

環境試料中放射性ストロンチウム、セシウム分析法

藤田 博喜

Fujita Hiroki

1 はじめに

環境放射能の水準を把握するための調査や、陸上や海洋における各種放射線モニタリングが、国、自治体、原子力事業者、大学及び研究機関等、様々な主体により実施されている。さらに、東京電力(株)福島第一原子力発電所(以下、「東電福島第一原発」という)事故以降、環境中の放射線(能)モニタリングの範囲も実施機関も拡大している。

これらの環境放射線(能)モニタリングにおいて、標準的な分析・測定法マニュアルとしては、「文部科学省放射能測定法シリーズ(以下、「測定法シリーズ」という)」がある¹⁾⁷⁾。本稿では、これらの測定法シリーズに記載されている分析法の中で、食品中の放射性物質の試験法(厚生労働省)⁸⁾や最新の分析法に関する情報にも触れる。また、各種分析を実施する前に、環境試料の採取が必要であるため、その採取・前処理法については、「No.16 環境試料採取法」⁹⁾の概要を紹介する。

2 環境試料の採取・前処理法

環境試料の採取・前処理法は、分析・測定結果の評価に大きな影響を与えるため、測定法シリーズの「No.16 環境試料採取法」が放射性降

下物、原子力施設周辺的环境モニタリングのために昭和58年に科学技術庁(当時)により制定された。ここでは、19に分けられている中の⑤土壌、⑨野菜類、⑱海産生物の採取・前処理法の概要及び注意点等について述べる。

⑤土壌(畑土)については、採取場所として、地形(斜面、平坦地など)、土壌の種類、土地利用状況などの概況を把握し、農耕地土壌の場合は作物の種類、肥培管理などを考慮に入れて、その地域を代表する土壌を選定することが必要である。試料採取量としては、分析用、保存用などを含めて新鮮土として少なくとも2~3kgを必要とする。試料地点数は農耕地土壌を対象とする場合は10a(1,000m²)当たり水田では5か所、畑では8か所の割合で採取することを目安としている。その表面に散在する植物遺体、木片などを取り除き、土壌採取器を使用して土壌を採取する。本採取法の中では、土壌採取器(内径5~8cm、高さ20cm)を使用する(図1)ことから、その深度は20cm程度となるが、実際には、表層の土壌を採取することが多く、その深度は5cm程度となる。採取した土壌は目的に応じて、前処理作業を行う。一般的には、105℃で数日間乾燥させ、恒量となった後に重量を測り、その重さを乾土重量とする。ただし、分析・測定の目的とする元素が揮発性のものや土壌との吸着形態に関する研究等を実施する場合には、乾燥温度を低く設定し、若しくは全く乾燥をしないこともある。乾燥し

*放射線防護機器専門委員会

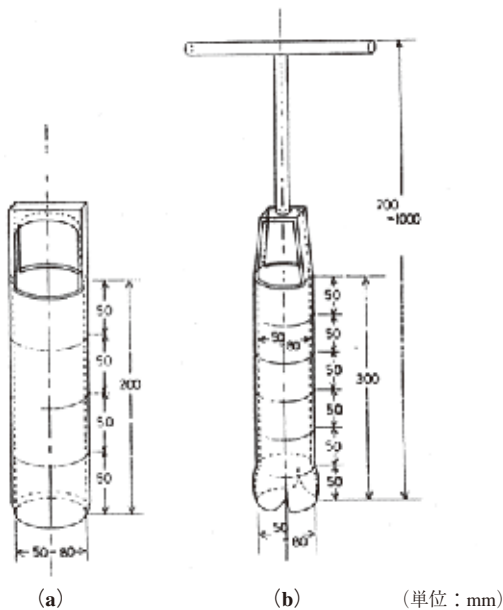


図1 土壌採取器⁹⁾

た試料は鉄製あるいは磁製の乳鉢などで軽く摩擦し、これを2 mmのふるいでふるい分け、植物根、石礫などを取り除き、試料とする。乾燥土壌は、混合や縮分(JIS M-8100-1992¹⁰⁾)等を行い、必要に応じて粉碎等をして、分析・測定用試料とする。

