

環境中の放射性核種分析方法の研究

廃炉環境国際共同研究センター 環境影響研究ディビジョン 放射線計測技術グループ 藤原 健壮



- 福島原子力発電所の事故により、放射性物質が環境中に沈着
- 環境影響を評価するために放射性核種の分析が行われた。
- 人体への被ばく影響についても測定が行われている。

- 一方放射性核種によって、分析方法が異なる。
- 測定したいサンプルによって、前処理方法が異なる。
- これまでにも緊急時モニタリング手法について整備されてきている。(例:γ線測定)
- まだ改良の余地がある分析手法も考えられる。



本日お話する流れ

- 福島原子力発電所の事故により、放射性物質が環境中に沈着
- 環境影響を評価するために放射性核種の分析が行われた。 (1FそばのAn, Sr)
- 人体への影響についても測定が行われている。(WBC)
- 一方放射性核種によって、分析方法が異なる。
- 測定したいサンプルによって、前処理方法が異なる。
- これまでにも迅速なモニタリング手法について整備されてきている。(例:γ線測定)
- まだ改良の余地がある分析手法も考えられる。 (トリチウム、ストロンチウム)



本日お話する流れ

Cs以外のモニタリングに資する分析手法開発

- (1) 有機結合型トリチウム(OBT)の迅速分析法
- (2)ICP-MSを用いたSr-90の迅速分析法

Cs以外の核種挙動に関する研究

• (3)1F近郊における放射性核種の分析結果

内部被ばくに関する評価についての紹介

(4)WBC測定について



(1-1) 有機結合型トリチウム(OBT)とは

トリチウム: 水素の放射性同位体 3重水素 ³H 半減期: 12.32年 ベータ崩壊

地球環境においては、 トリチウム水として存在。 生物学的半減期が短い。

高濃度のトリチウム水環境 下において、光合成などに より、有機結合型トリチウム が生成する可能性がある。

OBT
Organically bound tritium

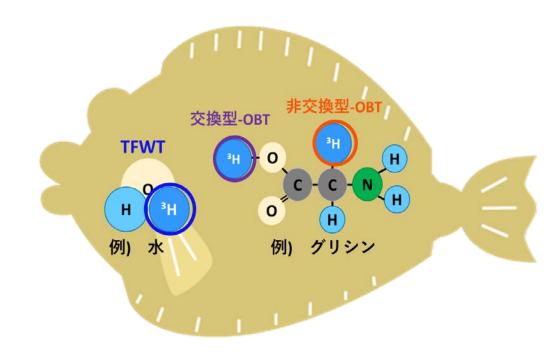
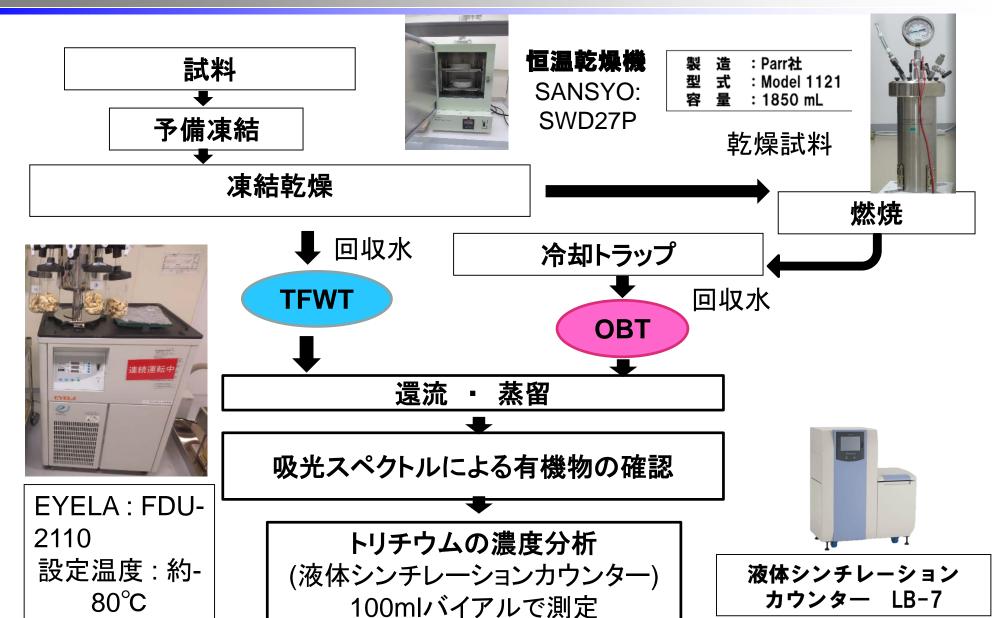


