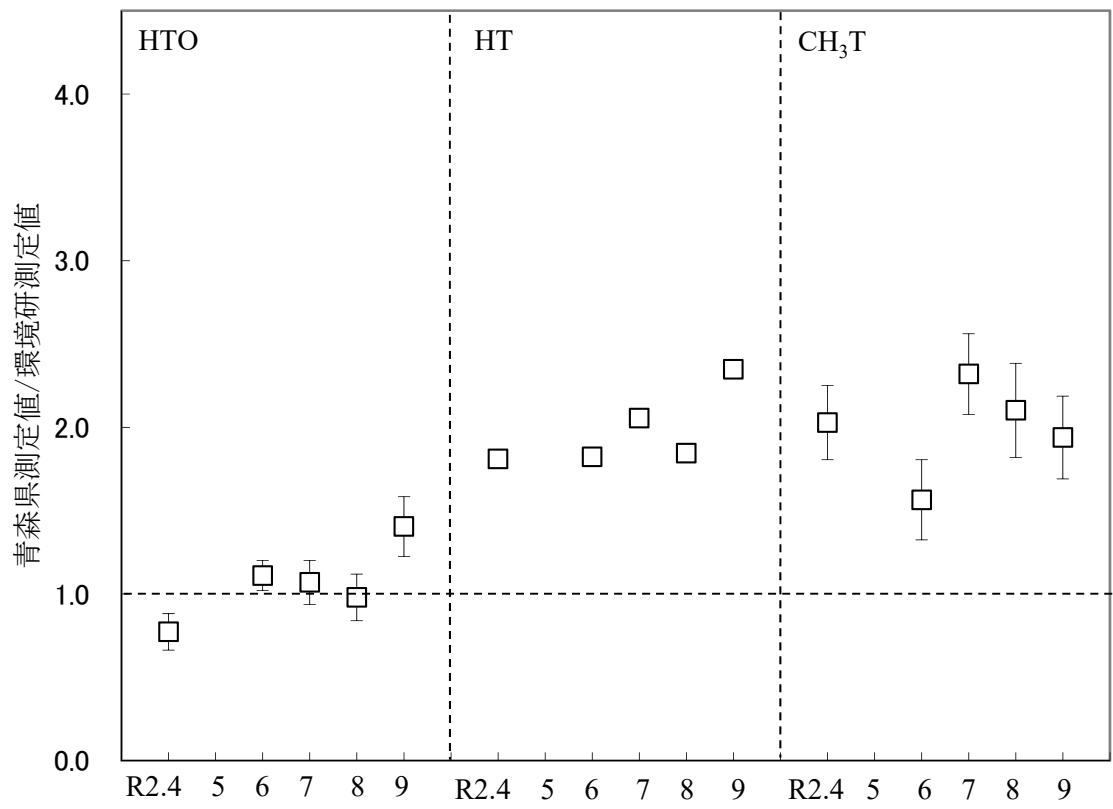


図3 並行採取による測定結果の比（県/環境研 県：加湿カラム法、環境研：ガス添加法）

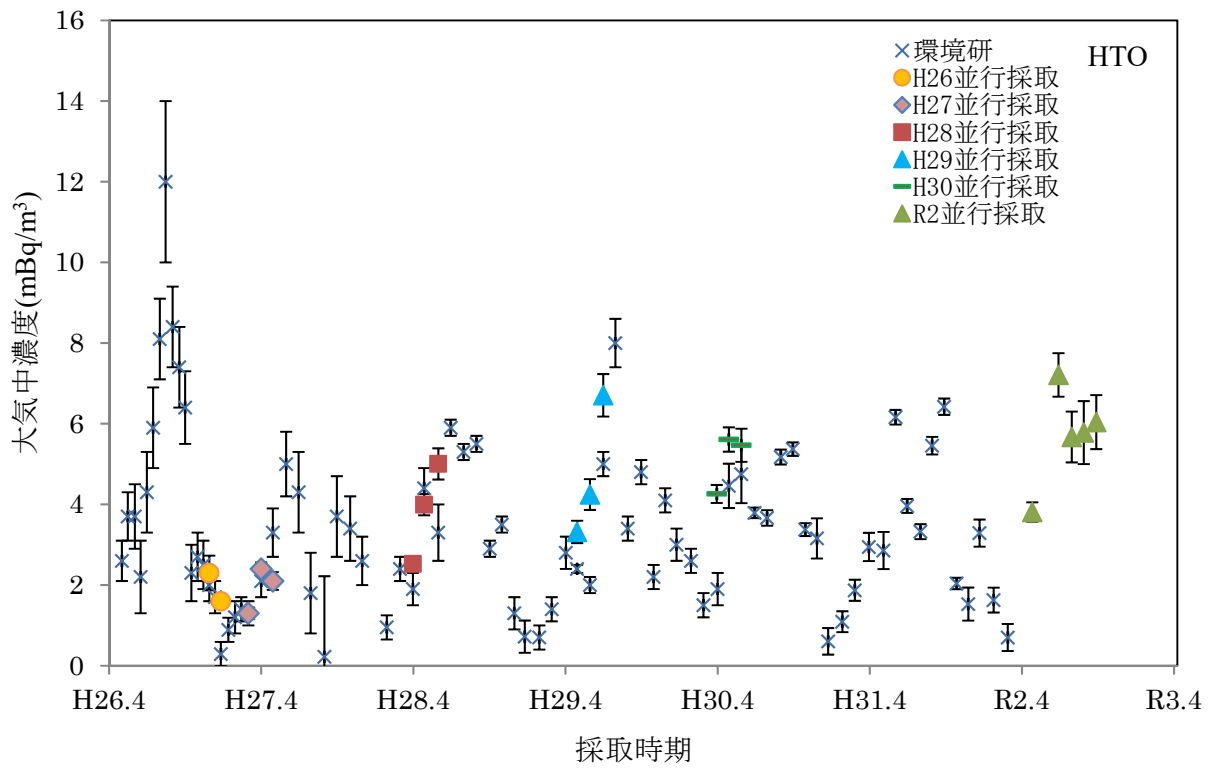


図4 並行採取における HTO 濃度の経時変化

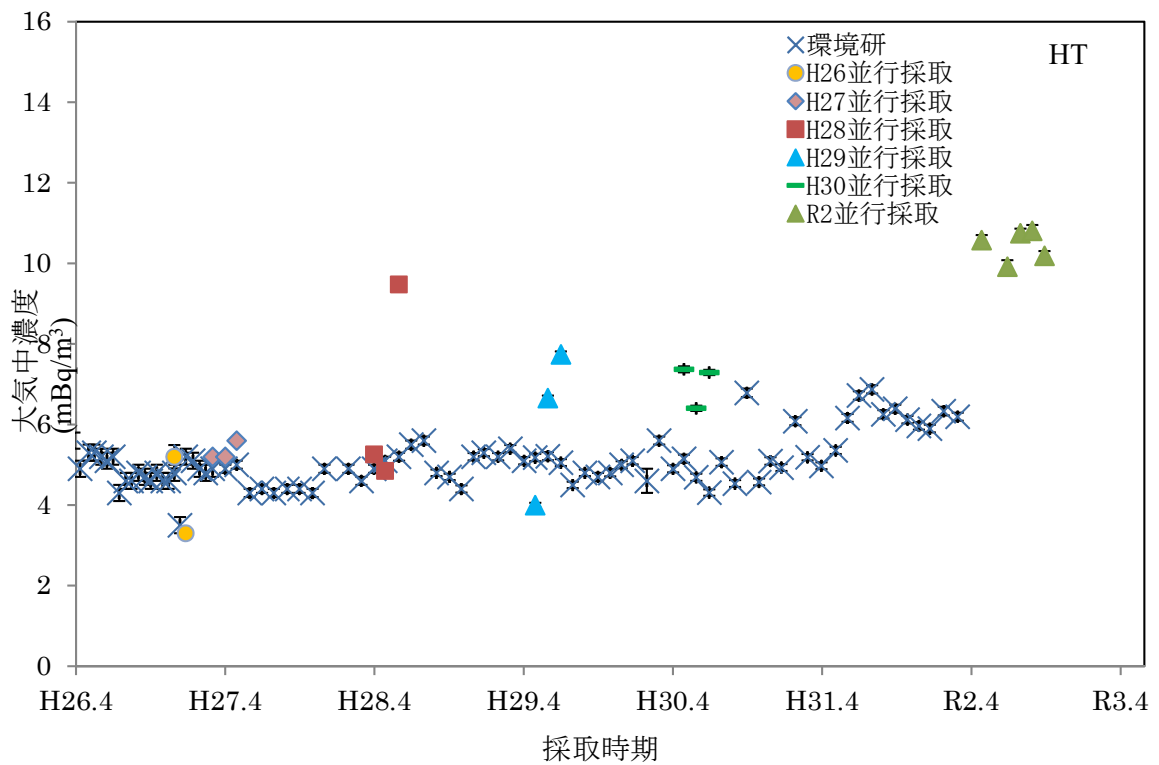


図5 HT濃度の経時変化（県：加湿カラム法 環境研：ガス添加法）

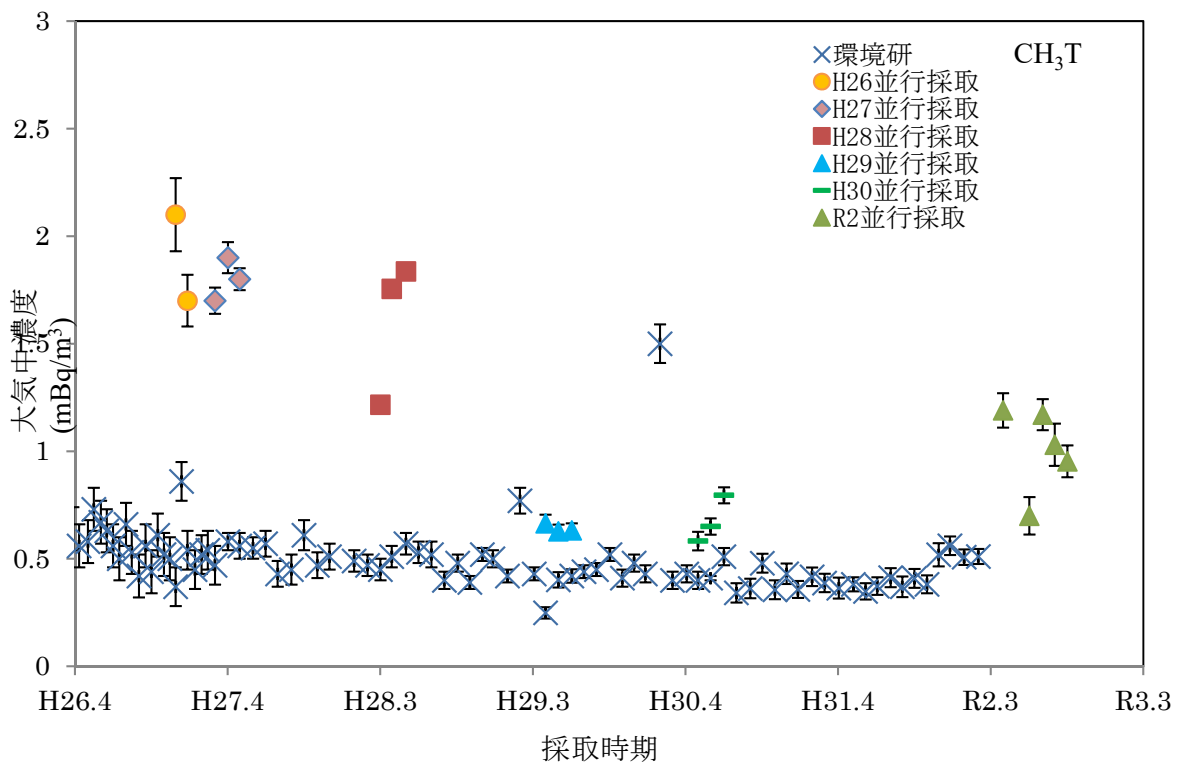


図6 CH₃T濃度の経時変化（県：加湿カラム法 環境研：ガス添加法）

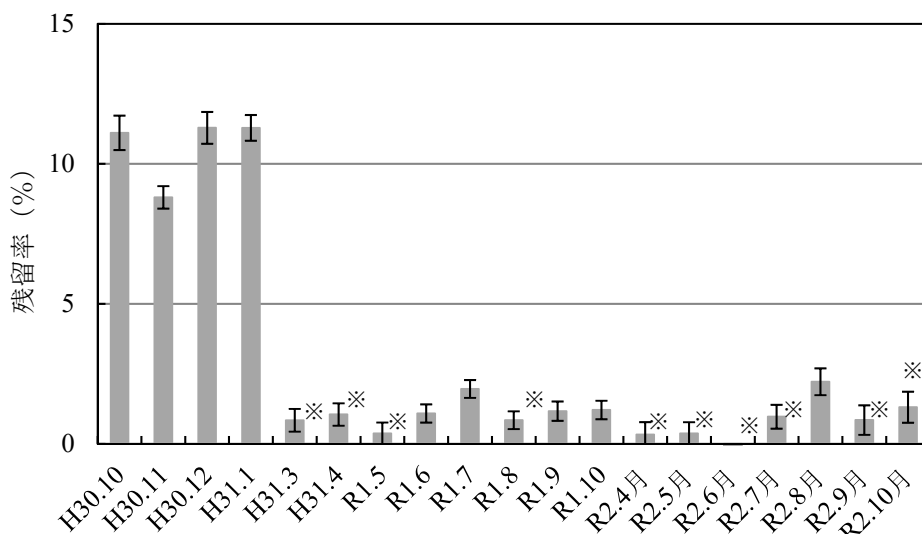
3.2 HT 捕集カラムへのトリチウム残留の確認

HT 捕集カラムへの残留量及び残留割合を表 2 及び図 7 に示す。平成 31 年 3 月以降、捕集水焼出しの際、捕集水が多く分布する HT 捕集カラム吸気側を出口側に配置して焼出しを行ったところ、捕集カラムへのトリチウム残留が大幅に低減しており、今年度の並行採取においても、最大でも 2% 程度であることを確認している。

表 2 HT 捕集カラムへのトリチウム残留割合

採取年月	回収水 (試料①) 中 トリチウム (Bq) (A)	洗浄水 (試料②) 中 トリチウム (Bq)* (B)	残留割合 (%) * (B/A×100)	捕集時の 吸気側の 位置
H30.10	0.416 ± 0.004	0.046 ± 0.003	11.1 ± 0.6	入口側
H30.11	0.620 ± 0.005	0.055 ± 0.003	8.8 ± 0.4	入口側
H30.12	0.473 ± 0.004	0.053 ± 0.003	11.3 ± 0.5	入口側
H31.1	0.563 ± 0.004	0.064 ± 0.003	11.3 ± 0.4	入口側
H31.3	0.549 ± 0.005	< 0.006	< 1.2	出口側