東電福島第一原発事故により放出された放射性物質の影響を調査する上では、前記の採取法よりも地点間の相互汚染等を取り除くための努力が必要となる。また、採取地点の選定に当たっても、周辺状況を勘案する必要がある。まず、地点間の相互汚染を取り除くために、使用する採取器等をほかの地点でも放射能に汚染されていないものを使用するか、水等を使用して洗浄する必要がある。なお、この洗浄用の水についても、高い放射能を含んでいないかどうかを確認する必要がある。次に、採取地点の選定においては、何を目的に土壌を採取するかを明らかにする必要がある。今回の事故により放出された放射性物質のように、その物質が遍在する可能性のある場合には、平均的な濃度を求め

る必要があるのか、それとも、遍在している状況を把握する必要があるのかに応じて、採取地点を決定することになる。

⑨野菜類については、その種類も多いことから、葉菜類、果菜類、根菜類及びイモ類に分けられる。試料採取量としては、分析用、保存用などを含めて新鮮物として10 kg程度とし、未熟ダイズなど豆類については5 kg程度とする。ただし、分析・測定の目的や大型根菜を採取する場合は、その特性に応じて採取量を変える必要がある。試料採取法としては、ハウレンソウや小型の果菜等は圃場中央部の生育が平均的とみられる場所を数か所選び、その畝の一定距離に生育している作物全部を採取する。一方、ハクサイや大型の果菜等は圃場中央部の生育が平均的とみられる場所を10か所選び、各場所から平均的な大きさの個体を選んで採取する。採取後、野菜類は土等を取り除き、水洗いし、可食部を試料とする。液状試料を分析・測定試料とする場合は、ミキサー等を使用してジュースにし、測定容器に詰めて、測定する。乾燥試料とする場合は、乾燥機内に入れて105℃で乾燥する。灰試料とする場合は、電気炉に入れて500℃で48時間灰化する。これらをそれぞれ、分析・測定用試料とする。

東電福島第一原発事故により放出された放射性物質の影響を受けたような野菜類を前処理する場合には、その付着している土壌等を十分に洗浄し、取り除く必要がある。これを確実に実施できない場合には、その測定結果に土壌等の影響を含むことになり、その放射能濃度を正確に測定できなくなる。使用する機材等についても、同様の影響を勘案する必要がある。野菜類間での相互汚染を防ぐために、十分に洗浄した機材を用いる。また、洗浄するために使用する水についても、その中に含まれる放射能濃度を事前に把握する必要がある。その濃度の高い場合には、市販のミネラルウォーター等を使用する等の工夫が必要である。この土壌等の除去については、「緊急時における食品の放射能測

定マニュアル」に基づく検査における留意事項について¹¹⁾においても、記載されている。

⑱海産生物については、遊泳生物、底生生物、海藻類、付着生物の4種に分類されている。海産生物は、公的にあるいは地域の漁業協同組合により漁業権や漁期が定められているものがあるので、注意が必要である。試料採取量は、分析用、保存用などを含めて数kgを採取する。採取後、遊泳生物は真水で洗浄して重さを測る。筋肉、内臓などの部位を分け取る場合は、内臓を傷つけてほかの組織を汚染することや、体液の流出による損失を起こさないように注意する。底生生物や付着生物は、砂や泥を飲み込んでいる恐れがある貝やナマコなどは、砂や泥をはかせる必要がある。軟体部を取り出し、必要に応じて内臓部と筋肉部に分け、試料とする。海藻類は、ほかの動植物が付着していることが多く、また藻体基部には岩片の細片が付着しがちなので注意してこれを取り除く。生物学的調査が目的であれば、採取現場付近の海水を用い、また食品として扱う場合には水道水などを用い、それぞれよく洗う。その後の処理については、前記の野菜類と同様に処理する。

魚類は原則として可食部を供試し、丸ごと食用とする小魚などは全魚体を試料とする。貝類はむき身にして水洗いしないで処理をする。

東電福島第一原発事故以降、海産生物においても、洗浄等を行う水等からの汚染の問題があった。このことから、前処理を行う際には、洗浄する水や容器、機材等についても、それらが汚染されていないことを十分に確認する必要がある。