図 1 生体中のトリチウムの化学状態 トリチウムは生体内で組織内自由水(TFWT)と有機結合型トリチウム(OBT)の状態で存在します。

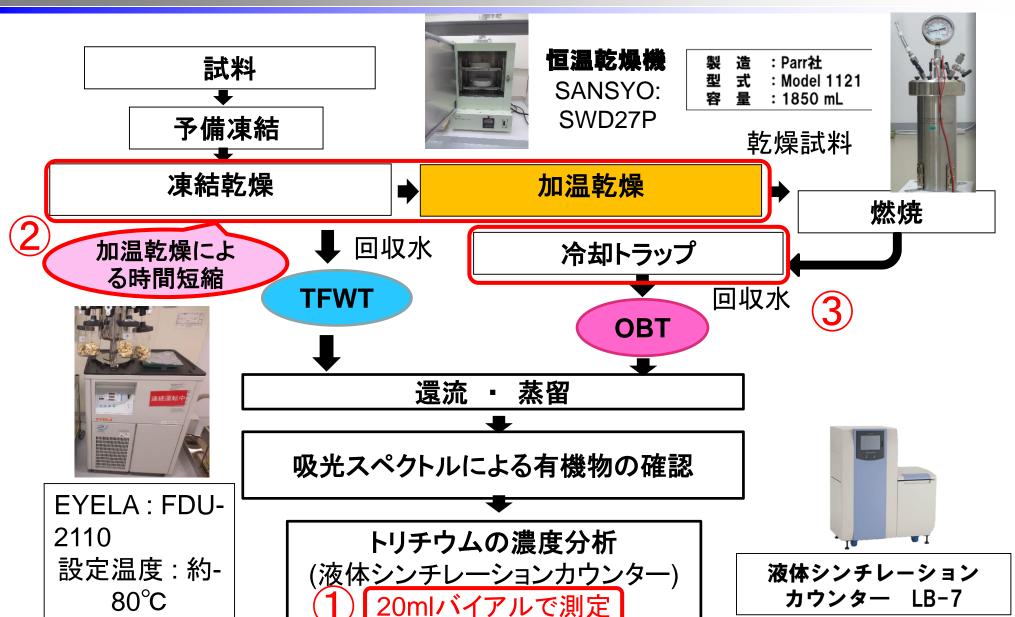


(1-2) トリチウムの測定手法(公定法)





(1-3) トリチウムの測定手法(改良点)





(1-4) 迅速燃焼装置について

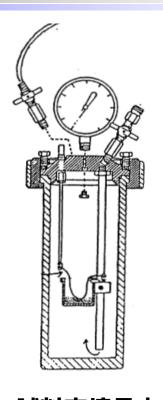
迅速燃焼装置(チェンバ)



製 造 : Parr社

型 式 : Model 1121

容 量 : 1850 mL





- ・試料充填最大量10g程度
- ・酸素充填量約20kg/cm²

迅速燃焼装置のメリット 石英管燃焼装置と比較し、 試料燃焼時に詳細な観察が不要 1回の燃焼にかかる時間が短い



(1-5) 改良点①共試料の最適化

表. 恒量到達時間とサンプル量の関係

	Sample	Fre	eze-dryin	g	Heat-drying			
	amount (g)	Drying Time (Day)	Weight (g)	Yield of TFWT (%)	Drying Time (Day)	Weight (g)	Amount of water removed in the drying process(%)	
1	400.5	2.0	97.5	75.7	2.0	84.3	79.0	
2	300.8	2.0	68.7	77.2	2.0	65.0	78.4	
3	200.9	1.0	58.8	70.7	2.0	43.9	78.2	
4	106.5	1.0	25.1	76.4	2.0	24.0	77.5	

- 400 g から 100 gにおいて4日程度で恒量に到達している結果が得られたが200gでは3日で恒量に到達している。
- このシステムでは、20mlバイアルで測定すると考慮した場合、サンプルの処理量と時間を考えたとき200gが最適と考えられる。



(1-6) 改良点②加温乾燥の評価・実験内容



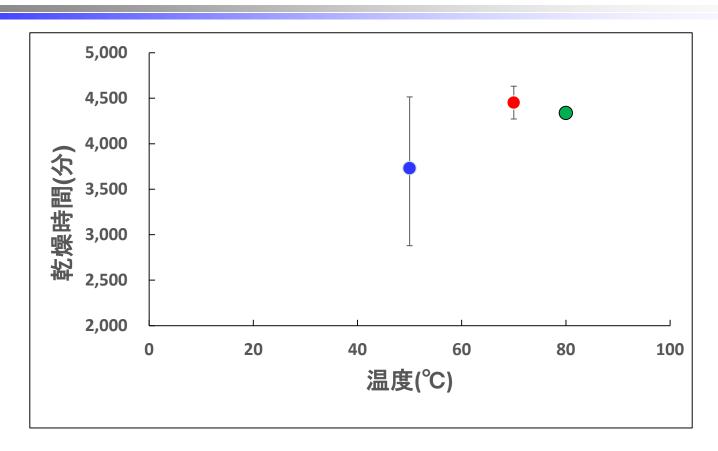


- ・同位体交換の影響を抑えるため、凍結乾燥のセルを そのまま加温が出来るよう改良した。
- ・ 温水を循環することにより昇温させた。
- ・200gの試料で温水の温度を調整し、容器の表面の温度を測定した。