H31.4	0.561 ± 0.005	< 0.006	< 1.2	出口側
R1.5	0.572 ± 0.005	< 0.006	< 1.1	出口側
R1.6	0.672 ± 0.006	0.007 ± 0.002	1.0 ± 0.3	出口側
R1.7	0.713 ± 0.005	0.014 ± 0.002	1.9 ± 0.3	出口側
R1.8	0.687 ± 0.006	< 0.006	< 0.9	出口側
R1.9	0.633 ± 0.006	0.007 ± 0.002	1.1 ± 0.3	出口側
R1.10	0.673 ± 0.006	0.008 ± 0.002	1.2 ± 0.3	出口側
R2.4	0.516 ± 0.006	< 0.006	< 1.2	出口側
R2.5	0.627 ± 0.006	< 0.006	< 1.2	出口側
R2.6	0.587 ± 0.009	< 0.006	< 1.2	出口側
R2.7	0.499 ± 0.005	< 0.006	< 1.2	出口側
R2.8	0.444 ± 0.005	0.009 ± 0.002	2.2 ± 0.4	出口側
R2.9	0.424 ± 0.004	< 0.006	< 1.5	出口側
R2.10	0.393 ± 0.004	< 0.006	< 1.6	出口側

※ 「< (標準偏差の 3 倍)」は不検出を示す。



※不検出

図 7 HT 捕集カラムへのトリチウム残留割合

4. まとめ

- 1) 昨年度検討した焼出し方法により環境研との並行採取を実施したところ、HTO については同程度、HT 及び CH₃T については県の測定値が 2 倍程度高い傾向であった。
- 2) 一方で、HT 捕集カラムへのトリチウム残留については、昨年度検討した焼出し方法により大幅に低減しており、最大でも 2 %程度で HT 捕集カラムにほとんど残留していなかった。
今後も環境研との測定値の差の原因究明を行うとともに、試料採取法の改善や採取装置の改良を行っていく予定である。