3 環境試料の分析法

3.1 放射性セシウム分析法

測定法シリーズの「No.3 放射性セシウム分析法」は、核実験による放射性降下物、原子力施設からの影響把握、環境試料等に含まれる放射性セシウムの定量を目的としたものである。

放射化学分析として、蒸発法又はイオン交換吸着法により得られた試料をリンモリブデン酸アンモニウム、塩化白金酸法により測定試料とし、 β 線計測を行う。その定量下限値は、土壤（分析供試量 100 g で 20 pCi/kg (0.74 Bq/kg) 乾土）程度であり、「No.13 ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法」に記載されている 70 pCi/kg (2.6 Bq/kg) 乾土（乾燥後の土壤重量）程度よりは低いレベルまで測定可能である。一般的には、NaI(Tl)シンチレーション検出器とゲルマニウム半導体検出器による測定が行われている。このため、以下には、ゲルマニウム半導体検出器による分析法を示す。

「No.13 ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法」では、浮遊じんなどの8項目の定義があるが、海水、土壤・海底土、植物の前処理法の概要及び注意点を記載する。

海水については、沈殿分離法（例えばリンモリブデン酸塩、水酸化物など）やヘキサシアノ鉄(II)酸を含む錯体に吸着させる方法があるが、この中では、リンモリブデン酸アンモニウム-二酸化マンガン吸着捕集法を採用している。これは、酸性にした試料にリンモリブデン酸アンモニウムを加え、かき混ぜてセシウムを捕集し、そのろ液を塩基性とした後、二酸化マンガン粉末を加える。さらに、かき混ぜてマンガン、コバルト、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、ルテニウム、セリウムの放射性核種を捕集するものである。ここでは、二酸化マンガンを添加する際に、溶液のpHは8.0~8.5とする必要がある。これは、亜鉛、ルテニウムはpHが9近くになると捕集率が低下するためである。これとは別の方法として、中野政尚ら¹²⁾は、ヘキサシアノ鉄(II)酸ニッケル-水酸化鉄(酸)共沈法を採用している。これは、海水中のセシウムがヘキサシアノ鉄(II)酸ニッケルに共沈し、セリウム、コバルト、マンガン、ニオブ、ルテニウム、亜鉛、ジルコニウムなどが水酸化鉄(酸)

に共沈することから、これを組み合わせてヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸ニッケルと水酸化鉄(Ⅲ)の2つの沈殿を同時に作成するものである。

土壌・海底土については、2章で述べた方法で前処理した後、測定容器に詰めることが記載されているのみである。一方、「No.24 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」では、緊急時における分析法であるため、室内の汚染を防止するため、乾燥処理は行わず、湿土のまま測定試料とする。これは、目的に応じて、選択することになる。湿土のまま、約100gを測定容器に入れ、残りの約100gは乾土率を測定することにしている。そして、試料の上面を軽く圧縮して、円柱状とし、測定試料とする。この測定容器は、測定器の検出効率を求めたものと同形状にする。測定容器を繰り返し使用する場合は、試料をポリエチレン袋等に入れ、測定容器の中へ封入し、測定間における汚染の防止を図る必要がある。

植物については、先と同様に2章で述べた方法で前処理した後測定容器に詰める。ただし、測定試料の形態としては、目的核種、試料の保存性、処理の迅速性、測定効率、ほかの核種分析への再利用などを考慮して、生試料、乾燥試料、灰試料のいずれかを必要に応じて、選択することになる。生試料調整法は、迅速簡単に行え、放射性ヨウ素のように揮発性の高い核種の分析を目的とする場合には使用される。

3.2 放射性ストロンチウム分析法

「No.2 放射性ストロンチウム分析法」は、核分裂収率の高い放射性ストロンチウムのうち、環境影響評価上重要であるストロンチウム90及びストロンチウム89の定量法について述べている。この中では、①イオン交換法、②発煙硝酸法、③シュウ酸塩法、④溶媒抽出法を採用している。溶媒抽出を除くそれぞれの分析法の特徴を述べるとともに、最近使用されている高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法や固体抽出法についても記載する。なお、溶媒抽出法は牛乳のみが対象であるので、ここでは