(1-7) 改良点②加温乾燥の評価・実験結果



- ・凍結乾燥瓶1本あたりの供試料量が200gの場合、凍結乾燥だけで90%の水分を 回収、加温乾燥で残り10%を1000~2000分程度で回収。
- →温度の依存性を確認するため、 試料量を多くした場合の加温温度と乾燥時間について検討する。
- ・同位体交換の少ない温水によるデータの蓄積を行い評価を行う。



(1-8) 改良点③燃焼水回収評価・実験内容

〇文科省マニュアル

〇本法

燃焼

燃焼

装置が冷えるのを待つ(空冷)

30分空冷(装置表面が40℃程度になるまで)

1

氷水で装置冷却

真空ラインに接続

燃焼ガス排出

燃焼ガスの影響

2~3時間、燃焼水を回収(水蒸気)

真空ラインに接続

燃焼装置を70℃のウォーターバスで加温

1

2~3時間、燃焼水を回収(水蒸気)





(1-9) 改良点③燃焼水回収評価・実験結果

牧草(フランス)

ヒラメ(福島県沖)

〇公定法

	1	2	3
乾燥 試料	4.0	4.0	4.0
燃焼 水量	1.7	1.8	1.6

〇本法

	1	2	3
乾燥 試料	4.0	4.0	4.1
燃焼 水量	1.6	1.6	1.8

〇公定法

	1	2	3	4
乾燥 試料	10.2	10.1	10.5	10.2
燃焼 水量	5.5	4.6	4.3	4.5

〇本法

	1	2	3	4
乾燥 試料	10.1	10.2	10.3	10.2
燃焼 水量	5.2	5.5	4.6	4.7

牧草、魚の燃焼水量を比較した場合、同様の回収率が得られた。 今後他の魚種で測定をすることにより、手法の一般化を目指す。



(1-10) 改良点③燃焼水回収評価・実験結果

燃焼後の回収水をイオンクロマトグラフィーと電気伝導度計で各イオンを測定

サンプル名	F	CI	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
公定法による燃焼水	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.26	<0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2
公定法による燃焼水回収 前のガスをバブリング	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.32	0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2
本法	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.23	0.11	< 0.1	< 0.2	< 0.2
鉱泉水	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.21	<0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2

- ・イオンクロマトグラフィーで測定した結果、本法と工程法において差がない。
- ・Naは鉱泉水の結果から天然由来と思われる。
- ・アンモニウムイオンについては、公定法では回収し切れていない。
 - ⇒燃焼水量の結果からは回収率に変動はなかった。



(1-11)環境試料(ヒラメ)のデータ

表. 福島県沖ヒラメのトリチウム濃度及び被ばく影響評価

		TFWT(Bo	l/kg-生)		OBT(I	Bq/kg-生)	
	採取日	濃度	DL	預託実効線量 (mSv)	濃度	DL	預託実効線量 (mSv)
5回燃焼	2016.12.22	ND	0.96	6.3E-07	ND	0.16	2.5E-07
1回燃焼	2016.12.22	(ND) *	(0.96)	6.3E-07	ND^{**}	0.73	1.1E-06
1回燃焼	2018.12.18	ND	0.90	5.9E-07	ND^{**}	0.84	1.3E-06

[※]TFWTは同じ試料であるため()で記載している。

福島県沖で採取したヒラメのTFWT及びOBTはすべて検出限界値未満であった。 DLを用いて内部被ばく評価を行ったとしても年間の被ばく線量の限度である 1mSvを大きく下回る結果となった。



緊急時のモニタリング時においてスクリーニングレベルでトリチウムの濃度を 把握する上では、1回の燃焼分のDLでも十分評価は可能である。

文部科学省 「日本食品成分表(2015)」

ICRP, Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part5 Compilation of Ingestion and Inhalation Dose Coefficients, vol. 72