文 献

- 1) 百島則幸: 環境トリチウムの現状と未来と環境挙動モデル, *Isotope News*, 7月号, 2-6 (2004)
- 2) J.Koarashi, S.Mikami, K.Akiyama, T.Asano : Determination of chemical forms of ³H released to the atmosphere from the Tokai Reprocessing Plant, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **262**,569-572(2004)
- 3) Noriyuki Momoshima, Masahide Takamura, Yusaku Nagano, Takahiro Toyoshima, Tomio Okai, Tatsuhiko Uda : Development of sampling apparatus for atmospheric tritium, *Proceedings of the International Symposium on Radioecology and Environmental Dosimetry*, 416-420(2003)
- 4) Naofumi Akata, Hideki Kakiuchi, Nagayoshi Shima, Takashi Iyogi, Noriyuki Momoshima, Shun'ichi Hisamatsu : Tritium concentrations in the atmospheric environment at Rokkasho, Japan before the final testing of the spent nuclear fuel reprocessing plant, *Journal of Environmental Radioactivity*, **102**,837-842(2011)
- 5) 柿内秀樹、五代儀貴、久松俊一、一戸孝暎: 核燃料再処理施設稼働前の六ヶ所村における大気中 ³H 濃度、日本原子力学会 2006 秋の大会予稿集, 299(2006)
- 6) 柿内秀樹、赤田尚史、久松俊一、一戸孝暎、菅野邦昭、佐々木利拓: 安全性の高い大気中トリチウム化学形態別採取システムの開発, 日本原子力学会 2007 年秋の大会予稿集, 323(2007)
- 7) Masahiro Tanaka, Hiromi Kato, Yukie Yamamoto, Chie Iwata : Development of an active tritium sampler for discriminating chemical forms without the use of combustion gases in a fusion test facility, *Applied Radiation and Isotopes*, **125**, 53-59(2017)
- 8) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 18 年度放出放射能環境分布調査報告書, 164(平成 19 年)
- 9) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 19 年度放出放射能環境分布調査報告書, 105(平成 20 年)
- 10) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 20 年度放出放射能環境分布調査報告書, 309(平成 21 年)
- 11) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 21 年度放出放射能環境分布調査報告書, 345(平成 22 年)
- 12) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 22 年度排出放射能環境分布調査報告書, 218(平成 23 年)
- 13) 財団法人環境科学技術研究所: 平成 23 年度排出放射能環境移行調査報告書, 193(平成 24 年)
- 14) 公益財団法人環境科学技術研究所: 平成 24 年度排出放射能環境移行調査報告書, 275(平成 25 年)
- 15) 公益財団法人環境科学技術研究所: 平成 25 年度排出放射能環境移行調査報告書, 249(平成 26 年)
- 16) 公益財団法人環境科学技術研究所: 平成 26 年度排出放射能環境移行調査報告書, 301(平成 27 年)
- 17) 公益財団法人環境科学技術研究所: 平成 27 年度排出放射能環境移行調査報告書, 342 (平成 28 年)
- 18) 公益財団法人環境科学技術研究所: 平成 28 年度排出放射能環境動態調査報告書, 109(平成 29 年)

- 19) 公益財団法人環境科学技術研究所：平成 29 年度排出放射能環境動態調査報告書，127(平成 30 年)
- 20) 公益財団法人環境科学技術研究所：平成 30 年度排出放射能環境動態調査報告書，160(平成 31 年)

環境試料中のトリチウム、炭素-14 及びヨウ素-129・131 調査 (令和2年度実施内容)

奈良和久 和田浩司 神 俊雄
幸 進*¹ 沼山 聡*¹ 佐々木耕一*¹

1. はじめに

日本原燃株式会社の六ヶ所再処理工場からは、その運転に伴い、Kr-85、トリチウム(H-3)、C-14 及び I-129 などの放射性気体廃棄物及び放射性液体廃棄物が放出される。同工場における使用済燃料を用いたアクティブ試験の実施に際し、青森県及び日本原燃株式会社は、「六ヶ所再処理工場の操業と線量評価について(平成18年2月7日 青森県)」において、測定結果に基づく線量の推定・評価方法について基本的な考え方を示し、モニタリングにおける線量評価の妥当性を裏付けるとともに必要に応じて改善に資するため、共同で調査研究を実施することとした。この一環として、平成19年度から、調査研究として環境試料中のトリチウム、C-14 及び I-129 について調査を開始している。

平成20年度からは I-129 と同様に施設から放出される核種として I-131 を追加した。

有機結合型トリチウム(OBT)について、調査開始当初は組織自由水トリチウム(TFWT)と容易に交換する形態のOBT(交換型OBT)を含む全OBTを対象としていたが、平成21年度から、より詳細な線量評価手法の検討のため、試験的に魚類について非交換型OBTを追加実施し、平成26年度からはOBTをすべて非交換型OBTとして調査を行っている。また、平成27年度からは海藻のTFWT及びOBTを追加して実施している。

令和元年度の調査結果については、本所報の技術報告としてとりまとめた。

2. 令和2年度の調査計画と今後の進め方

令和2年度の調査計画を表1に示した。令和元年度と同じ内容である。これらの調査結果については令和3年度にとりまとめることとしている。

*1：日本原燃株式会社

表1 対象試料及び調査地点・核種（令和2年度）

試料	採取地点	頻度 (回/年)	対象核種				
			H-3		C-14	I-129・131	
			TFWT	非交換型			
牛乳 (原乳)	横浜町	4	○	○	○	—	
	二又		○	○	○	—	
	豊原		○	○	○	—	
	六原		○	○	○	—	
精米	平沼	1	—	○	○	—	
	千樽		—	○	○	—	
	野辺地町		—	○	○	—	
	二又		—	○	○	—	
	戸鎖		—	○	○	—	
	室ノ久保		—	○	○	—	
ハクサイ	倉内	1	○	○	○	○	
	千樽		○	○	○	○	
キャベツ	横浜町		○	○	○	○	
ダイコン	出戸		○	○	○	—	
バレイショ	尾駸		○	○	○	—	
ナガイモ	東北町		○	○	○	—	
	平沼		○	○	○	—	
魚類	六ヶ所村前面海域①		4	○	○	—	—
	六ヶ所村前面海域②			○	○	—	—
海藻類	六ヶ所村前面海域①		2	○	○	—	○

トリプル四重極型 ICP 質量分析装置を用いた 環境試料中のヨウ素-129 分析の検討

安積 潔 神 俊雄

1. はじめに

本県では、「原子燃料サイクル施設に係る環境放射線等モニタリング基本計画」に基づき、環境試料（表土）中 I-129 の分析測定を、文部科学省放射能測定法シリーズ「ヨウ素-129 分析法」¹⁾（以下「ヨウ素-129 分析法」という。）の放射化学分析法（ β 線測定）により実施している。他方、文部科学省放射能測定法シリーズ「環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法」²⁾（以下「迅速分析法」という。）では、前処理工程にアルカリ抽出及び固相抽出法を、測定に ICP 質量分析法を用いた分析法が採用されている。

迅速分析法に記載された検出限界値（分析目標レベル）はヨウ素-129 分析法に劣るが、供試量を増加させ、さらに同重体等によるスペクトル干渉を低減する機構を備えた ICP 質量分析装置を用いることにより、検出限界値を低減させることが可能である³⁾ことから、県は、平成 22 年度以降、ICP 質量分析装置を用いた環境試料（土、葉菜、海藻）中の I-129 分析法について検討してきた。

平成 25 年度以降は、葉菜中 I-129 を水酸化テトラメチルアンモニウム（以下「TMAH」という。）によりアルカリ抽出した後、固相抽出ディスクを用いて分離精製し測定する手法（以下「TMAH アルカリ抽出-分離精製法」という。）について検討してきた。本分析法については、昨年度までの検討により、アルカリ抽出工程ではほぼ 100 % のヨウ素を抽出できるが、一方で分離精製工程におけるヨウ素の回収率が 60～80 % 程度と低いこと、また、ヨウ素の化学形により回収率が異なると考えられることなどが明らかとなっている⁴⁾。

令和 2 年度は、本分析法について、分離精製工程におけるヨウ素回収率の向上に関して検討を行った。Dang 等は、水中 I-129 の分析においてイオン交換カラムによるヨウ素の分離精製を行っており、当該カラムでは有機態ヨウ素を十分に分離できないこと、また、有機態ヨウ素を無機態ヨウ素に分解するためにはペルオキシ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) による酸化が有効であることを示している⁵⁾。また、Yang 等は、土中 I-129 の分析において、ペルオキシ二硫酸カリウムにより有機態ヨウ素を無機態ヨウ素に分解した後に溶媒抽出法により分離精製を行っている⁶⁾。そこで、本県で検討している葉菜中 I-129 の分析においても、ヨウ素をアルカリ抽出した後に、ペルオキシ二硫酸カリウムにより有機態ヨウ素を分解する工程を追加することにより、分離精製工程におけるヨウ素回収率を向上できないか検討した。その結果、ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱を適切に行うことにより、分離精製工程におけるヨウ素回収率を 90 % 程度まで向上させることができた。