省略する。

イオン交換法については、カルシウム等の分析測定における妨害元素を除去し、ストロンチウム90及びストロンチウム89の両方を定量できる。この方法はカルシウムが5g以下の試料に適用可能であるが、あらかじめ溶離条件を求める必要があり、イオン交換樹脂のロットごとに溶離曲線を作成する必要がある。土壌試料の場合は、2章で前処理した試料を500℃で5時間以上、再加熱する。その後、回収率補正用の安定ストロンチウムを添加した後、塩酸あるいは硝酸を加えて加熱浸出し、ろ過を行い、ろ液のみを回収する。回収したろ液のpHを10以上に調整して炭酸塩を生成させ、沈殿のみを回収する。沈殿を塩酸に溶解し、シュウ酸を加え、pH4.0~4.2に調整してシュウ酸塩を生成して沈殿のみを回収し、電気炉内で加熱する。ここで、pHが調整範囲を外れている場合は、ストロンチウムの回収率が悪くなる。灰化した沈殿を塩酸で溶解し、イオン交換樹脂に通し、ストロンチウムのみを溶出する。この溶液に塩化鉄(Ⅲ)溶液及び塩化アンモニウムを加えて水酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させ、ろ過する。この日時を“スカベンジング日時”として記録する。ろ液のみを回収し、炭酸塩沈殿を生成し、2週間以上放置する。

発煙硝酸法については、イオン交換法と同様にストロンチウム90とストロンチウム89を同時に分析できる方法である。しかし、発煙硝酸は刺激性、酸化力が極めて強く、危険性が高い分析法であり、熟練した作業者による分析が必要となる。試料をイオン交換法と同様に処理をし、シュウ酸塩を生成する。そのシュウ酸塩を回収し、発煙硝酸(比重1.52)を加えて沈殿を生成する。この硝酸ストロンチウムの沈殿を回収し、水で溶解した後、クロム酸バリウムの沈殿を生成して溶液のみを回収する。これにアンモニア水を加えてpHを約9にして、炭酸アンモニウム溶液を加えて沈殿を生成させ、沈殿を回収し、これを塩酸で溶解する。その後は、水

酸化鉄(Ⅲ)を生成させ、先のイオン交換法と同様に分析する。

シュウ酸塩法(図2に分析フローの概要を示す)については、カルシウムを分離除去しない方法で、ストロンチウム90は測定できるがストロンチウム89は測定できない。試料をイオン交換法と同様に処理をし、浸出液にアンモニア水を加えて水酸化物沈殿を生成した後、溶液のみを回収する。この溶液に、シュウ酸を加えシュウ酸塩沈殿としてカルシウム及びストロンチウムを捕集する。更にクロム酸バリウム共沈法によりラジウムを除去した後、炭酸塩として精製し、塩化鉄(Ⅲ)、ランタン担体及びイットリウム担体を加えて、水酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させ、ろ過する。この日時を“スカベンジング日時”として記録する。ろ液のみを回収し、メスフラスコ内で2週間以上放置する。

上記の方法で分析した試料を2週間以上放置した後、イットリウム90の分離(ミルクィング)を行い、その測定結果から、ストロンチウム90の濃度を定量する。ここで、イットリウム90の分離法としては、回収率を求めた炭酸ス

トロンチウムの沈殿(イオン交換法、発煙硝酸法)又はストロンチウムを含む溶液(シュウ酸塩法)から、それぞれ水酸化鉄(Ⅲ)共沈法又はシュウ酸イットリウム沈殿法によりイットリウム90を分離する方法がある。

水酸化鉄(Ⅲ)共沈法は、試料溶液に塩化鉄(Ⅲ)-イットリウム混合担体溶液を正確に加え、塩化アンモニウムを加えて水酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させ、沈殿を回収する(このときの日時を“ミルクィング日時”として記録する)。溶液は保存する。この沈殿を測定用試料とする。

シュウ酸イットリウム沈殿法は、試料溶液にイットリウム担体溶液を正確に加え、塩化アンモニウムを加えて、水酸化イットリウムを沈殿させ、沈殿を回収する(このときの日時を“ミルクィング日時”として記録する)。この沈殿を塩酸で完全に溶解し、シュウ酸を加えてpH 1.5に調整し、シュウ酸イットリウムを沈殿させ、この沈殿を測定用試料とする。