預託実効線量は100gのヒラメを365日食べた時の評価である。

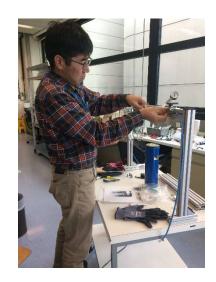


(1-12)国際協力について

IAEAからの協力要請により、 前処理システムの構築及びマニュアル作成の協力を行った。

Development of sample preparation system for OBT





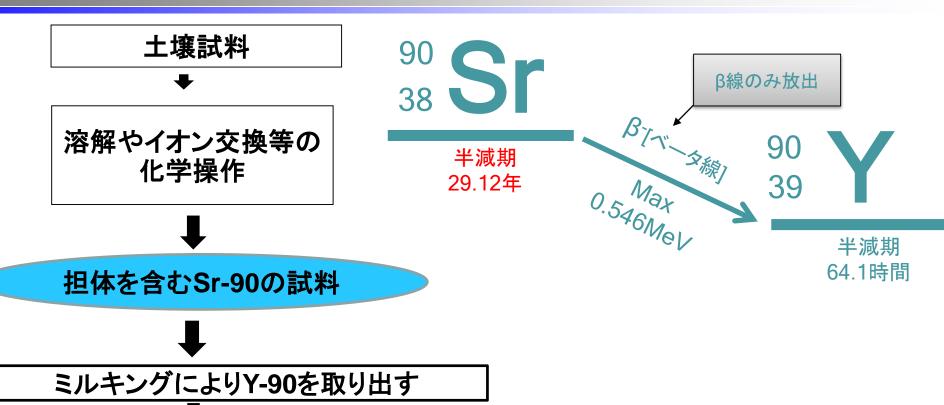
Establish the Pretreatment system for OBT analysis from 7th Oct. to 22th Nov. 2019.



With IAEA staff(Isotope Hydrology Laboratory2)



(2-1)Sr-90**の**分析について(公定法)



Y-90のベータ線を測定



(2-2)Sr-90**の**分析について(ICP-MSについて)

半減期

29.12年

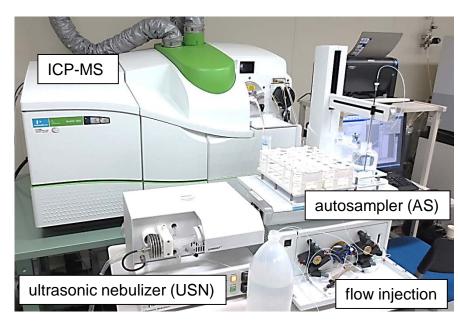
ICP-MSの原理

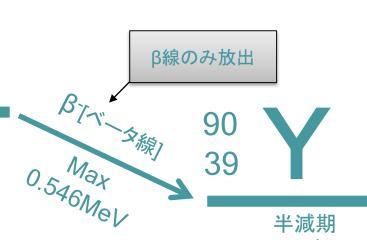
プラズマをイオン源として使用。 目的元素はプラズマ発生部までにエ アロゾル化され不安定になっている。 プラズマ部で元素は瞬時分解し、イ オン化。

イオン化された目的元素は質量電 化比に基づいて分離され、計測に導 入される。

Sr-90を分析する際の困難さ

同重体の分離が困難 天然中に存在する同位体の存在





64.1時間



(2-3)Sr-90**の分析について**(ICP-MS**の**改良)

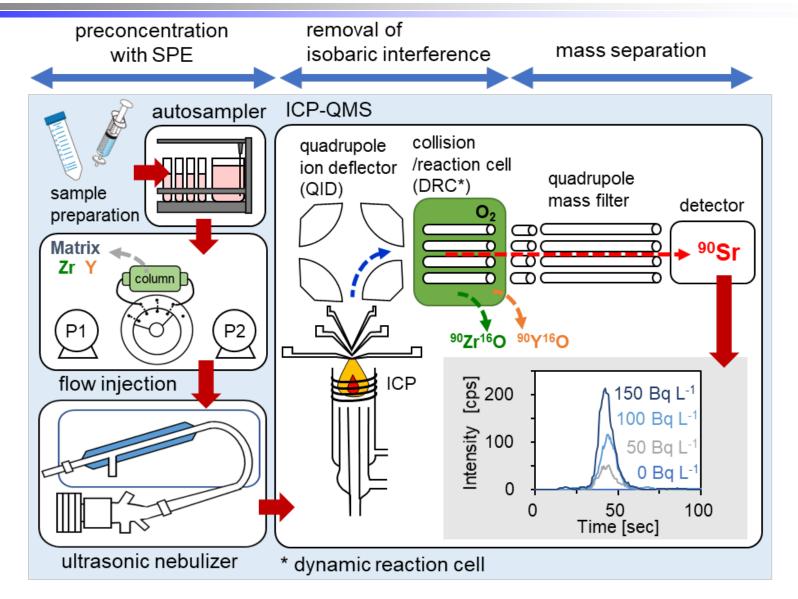


Fig. Overview of SPE-ICP-MS



(2-4)魚試料の元素分析結果

Table. Contents of inorganic elements in brown hakeling

Sample		Average contents (Min.~Max.) [g kg-1]						
Sample		Na	Mg	K	Ca			
アイナメ	可食部	3.23 ± 0.17	1.30 ± 0.05	14.9 ± 0.4	1.42±1.18			
		$(3.00 \sim 3.46)$	$(1.22 \sim 1.37)$	$(14.3 \sim 15.4)$	$(0.85 \sim 4.53)$			
n=3	骨	3.16 ± 0.31	3.01 ± 0.22	5.06 ± 0.25	168.1 ± 15.9			
		$(2.88 \sim 3.49)$	$(2.84 \sim 3.26)$	$(4.85 \sim 5.34)$	$(155.3 \sim 186.0)$			
NIES	Measured	10.3 ± 0.5	0.607 ± 0.026	5.44 ± 0.18	1.32±0.07			
CRM No.27	Certified	10.0 ± 0.4	0.576 ± 0.012	5.50 ± 0.15	1.25 ± 0.04			
	Recovery (%)	103	105	99	106			