そのほか、前年度に整備したトリプル四重極型 ICP 質量分析装置について、I-129 の測定に最適な測定条件や、測定を妨害するスペクトル干渉に係る確認を行った。

2. 調査方法

2.1 TMAH アルカリ抽出-分離精製法による葉菜中ヨウ素の分析の検討

2.1.1 葉菜中ヨウ素の分析方法

昨年度まで検討してきた TMAH アルカリ抽出-分離精製法による葉菜中ヨウ素の分析については、前述したとおり、分離精製工程における葉菜由来のヨウ素の回収率が 60~80%程度と低いこと、また、ヨウ素の化学形により回収率が異なると考えられること等が明らかとなっている。今年度は、ヨウ素をアルカリ抽出した後に、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加し有機態ヨウ素を分解する工程を追加することにより、回収率を向上させることができないか検討した。なお、有機態ヨウ素を分解するための分析条件の検討に当たっては、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量及び添加後の加熱条件をかえ、回収率に及ぼす影響について確認した。分析法を以下に示す。

(1) アルカリ抽出

PFA 容器に Tomato Leaves (NIST SRM1573a、値付け値：ヨウ素 0.85 µg/g) 約 1 g 乾を秤取し、12.5%TMAH 10 mL を加え密栓した上で十分に攪拌し、80°Cに設定した恒温槽内で一晚(16 時間以上)加熱して試料中のヨウ素を抽出した。再度攪拌して容器壁面に付着した試料を洗い落としした後、再度 80°Cで 3 時間加熱した。

放冷後、純水(メルク社超純水製造装置 Milli-Q Advantage で製造、以下同)で 70 mL 程度に希釈して遠心分離し、上澄み液を PTFE 製メンブランフィルター(孔径 1.0 µm、47 mmφ、ADVANTEC)を用いて吸引ろ過した。残渣は純水で洗浄し、アルカリ抽出液にあわせた。

(2) ペルオキシ二硫酸カリウムによる有機態ヨウ素の分解

有機態ヨウ素を無機態ヨウ素に分解するため、アルカリ抽出液にペルオキシ二硫酸カリウム(窒素・りん測定用、FUJIFILM Wako)を 0.05~1.0 g 添加して 60°Cで 2~16 時間加熱した後、ガラスろ紙 GA-100(孔径 1.0 µm、47 mmφ、ADVANTEC)及び PTFE 製メンブランフィルター(孔径 1.0 µm、47 mmφ、ADVANTEC)を用いて吸引ろ過した。さらに、後述するように、溶液中にペルオキシ二硫酸カリウムが残存すると、(3)に示すヨウ素の還元が阻害される可能性が考えられたため、ろ過前に 80°Cで 4 時間の加熱を追加することによる、ペルオキシ二硫酸カリウムの分解についても検討した。

なお、ペルオキシ二硫酸カリウムは低温では比較的安定であるが、40°C以上に加熱するとラジカルを生成し有機物を分解することが知られている⁷⁾。

(3) 固相抽出ディスクを用いたヨウ素の分離精製

溶液中のヨウ素を I⁻に還元するため、アルカリ抽出液に還元剤として亜硫酸ナトリウム(特級、FUJIFILM Wako)を加え、固相抽出ディスクに通液しヨウ素を保持させ、1 M 硝酸溶液(超微量分析用、FUJIFILM Wako)でヨウ素を溶離した。

亜硫酸ナトリウムの添加量は、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合は 0.3 g としていたが、本実験では、ペルオキシ二硫酸カリウムが溶液中に残存した場合にもヨウ素の還元が阻害されないよう考慮し、表 1 のとおり、添加したペルオキシ二硫酸カリウムの物質量の約 1.3 倍を追加して添加した。

表 1 亜硫酸ナトリウムの添加量

ペルオキシ二硫酸カリウム	亜硫酸ナトリウム
0 g (= 0 mol)	0.30 g (= 0.0024 mol)
0.05 g (= 0.0002 mol)	0.33 g (= 0.0026 mol)
0.2 g (= 0.0007 mol)	0.42 g (= 0.0033 mol)
0.5 g (= 0.0018 mol)	0.60 g (= 0.0048 mol)
1.0 g (= 0.0037 mol)	0.90 g (= 0.0071 mol)

(4) 測定用試料の調製

固層抽出ディスクの溶離液に 25%TMAH を 7 mL 加えアルカリ性とした後、内標準元素としてロジウムを加え、純水で定容して測定溶液とした。

(5) 測定

ICP 質量分析装置 (アジレント・テクノロジー(株)製 Agilent 8900) を用い、内標準法により I-127 の定量を行った。

分析フローを図 1 に、測定条件を表 2 に示す。

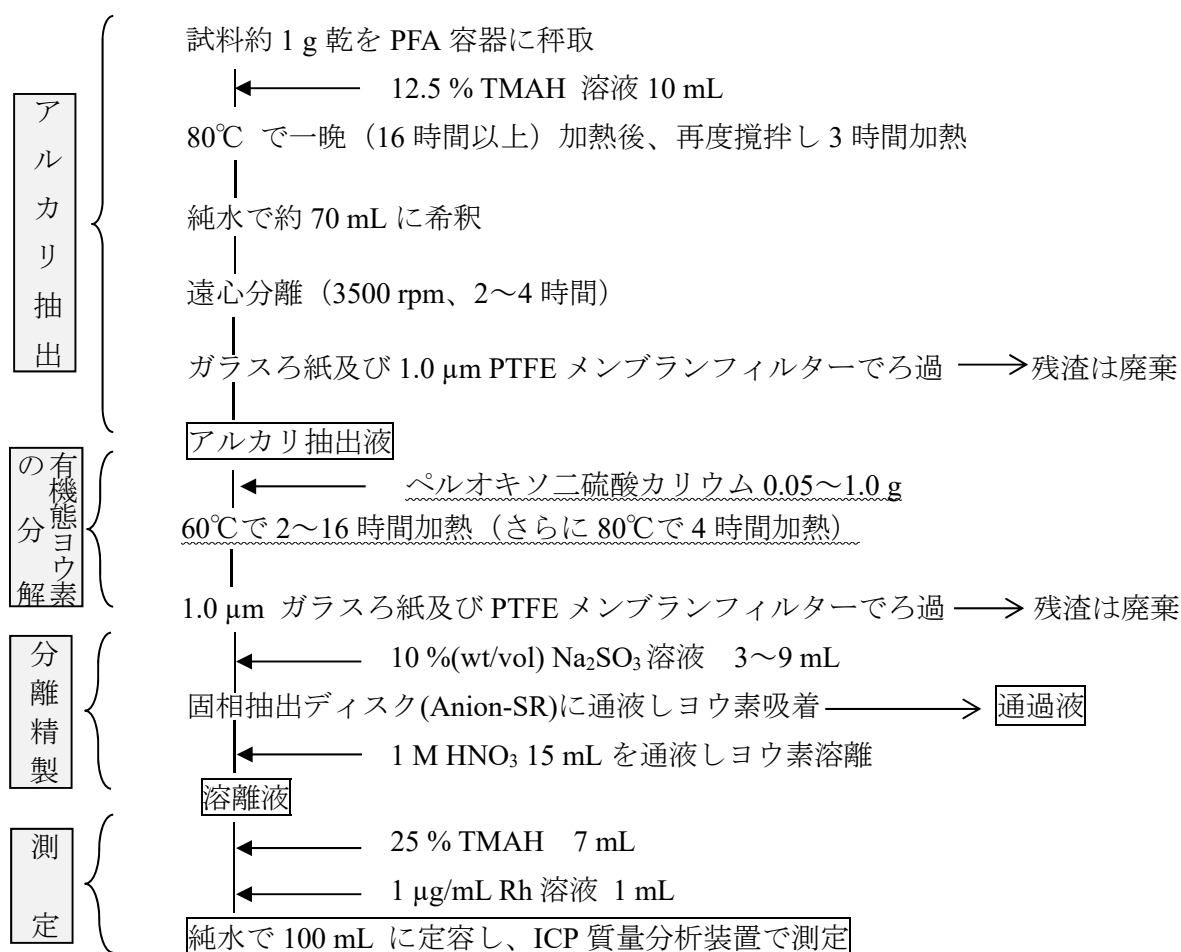


図 1 $K_2S_2O_8$ 添加及び $60^\circ C$ での加熱を追加した TMAH アルカリ抽出-分離精製法 分析フロー図

表 2 I-127 の測定条件

項 目	設 定 値	
	低マトリクスモード (溶離液、アルカリ抽出液)	高マトリクスモード (通過液)
RF 出力	1550 W	1600 W
プラズマガス流量	15 L/min	15 L/min
ネブライザーガス流量	1.08 L/min	0.69 L/min
補助ガス流量	0.9 L/min	0.9 L/min
コリジョンリアクションセルガス流量	なし	なし
スプレーチャンバー温度	2°C	2°C
サンプリング位置	8 mm	10 mm
軸方向加速	0 V	0 V
スキャンタイプ	シングル四重極	シングル四重極
積分時間	1 秒	1 秒
繰返し回数	10 回	10 回