Sample			Average conte	ent (Min.~Ma	x.) [mg kg ⁻¹]	
Sample		Sr	Ba	Cu	Mn	Zn
アイナメ	可食部	5.0 ± 4.4	0.6 ± 0.5	1.6±0.4	0.5 ± 0.2	23.0±1.8
		$(2.1 \sim 16.5)$	(N.D.~1.3)	(1.1~2.0)	$(0.3 \sim 1.0)$	(21.5~26.9)
n=3	骨	399.1±28.5	18.5±7.1	N.D.	11.9±4.0	65.4±4.9
		(375.4~430.7)	(12.5~26.3)		(8.6~16.3)	(61.8~71.0)
NIES	Measured	4.8±0.2	1.0±0.8	3.0 ± 0.3	8.7±0.4	20.0±0.9
CRM No.27	7 Certified	4.9 ± 0.2	1.1±0.1	2.8 ± 0.1	8.9 ± 0.2	20.9 ± 0.9
	Recovery (%)	98	91	107	98	96

ICP-MS測定時に妨害となる元素としてCaをスコープ



(2-5)CaやS**の妨害影響を測定**

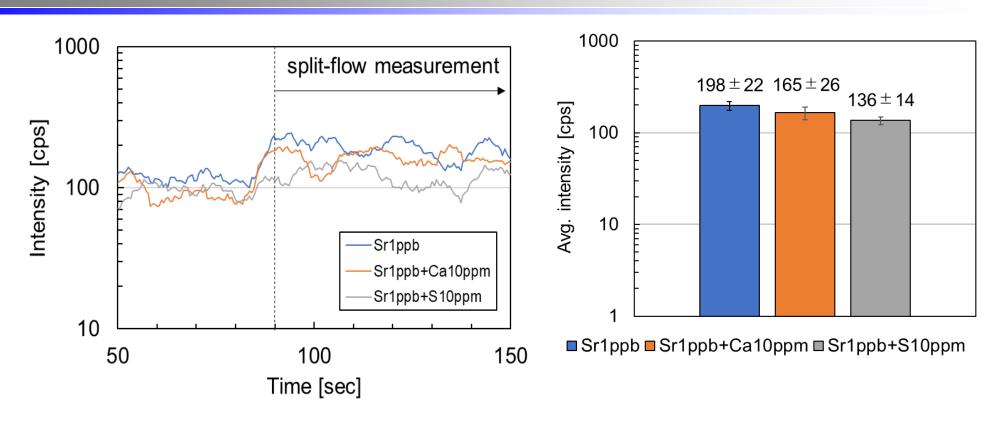


Fig. Signal intensity of ⁸⁴Sr from split-flow line



(2-6) 魚試料にSr-90を添加して測定した結果、まとめ

Table. Measured concentrations of ⁹⁰Sr in the solution with/without digested fish

	measured [Bq L ⁻¹], n=3						
spiked [Bq L ⁻¹]	blook	digested fish, c		digested fish,			
	blank	×1000	×200	×100			
0	ND	ND	ND	ND			
12		8.0 ± 4.6					
24		21.9 ± 12.1					
48	48.0 ± 6.1	48.1 ± 12.1	44.7 ± 20.2	39.4 ± 11.0			
96		108.5±11.1					

今回の結果では魚試料を100倍希釈したとしてもほぼ定量できることが明らかとなった。検出下限値としては、0.35 Bq/L(740Bq/kg(生試料))

一方、希釈倍率を下げた場合、ICP-MSのネブライザ部が汚れてしまう欠点が明らかとなった。



(3-1)1F近郊における放射性核種の分析結果

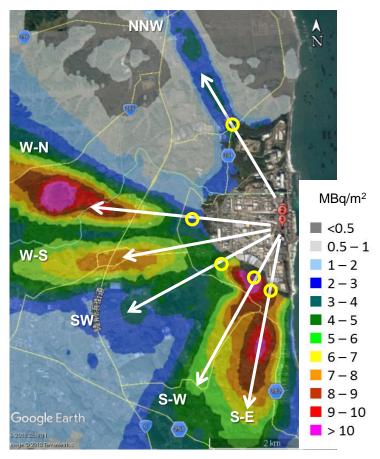


図. 無人ヘリモニタリング結果 2013年7月31日現在に減衰補正。

福島原子力発電所の廃炉作業を進める際に、 サイト内で発生する多種多様な固体廃棄物中の 放射性核種のインベントリが必要。

現在Cs-137との濃度比を評価する試みが進められている。

輸送比について

$$T_{\rm X} = \frac{c_{\rm X,sample}/A_{\rm X,fuel}}{c_{\rm std,sample}/A_{\rm std,fuel}}$$

A: Activity (Bq)

c: Activity concentration (Bq/kg)

X: Target nuclide

std: Reference nuclide (Cs-137)

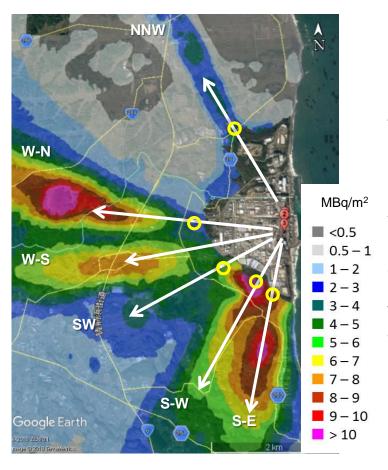
輸送比の概念が確立すれば・・・

Csの濃度を測定すれば他の核種についても評価が可能となる。

しかしながら、これまでの調査結果から、1Fサイト内の場所によって、ばらつきが大きい。



(3-2)1F近郊における放射性核種の分析結果



1Fサイトの外側における核種の濃度を取得。

距離依存性や方位依存性など系統的に評価。

濃度状況を内挿して評価が可能になれば・・・

その依存性に基づくサイト内の各地点における 核種濃度などの分布状況を 外挿により、定量的に評価が可能と考えられる。

土壌などを採取し、その核種濃度を求めた。

図. 無人ヘリモニタリング結果 2013年7月31日現在に減衰補正。



(3-3)実験(スクレーパープレートによる土壌採取)

スクレーパープレートによる土壌採取(2015に採取)



中央の軸の高さを調整すること により、任意の深さの土壌を掘 ることが可能







(3-4)実験(分析手法)

採取された土壌については、 105℃で乾燥し、水分を除去した後、

OCs-137:γ線をGe半導体検出器により測定

乾燥土壌については、電気炉により500℃程度で灰化

硝酸による溶解を行い、溶液を分取

OSr-90:公定法によるミルキングを行った後、ガスフローにより測定

〇α核種:公定法による共沈を行った後、Si半導体検出器による αスペクトル測定



(3-5)結果(核種濃度の方位依存性)

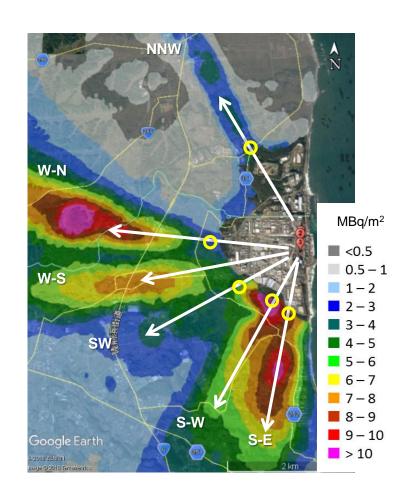


図. 無人ヘリモニタリング結果 2013年7月31日現在に減衰補正。

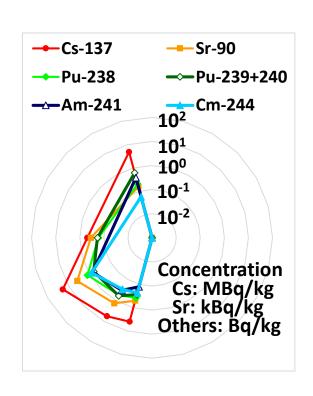


図. 表面土壌中の 放射性核種濃度分布



(3-5)結果(核種濃度の輸送比評価)

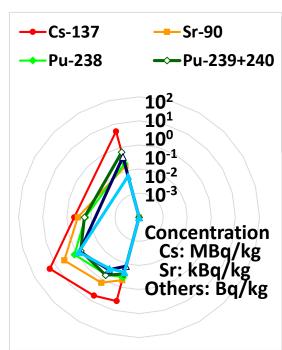


図. 表面土壌中の 放射性核種濃度分布

$$T_{\rm X} = \frac{c_{\rm X, sample}/A_{\rm X, fuel}}{c_{\rm std, sample}/A_{\rm std, fuel}}$$

A: Activity (Bq)

c: Activity concentration (Bq/kg)

X: Target nuclide

std: Reference nuclide (Cs-137)