2.1.2 過剰なペルオキシ二硫酸カリウムを還元又は分解するための条件の検討

有機態ヨウ素の分解工程において添加したペルオキシ二硫酸カリウムが溶液中に残存した場合、分離精製前に行うヨウ素の還元が阻害され、その結果、ヨウ素の回収率が低下する可能性が考えられたことから、残存するペルオキシ二硫酸カリウムの酸化力を失わせるための分析条件について、ヨウ素標準溶液を用いて検討した。

(1) 還元剤によるペルオキシ二硫酸カリウムの還元

溶液中に残存する過剰なペルオキシ二硫酸カリウムを、さらに大過剰の還元剤と反応させることにより酸化力を失わせることができるか検討した。

1.0×10^{-8} g/mL のヨウ素標準溶液（ヨウ化ナトリウム（FUJIFILM Wako）を 1% TMAH で希釈して調製）にペルオキシ二硫酸カリウムを 0.5 g (0.0018 mol) 添加し、60°C で 2 時間加熱した後、還元剤として亜硫酸ナトリウムを 0.3~1.8 g (0.0024~0.014 mol) 添加し、2.1.1(3)により分離精製を行い、固相抽出ディスクに捕集された I-127 の量を測定した。

(2) 加熱によるペルオキシ二硫酸カリウムの自己分解

ペルオキシ二硫酸カリウムは、約 60°C 以上では水との反応により自己分解することが知られている⁸⁾。そこで、溶液中に残存する過剰なペルオキシ二硫酸カリウムを分解するために適した加熱温度及び時間について、ヨウ素標準溶液を用いて検討した。

1.0×10^{-8} g/mL のヨウ素標準溶液にペルオキシ二硫酸カリウムを 0.5 g 添加し、60°C 又は 80°C で 2~16 時間加熱した後、2.1.1(3)により分離精製を行い、固相抽出ディスクに捕集された I-127 の量を測定した。

2.2 ICP 質量分析装置による I-129 の測定条件等の確認

2.2.1 リアクションガスの最適流量の確認

本研究で使用した ICP 質量分析装置は、2 つの四重極がコリジョンリアクションセルを挟んで搭載されているトリプル四重極型 ICP 質量分析装置である。本装置で I-129 を測定する場合、キャリアガスに含まれる Xe-129 による m/z129 に対するスペクトル干渉を低減するため、リアクションセルに酸素を導入する。この酸素について、I-129 に対する検出感度が最大となる最適流量の検討を行った。

ヨウ化ナトリウムを 1 %TMAH (精密分析用、FUJIFILM Wako) で希釈して I-127 濃度が 1.0×10^{-4} g/mL の溶液を調製し、酸素流量を変化させながら m/z127 及び m/z129 の計数率を測定した。

ヨウ素の 2 つの同位体 (I-127 及び I-129) の感度応答が等しいと仮定し、測定した I-127 の計数率から I-129 のバックグラウンド相当濃度 (以下「I-129BEC」) を(1)式により算出し、最も低い I-129BEC が得られる流量を最適な酸素流量とした。

$$I-129BEC[g/mL] = I-127 \text{ 濃度}[g/mL] \times \frac{m/z129 \text{ 計数率}[cps]}{m/z127 \text{ 計数率}[cps]} \times \frac{129}{127} \dots\dots\dots (1)$$

2.2.2 I-129 測定におけるスペクトル干渉の確認

ICP 質量分析装置による I-129 の測定において、Xe-129 の他に m/z129 に対するスペクトル干渉の原因となる可能性のある元素として、I-127 ($^{127}\text{I}^+\text{H}_2^+$)、Mo-97 ($^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$)、Cd-113 ($^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$)、In-113 ($^{113}\text{In}^{16}\text{O}^+$) が挙げられる。これらによる m/z129 へのスペクトル干渉について、標準溶液を用いて確認した。標準溶液は、ヨウ化ナトリウム溶液、モリブデン標準液 (FUJIFILM Wako)、カドミウム標準液 (ICP 分析用、FUJIFILM Wako) 又はインジウム標準液 (FUJIFILM Wako) にそれぞれ内標準元素としてロジウム (原子吸光分析用、FUJIFILM Wako) を加え、1 %TMAH で希釈し調製した。測定条件を表 3 に示す。

表 3 m/z129 に対するスペクトル干渉の確認における測定条件

項目	設定値
RF 出力	1550 W
プラズマガス流量	15 L/min
ネブライザーガス流量	1.08 L/min
補助ガス流量	0.9 L/min
コリジョンリアクションセルガス流量	O ₂ :1.05 mL/min
スプレーチャンバー温度	2°C
サンプリング位置	8 mm
軸方向加速	0 V
スキャンタイプ	MS/MS
積分時間	m/z129:10 秒、その他:1 秒
繰り返し回数	m/z129:10 回、その他:3 回

3. 調査結果

3.1 TMAH アルカリ抽出-分離精製法による葉菜中ヨウ素分析の検討

3.1.1 ペルオキシ二硫酸カリウムの添加が葉菜中ヨウ素の回収率に及ぼす影響

TMAH アルカリ抽出-分離精製法による葉菜中ヨウ素の分析において、ヨウ素のアルカリ抽出工程の後にペルオキシ二硫酸カリウムにより有機態ヨウ素を分解する工程を追加し、分離精製工程におけるヨウ素回収率に及ぼす影響について確認した。

図1に示す分析フローのうち、ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱温度を60℃とした場合の測定結果を表4に示す。また、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量及び添加後の加熱条件とヨウ素回収率の関係について、以下に示す。

(1) ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量とヨウ素回収率の関係

ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱条件を60℃16時間とした場合における、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量とヨウ素回収率の関係を図2に示す。ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合、固相抽出ディスクによるヨウ素の回収率は60~80%程度と低く、10~20%程度のヨウ素が通過液へ素通りしてしまうが、ペルオキシ二硫酸カリウムを0.2~0.5g添加し60℃で16時間加熱したところ、回収率は92~103%に向上し、素通りするヨウ素は3~7%に減少した。ペルオキシ二硫酸カリウムにより有機態ヨウ素が無機態ヨウ素に酸化・分解されたことによって、固相抽出ディスクで捕集できるようになったものと推測される。

一方、より多くのペルオキシ二硫酸カリウム(1.0g)を添加した場合のヨウ素回収率は40%であり、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合より回収率が低くなった。分離精製工程において固相抽出ディスクにヨウ素を捕集するためには、ヨウ素の化学形をIとする必要があり、そのため、分離精製前に還元剤である亜硫酸ナトリウムを添加しているが、溶液中に残存した過剰なペルオキシ二硫酸カリウムにより、ヨウ素の還元が阻害された可能性が考えられる。

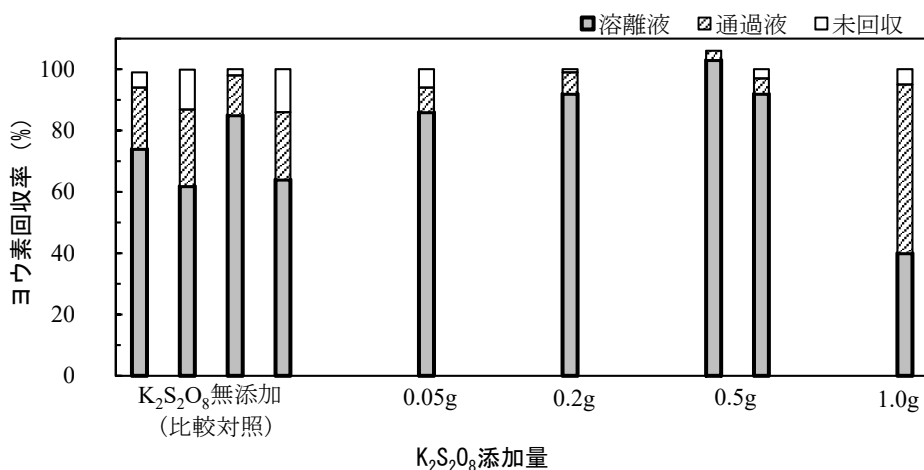


図2 K₂S₂O₈添加量と分離精製工程におけるヨウ素回収率の関係

※ 分離精製に供した溶液：Tomato leaves アルカリ抽出液

※ K₂S₂O₈添加量：0.05~1.0 g、K₂S₂O₈添加後の加熱条件：60℃16 h

(2) ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱時間とヨウ素回収率の関係

ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量を 0.5 g、添加後の加熱温度を 60℃とした場合における、ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱時間とヨウ素回収率の関係を図 3 に示す。ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱時間が 2 時間の場合、固相抽出ディスクによるヨウ素の回収率は 20～38 %であり、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合よりも回収率が低くなった。6 時間加熱した場合の回収率は 65、90 %であった。

ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の 60℃での加熱時間が短い (2～6 時間) 場合、溶液中により多くのペルオキシ二硫酸カリウムが残存し、分離精製前に行うヨウ素の還元が阻害された可能性が考えられる。

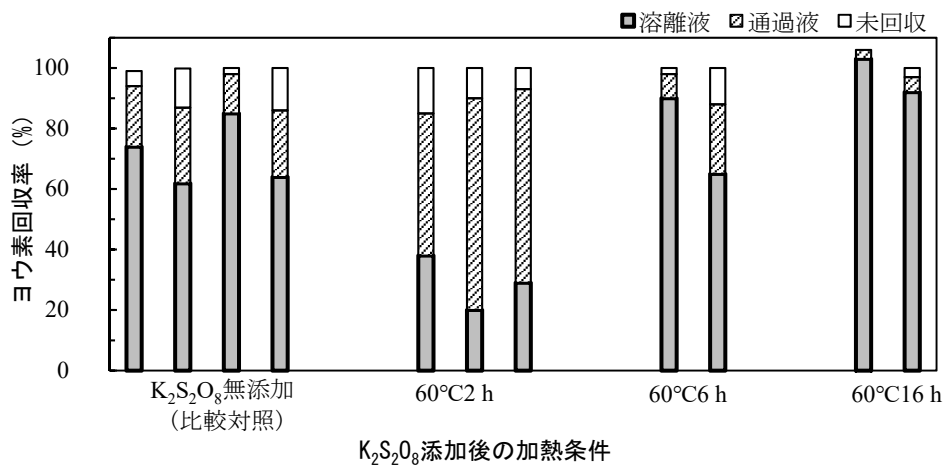


図 3 K₂S₂O₈ 添加後の加熱条件と分離精製工程におけるヨウ素回収率との関係

※ 分離精製に供した溶液：Tomato leaves アルカリ抽出液

※ K₂S₂O₈ 添加量：0.5 g、K₂S₂O₈ 添加後の加熱条件：60℃2～16 h

表4 Tomato Leaves アルカリ抽出液の分離精製工程における I-127 回収率
(K₂S₂O₈ 添加量及び加熱条件とヨウ素回収率の関係)

上段：I-127 量、下段：回収率※

K ₂ S ₂ O ₈ 添加量	K ₂ S ₂ O ₈ 添加後の 加熱条件	【分離精製前】	【分離精製後】	【分離精製後】	未回収※ (μg)
		アルカリ抽出液中 I-127 量(μg)	溶離液中 I-127 量(μg)	通過液中 I-127 量(μg)	
0.05 g	60°C16 h	0.78 ± 0.006 (100 %)	0.67 ± 0.02 (86 ± 3 %)	0.06 ± 0.0004 (8 ± 0.05 %)	0.05 ± 0.02 (6 ± 3 %)
		0.78 ± 0.006 (100 %)	0.72 ± 0.02 (92 ± 2 %)	0.06 ± 0.003 (7 ± 0.4 %)	0.005 ± 0.02 (1 ± 3 %)
0.5 g	60°C2 h	0.78 ± 0.01 (100 %)	0.30 ± 0.009 (38 ± 1 %)	0.37 ± 0.01 (47 ± 1 %)	0.12 ± 0.02 (15 ± 2 %)
		0.74 ± 0.006 (100 %)	0.15 ± 0.004 (20 ± 0.5 %)	0.51 ± 0.005 (70 ± 0.6 %)	0.07 ± 0.009 (10 ± 1 %)
		0.74 ± 0.006 (100 %)	0.22 ± 0.008 (29 ± 1 %)	0.47 ± 0.007 (64 ± 1 %)	0.05 ± 0.01 (7 ± 2 %)
	60°C6 h	0.78 ± 0.01 (100 %)	0.70 ± 0.02 (90 ± 3 %)	0.07 ± 0.002 (8 ± 0.2 %)	0.01 ± 0.02 (2 ± 3 %)
		0.74 ± 0.006 (100 %)	0.48 ± 0.02 (65 ± 2 %)	0.17 ± 0.004 (23 ± 0.6 %)	0.09 ± 0.02 (12 ± 2 %)
		0.78 ± 0.02 (100 %)	0.80 ± 0.05 (103 ± 6 %)	0.02 ± 0.0003 (3 ± 0.04 %)	-0.05 ± 0.05 (-6 ± 7 %)
1.0 g	60°C16 h	0.78 ± 0.006 (100 %)	0.71 ± 0.01 (92 ± 2 %)	0.04 ± 0.0005 (5 ± 0.1 %)	0.03 ± 0.02 (3 ± 2 %)
		0.78 ± 0.006 (100 %)	0.32 ± 0.01 (40 ± 2 %)	0.43 ± 0.009 (55 ± 1 %)	0.04 ± 0.02 (5 ± 2 %)
無添加 (比較対照)	—	0.77 ± 0.005 (100 %)	0.57 ± 0.002 (74 ± 0.3 %)	0.16 ± 0.0003 (20 ± 0.04 %)	0.04 ± 0.005 (5 ± 0.7 %)
		0.82 ± 0.003 (100 %)	0.51 ± 0.004 (62 ± 0.5 %)	0.20 ± 0.005 (25 ± 0.6 %)	0.11 ± 0.007 (13 ± 0.9 %)
		0.78 ± 0.02 (100 %)	0.66 ± 0.01 (85 ± 1 %)	0.10 ± 0.004 (13 ± 0.5 %)	0.01 ± 0.02 (2 ± 3 %)
		0.75 ± 0.02 (100 %)	0.48 ± 0.02 (64 ± 2 %)	0.16 ± 0.004 (22 ± 0.5 %)	0.10 ± 0.02 (14 ± 3 %)
		0.78 ± 0.02 (100 %)	0.66 ± 0.01 (85 ± 1 %)	0.10 ± 0.004 (13 ± 0.5 %)	0.01 ± 0.02 (2 ± 3 %)

※ 回収率：アルカリ抽出液（分離精製前）の I-127 量との比

※ 未回収 = アルカリ抽出液中 I-127 量 - 溶離液中 I-127 量 - 通過液中 I-127 量

※ 誤差は、繰り返し測定により得られた標準偏差

3.1.2 過剰なペルオキシ二硫酸カリウムを還元又は分解するための条件の検討

3.1.1の結果、葉菜中ヨウ素をTMAHでアルカリ抽出した後、ペルオキシ二硫酸カリウムを適量添加し、かつ適切な条件で加熱した場合、分離精製工程におけるヨウ素回収率が向上することが分かった。しかし一方で、分離精製の際に溶液中に過剰のペルオキシ二硫酸カリウムが残存するような条件（ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量が多すぎる場合、または添加後の加熱時間が短すぎる場合）では、逆に、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合よりも回収率が低くなった。残存する過剰のペルオキシ二硫酸カリウムにより、分離精製前に行うヨウ素の還元が阻害された可能性が考えられる。

有機態ヨウ素を分解する工程で消費されるペルオキシ二硫酸カリウムの量は、分析する葉菜の種類及び量により異なると考えられる。そのため、様々な種類及び量の葉菜の分析において安定して高い回収率を得るためには、過剰なペルオキシ二硫酸カリウムを添加して有機態ヨウ素を分解した上で、残存するペルオキシ二硫酸カリウムを還元又は分解すること等により酸化力を失わせる必要があると考えられ、そのための分析条件についてヨウ素標準溶液を用いて検討した。

(1) 還元剤によるペルオキシ二硫酸カリウムの還元

溶液中に残存するペルオキシ二硫酸カリウムの酸化力を、大過剰の還元剤と反応させることにより失わせることができるか、2.1.2(1)により検討した。測定結果を図4に示す。分離精製工程におけるヨウ素回収率は、亜硫酸ナトリウムの添加量を増やすにつれて上昇したが、1.8g（添加したペルオキシ二硫酸カリウムの物質量の約8倍）添加した場合においても57%にとどまった。

大過剰の亜硫酸ナトリウムを添加しても、溶液中に残存するペルオキシ二硫酸カリウムの酸化力を十分に失わせることはできなかったものと考えられる。

なお、本実験では、ペルオキシ二硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムの反応時間は1～数分間としていた。反応時間が足りないためにペルオキシ二硫酸カリウムが十分に還元されなかった可能性も考えられることから、今後、反応時間をより長くした場合の回収率についても確認したい。