得られた放射性核種について、Cs-137を基準にした濃度比

Sample	Sr-90	Pu-238	Pu-239+240	Am-241	Cm-244
NNW	8.9x10 ⁻⁵	3.4x10 ⁻⁶	2.3x10 ⁻⁵	5.1x10 ⁻⁵	2.0x10 ⁻⁶
W	9.5x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻⁵	4.5x10 ⁻⁵	N. D.	N. D.
SW	3.1x10 ⁻⁴	3.8x10 ⁻⁶	4.4x10 ⁻⁶	2.2x10 ⁻⁵	4.0x10 ⁻⁶
S-W	3.7x10 ⁻⁴	5.6x10 ⁻⁶	1.4x10 ⁻⁵	3.4x10 ⁻⁵	4.9x10 ⁻⁶
S-E	1.9x10 ⁻⁴	5.5x10 ⁻⁶	9.1x10 ⁻⁶	1.9x10 ⁻⁵	5.6x10 ⁻⁶

方位によって輸送比が異なる。⇒事故の号機により放射性核種の存在比が異なる。 データの蓄積とともに、事故進展等の評価を加味し、核種濃度比を明確化。



(3-6)結果(核種濃度の深さ方向依存性)

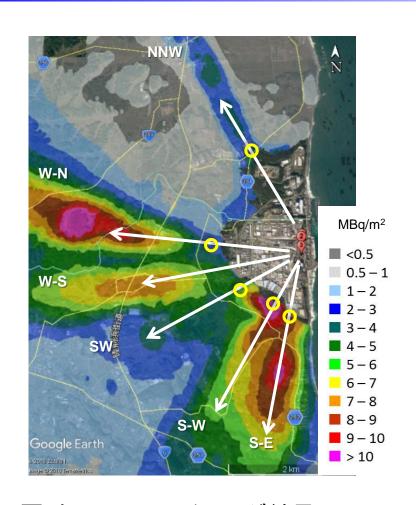
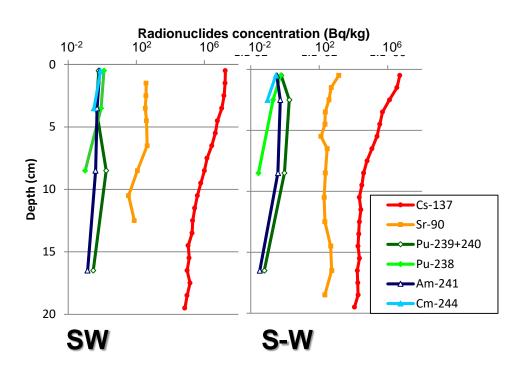


図. 無人ヘリモニタリング結果 2013年7月31日現在に減衰補正。



放射性核種の深度プロファイル



(3-7)まとめ

▶土壌表面における核種濃度については、Cs-137, Sr-90, Pu-238, Pu-239+240, Am-241, Cm-244についてデータを出すことができた。

▶1F近郊においては、

Pu-239, 240 と、241については、核実験由来の核種と考えられる。

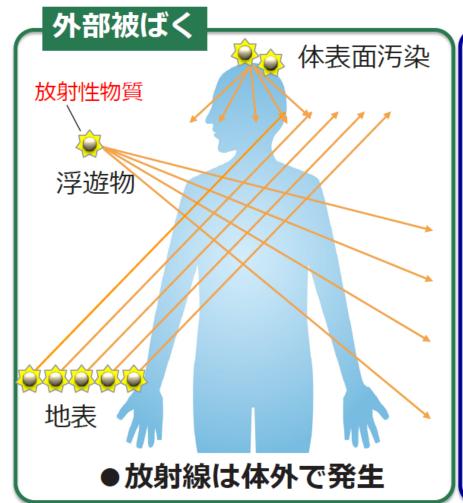
Cs-137, Sr-90, Pu-238 and Cm-244 については、1Fの事故由来と考えられる。

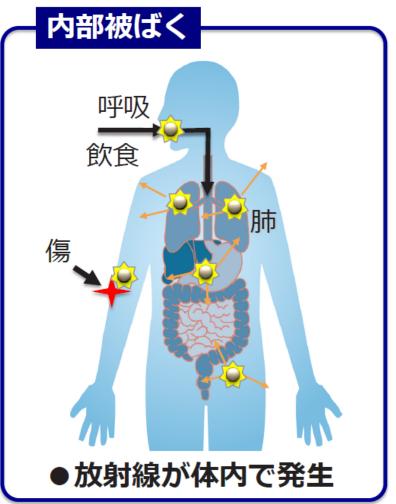
Sr-90については、雨水による移行が考えられる。

輸送比評価のためにはデータの蓄積が必要。



(4-1)WBCについて(基礎知識・内部被ばくと外部被ばく)





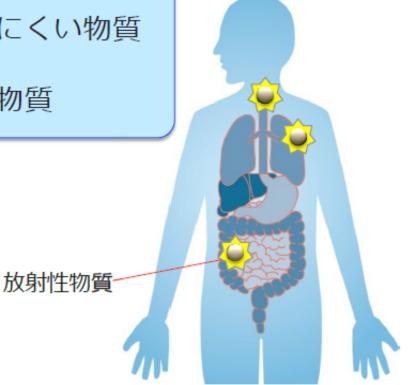
体が放射線を受けるという点は同じ



(4-2)WBCについて(基礎知識・内部被ばくと放射性物質)

内部被ばくで特に問題となる放射性物質の特徴

- ① α 線を出す物質> β 線や γ 線を出す物質
- ②取り込まれやすく、排泄されにくい物質
- ③特定の組織に蓄積されやすい物質





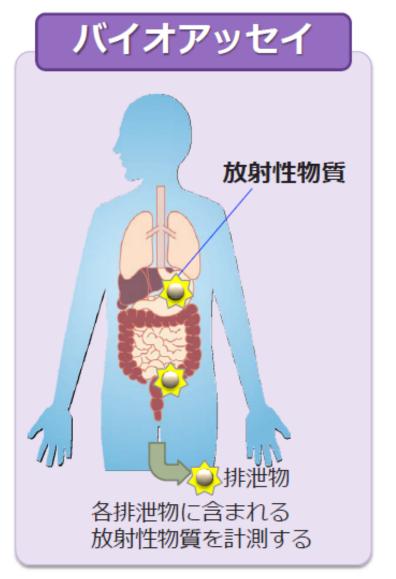
(4-3)WBCについて(基礎知識・外部被ばく測定機器)

型		目的		
GM計数管式 サーベイメータ		汚染の検出 線量率(参考 程度)	β 線を効率よく検出し、 汚染の検出に適している	
電離箱型 サーベイメータ		ア 線 空間線量率	最も正確であるが、シン チレーション式ほど低い 線量率は測れない	
Nal(TI)シンチレー ション式サーベイメータ	D	7 線 空間線量率	正確で感度もよい (測定器によってはα線 も測定可能)	
個人線量計 (光刺激ルミネッセンス線量計 蛍光ガラス線量計 電子式線量計等)	C C. mand of Contract of the C	個人線量 積算線量	大部分の線量計では線量 率を直接測れない	



(4-4)WBCについて(基礎知識・摂取量推定用測定法)

体外測定法 甲状腺モニタ ホールボディ・ カウンタ 体内の放射性物質からの 放射線を計測する





(4-5) WBC**測定について**(WBC**車について**)

日本原子力研究開発機構所有の車載式全身カウンタ車

東京電力福島第一原子力発電所の原子力災害対応に従事する職員の内部被ばく検査及び地域住民の内部被ばく検査を行う事を目的に導入された。

1. 車輛仕様

◎ ベース車輛:大型低床トラック

◎ 排 気 量 :12,913cc

◎ 馬 力 :360ps/1,700rpm

◎ 総 重 量 :20t

◎ 寸 法 :

 $10.28(L) \times 2.49(W) \times 3.77(H)m$

◎ 乗車定員数 :3名

2. 積載設備仕様

◎ 電源設備 : 発電機(20kVA 200-100V)又は外部電源

◎ 空調設備 :1.5~5.3kW 200V





(4-6) WBC測定について(外部被ばくの影響測定)

• この車載式全身カウンタ車には、衣服に付着した放射性セシウムを体内に取り込まれたものであると誤った測定を防止するため体表面モニタを装備。



体表面モニタ仕様

◎ ジオメトリ :直立

◎ 検出器 :マイラー膜付き薄型プラスチック

シンチレーション検出器

◎ 検出部位 :表面、背面、側面、頭部、腕部、足部

◎ 測定放射線 :アルファ線/ベータ線同時検出

◎ 測定時間 :20秒未満/両面





(4-7) WBC測定について(内部被ばくの測定)

全身カウンター(WBC)については、立った状態で測定する機器となっている。



体表面污染検査

全身カウンタ検査

体表面モニタ仕様

◎ ジオメトリ :直立

◎ 検出器 :マイラー膜付き薄型プラスチックシンチレーション検出器

◎ 検出部位 :表面、背面、側面、頭部、腕部、足部

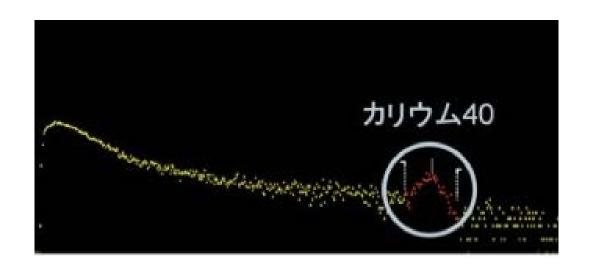
◎ 測定放射線 :アルファ線/ベータ線同時検出

◎ 測定時間 :20秒未満/両面



(4-8) WBC測定について(得られるデータについて)

得られた結果



全身カウンタの測定結果(被検者のスペクトル) * カリウム40は自然放射性核種である

Cs-137が含まれた場合は、 下図の左の〇にあるような位置に ピークが見える



(参考) 標準線源を測定した場合のスペクトル