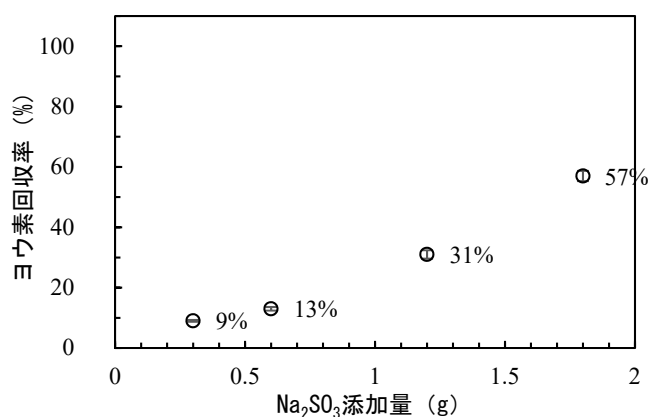


図4 Na₂SO₃添加量と分離精製工程におけるヨウ素回収率の関係

※ 分離精製に供した溶液：10 ng/mL ヨウ素標準溶液

※ K₂S₂O₈添加量：0.5 g、K₂S₂O₈添加後の加熱条件：60°C 2 h

(2) 加熱によるペルオキシ二硫酸カリウムの自己分解

溶液中に残存するペルオキシ二硫酸カリウムを自己分解させるために適した加熱温度及び時間について、2.1.2(2)により検討した。測定結果を図5に示す。ペルオキシ二硫酸カリウム添加後の加熱温度を60℃とした場合、分離精製工程におけるヨウ素回収率は時間経過とともに徐々に上昇したが、16時間加熱した場合においても62%にとどまった。60℃ではペルオキシ二硫酸カリウムが自己分解する速度が遅く、完全に自己分解させるためには長時間を要するものと考えられる。

一方、加熱温度を80℃とした場合、ヨウ素回収率は2時間加熱により93%、4時間以上加熱によりほぼ100%となった。

以上のことから、溶液中に残存するペルオキシ二硫酸カリウムを完全に自己分解させるためには、80℃で4時間以上加熱すればよいと考えられる。

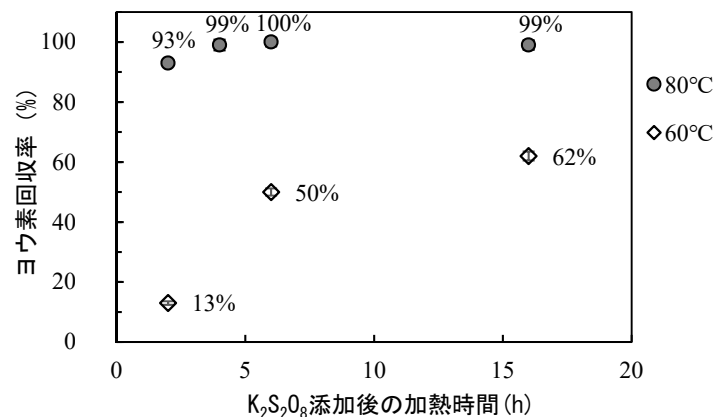


図5 K₂S₂O₈添加後の加熱条件とヨウ素回収率の関係

※ 分離精製に供した溶液：10 ng/mL ヨウ素標準溶液

※ K₂S₂O₈添加量：0.5 g、K₂S₂O₈添加後の加熱条件：60℃又は80℃で2～16 h

3.1.3 有機態ヨウ素を酸化・分解するための加熱条件の検討

3.1.1及び3.1.2の結果から、葉菜中ヨウ素の分離精製工程における回収率を向上させるためには、葉菜中ヨウ素をアルカリ抽出した後、①ペルオキシ二硫酸カリウムを添加し60℃で適切な時間加熱（有機態ヨウ素を無機態ヨウ素に分解）した後、②80℃で4時間以上加熱（残存する過剰のペルオキシ二硫酸カリウムを分解）すればよいと考えられた。

本項では、有機態ヨウ素を分解するために最低限必要な60℃での加熱時間について検討した。

図1に示す分析フローのうち、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量を0.5 g、添加後の加熱条件を60℃2～16時間及び80℃4時間とした場合における葉菜中ヨウ素の測定結果を表5及び図6に示す。分離精製工程におけるヨウ素回収率は87～88%であり、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加しない場合よりも回収率が向上した。また、60℃での加熱時間（2～16時間）によらず回収率が同程度であったことから、有機態ヨウ素を分解するための60℃での加熱時間は、2時間で十分であると考えられる。

また、80℃での加熱を行わなかった3.1.1(2)(図3)の測定結果と比較すると、80℃で4時間加熱する工程を追加したことにより、安定して高い回収率が得られるようになったことが分かる。溶液中に残存していたペルオキシ二硫酸カリウムが80℃での加熱により分解され、その後、分離精製前に行う亜硫酸ナトリウムによるヨウ素の還元が阻害されなくなったためと考えられる。

表 5 Tomato Leaves アルカリ抽出液の分離精製工程における I-127 回収率

上段：I-127 量、下段：回収率※

K ₂ S ₂ O ₈ 添加量	K ₂ S ₂ O ₈ 添加後の 加熱条件	【分離精製前】	【分離精製後】	【分離精製後】	未回収※ (μg)
		アルカリ抽出液中 I-127 量(μg)	溶離液中 I-127 量(μg)	通過液中 I-127 量(μg)	
0.5 g	60°C2 h →80°C4 h	0.79 ± 0.009 (100 %)	0.69 ± 0.03 (88 ± 3 %)	0.04 ± 0.003 (5 ± 0.3 %)	0.05 ± 0.03 (6 ± 4 %)
		0.75 ± 0.02 (100 %)	0.66 ± 0.009 (88 ± 1 %)	0.05 ± 0.003 (7 ± 0.4 %)	0.04 ± 0.02 (5 ± 2 %)
	60°C4 h →80°C4 h	0.79 ± 0.009 (100 %)	0.68 ± 0.02 (87 ± 2 %)	0.05 ± 0.002 (6 ± 0.3 %)	0.06 ± 0.02 (7 ± 2 %)
		0.79 ± 0.009 (100 %)	0.69 ± 0.03 (88 ± 4 %)	0.04 ± 0.002 (5 ± 0.3 %)	0.05 ± 0.03 (7 ± 4 %)

※ 回収率：アルカリ抽出液（分離精製前）の I-127 量との比

※ 未回収 = アルカリ抽出液中 I-127 量 - 溶離液中 I-127 量 - 通過液中 I-127 量

※ 誤差は、繰り返し測定により得られた標準偏差

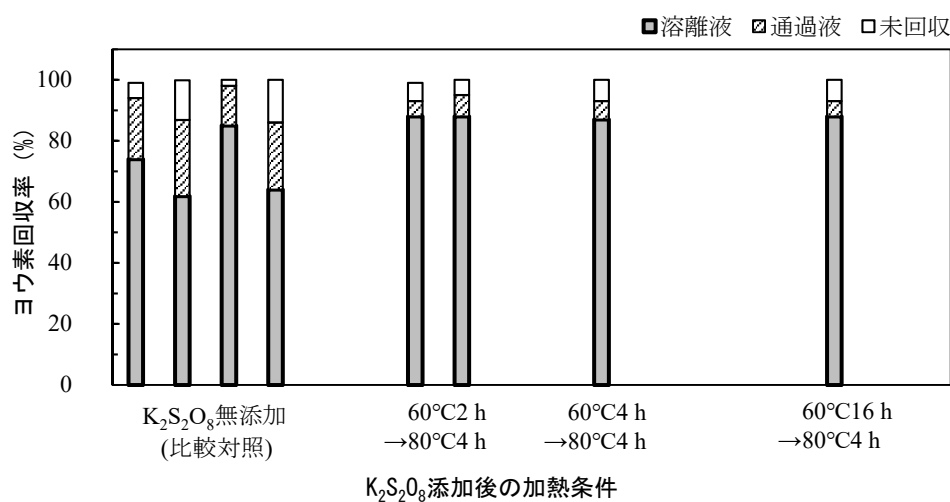


図 6 K₂S₂O₈ 添加後の加熱条件と分離精製工程におけるヨウ素回収率の関係

※ 分離精製に供した溶液：Tomato leaves アルカリ抽出液

※ K₂S₂O₈ 添加量：0.5 g、K₂S₂O₈ 添加後の加熱条件：60°C2～16 h→80°C4 h

3.2 ICP 質量分析装置による I-129 の測定条件等の確認

3.2.1 リアクションガスの最適流量の確認

I-127 濃度が 1.0×10^{-4} g/mL の溶液を ICP 質量分析装置に導入し、酸素流量を変化させながら m/z127 及び m/z129 の計数率を測定した結果を図 7 に示す。酸素流量が 1 mL/min 程度までは、酸素流量の増加に伴い I-129BEC は減少したが、1 mL/min 以上はほぼ一定となった。このことから、I-129 測定における酸素の流量は 1.05 mL/min とすることとした。

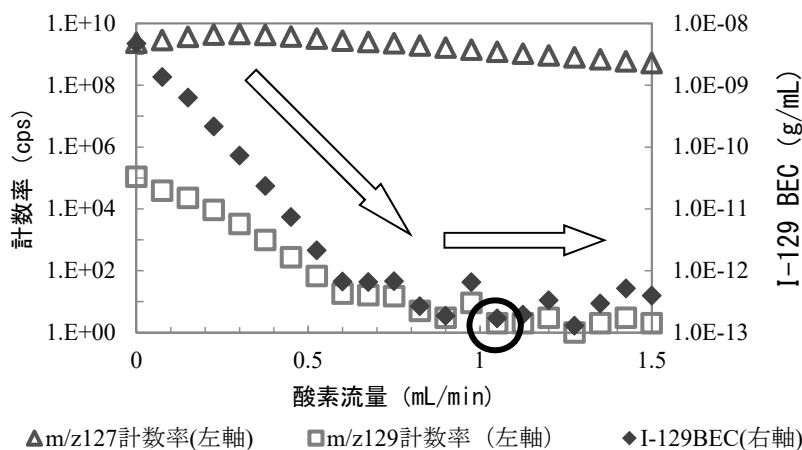


図 7 酸素流量に対する m/z127、129 の計数率及び I-129BEC の関係
(I-127 : 1×10^{-4} g/mL)

3.2.2 I-129 測定におけるスペクトル干渉の確認

(1) I-127 によるスペクトル干渉

I-129 の測定条件における I-127 による m/z129 に対するスペクトル干渉について確認したところ、I-127 濃度 $0 \sim 4 \times 10^{-4}$ g/mL の範囲では、m/z129 への干渉は検出されなかった。

(2) モリブデンによるスペクトル干渉

I-129 の測定条件におけるモリブデンによる m/z129 に対するスペクトル干渉について確認した結果を図 8 に示す。モリブデン濃度 5×10^{-6} g/mL 以上で m/z129 への干渉が検出され、モリブデン 1 g/mL あたりの干渉の大きさは、I-129 濃度換算で 7.9×10^{-8} g/mL (=0.52 Bq/mL) であった。

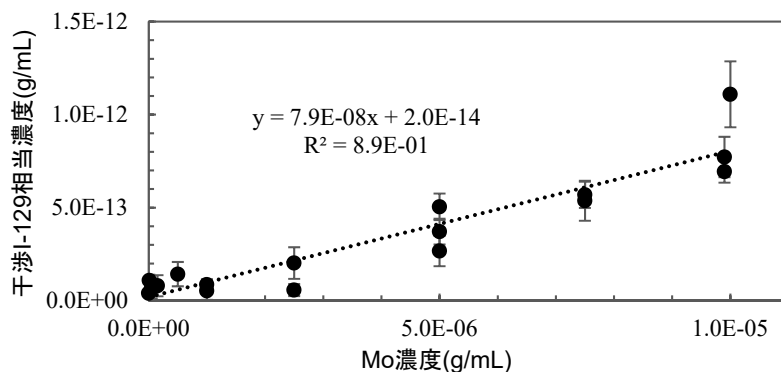


図 8 モリブデンによる m/z129 に対するスペクトル干渉
(MS/MS モード、リアクションガス : 酸素 1.05 mL/min)

(3) カドミウムによるスペクトル干渉

I-129 の測定条件におけるカドミウムによる $m/z129$ に対するスペクトル干渉について確認した結果を図9に示す。カドミウム濃度 2.5×10^{-5} g/mL 以上で $m/z129$ への干渉が検出され、カドミウム 1 g/mL あたりの干渉の大きさは、I-129 濃度換算で 2.1×10^{-8} g/mL (=0.14 Bq/mL) であった。

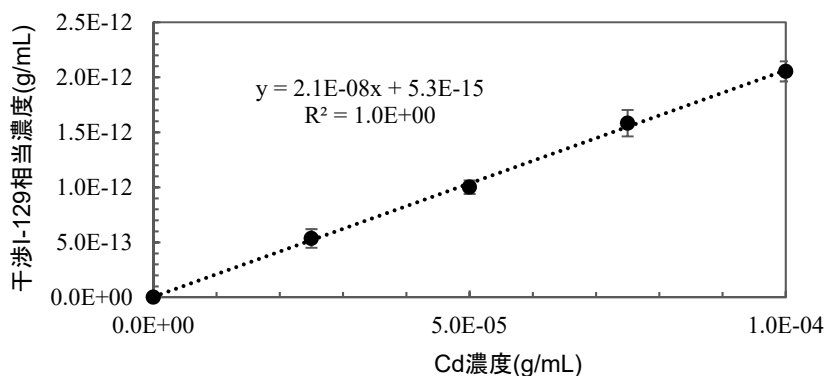


図9 カドミウムによる $m/z129$ に対するスペクトル干渉

(MS/MS モード、リアクションガス：酸素 1.05 mL/min)

(4) インジウムによるスペクトル干渉

I-129 の測定条件におけるインジウムによる $m/z129$ に対するスペクトル干渉について確認したところ、インジウム濃度 $0 \sim 1 \times 10^{-4}$ g/mL の範囲では $m/z129$ への干渉は検出されなかった。

4. まとめ

- 1) TMAH アルカリ抽出-分離精製法による葉菜中 I-129 の分析について、固相抽出ディスクを用いた分離精製工程におけるヨウ素回収率の向上に関して検討を行った。本分析法については、これまで、分離精製工程における葉菜由来のヨウ素の回収率が 60~80%程度と低く、また、ヨウ素の化学形により回収率が異なるとの課題があったが、ヨウ素のアルカリ抽出後にペルオキシ二硫酸カリウムを添加し、60°Cで2時間加熱及び80°Cで4時間加熱する工程を追加することにより、ヨウ素の回収率を90%程度まで向上させることができた。ペルオキシ二硫酸カリウムにより有機態ヨウ素が無機態ヨウ素に分解され、分離精製工程において固相抽出ディスクに捕集できるようになったものと考えられる。
- 2) 昨年度整備したトリプル四重極型 ICP 質量分析装置について、I-129 の測定に最適な測定条件の確認を行った。Xe-129 による $m/z129$ に対するスペクトル干渉を低減するためリアクションセルに導入する酸素の最適流量を確認したところ、1.05 mL/min であった。
- 3) I-129 の測定において測定の妨害となるスペクトル干渉について確認した。モリブデン及びカドミウムによる $m/z129$ に対する干渉の大きさは、1 g/mL あたり I-129 濃度換算でそれぞれ 7.9×10^{-8} g/mL (=0.52 Bq/mL) 及び 2.1×10^{-8} g/mL (=0.14 Bq/mL) であった。I-127 及びインジウムは、それぞれ $0 \sim 4 \times 10^{-4}$ g/mL 及び $0 \sim 1 \times 10^{-4}$ g/mL の範囲では $m/z129$ に対する干渉は検出されなかった。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 26 「ヨウ素-129 分析法」(平成 8 年)
- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ 32 「環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法」(平成 16 年)
- 3) Hideshi Fujiwara, Katsu Kawabata, Junji Suzuki, Osamu Shikino : Determination of ^{129}I in soil samples by DRC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 2528-2533(2011)
- 4) 安積潔、神俊雄、五十嵐飛鳥、木村芳伸 : 青森県原子力センター所報, 第14号, 3-17(2019)
- 5) Haijun Dang, Xiaolin Hou, Per Roos, Sven P.Nielsen : Release of iodine from organic matter in natural water by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidation for ^{129}I determination, *Anal. Methods*, **5**, 449-456(2013)
- 6) Gousheng Yang, Hirofumi Tazoe, Masatoshi Yamada : Improved approach for routine monitoring of ^{129}I activity and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ atom ratio in environmental samples using TMAH extraction and ICP-MS/MS, *Anal. Chimica. Acta.*, **1008**, 66-73(2018)
- 7) Kun-ChangHuang, Zhiqiang Zhao, George E.Hoag, Amine Dahmani, Philip A.Block : Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation, *Chemosphere*, **61**, 551-560(2005)
- 8) 中村栄子、並木博 : 水中の全リン定量のためのペルオキシ二硫酸カリウムによる試料の分解における加熱効果, *分析化学*, **35**(12), T124(1986)

編 集 委 員

神 正志（委員長） 出貝 健（副委員長） 鈴木将文 神 俊雄
奈良和久 安積 潔 檜山宝孝

青森県原子力センター所報 第 15 号 (2020)

令和 3 年 3 月 発行

編集・発行 青森県原子力センター

〒039-3215 青森県上北郡六ヶ所村大字倉内字笹崎 400 番 1 号

TEL 0175-74-2251 FAX 0175-74-2442