ストロンチウム89の定量をする場合は、予めストロンチウム90+イットリウム90の計数効率を決定する必要がある。ストロンチウム89は、炭酸ストロンチウムの放射能を測定した後、その炭酸ストロンチウムからイットリウム90を分離、測定し、炭酸ストロンチウムの放射能から(ストロンチウム90+イットリウム90)の放射能を差し引くことにより、定量する。

前記に示した放射性ストロンチウム分析法は、ストロンチウムを単離後にイットリウム90の成長を待つために、2週間以上掛かり、結果を得るまでには1か月程度を要する。このため、迅速分析法としてICP-MS法あるいは固相抽出法が検討されている。

まずは、高貝慶隆らの開発したICP-MS法^{13,14)}を紹介する。概要図を図3に示す。この方法は、リアクション機能を有したICP-MS部とフローインジェクション(FI)-カラム分離/濃縮部を組み合わせた方法である。前段であるカラム分離/濃縮部では、ストロンチウム吸着樹脂を

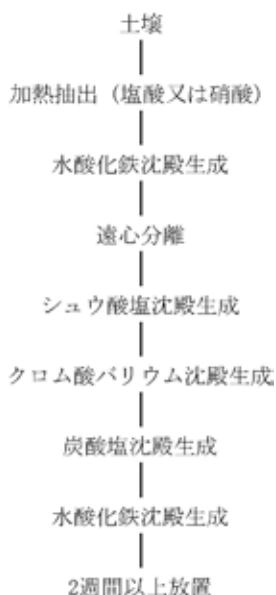


図2 シュウ酸塩法の分析フロー(概要版)

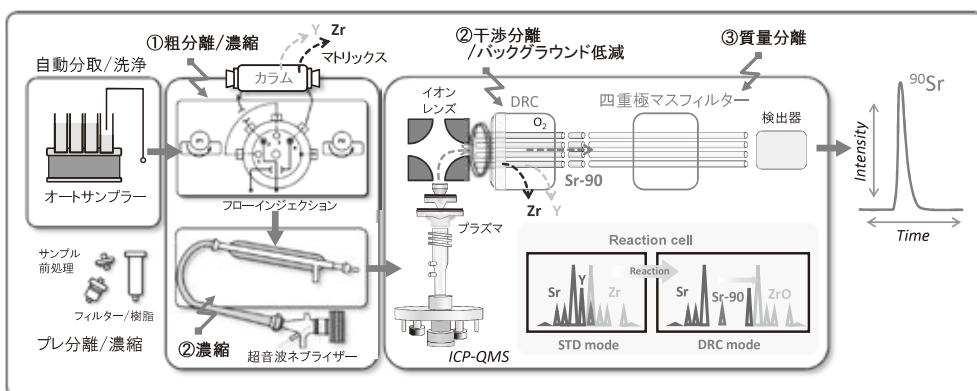


図3 ICP-MS法の概要図¹³⁾

使用して、試料中のジルコニウム 90、イットリウム 90、ゲルマニウム 74 等の干渉となり得る元素の粗分離と過剰に存在するマトリックスの除去を行う。次に、高感度に測定することと、多原子イオンの発生を抑制するために超音波ネブライザーを利用した脱溶媒による ICP-MS への高効率導入を行い、ICP-MS 装置内においては、同重体の精密分離を行うために、リアクションセルに酸素ガスを流して、元素に対する酸化性の違いを利用し干渉元素のみを質量変換（酸化分離）させることで同重体の干渉を除去する。この方法での 10 mL の試料導入時における検出下限値（3σ）は、土壤濃度で約 5 Bq/kg、溶液濃度で約 3 Bq/L である。この検出下限値は、「No.2 放射性ストロンチウム分析法」と比較して高いものであるが、従来よりも短時間でストロンチウム 90 を測定できるため、緊急時における環境・食品調査や、高濃度汚染水管理などには適用可能であると考えられる。この方法と同様に、固相抽出（Sr レジン（Eichrom））法とリアクション機能を有した ICP-MS 装置とを組み合わせると、土壤中のストロンチウム 90 を定量する試み¹⁵⁾も行われている。

次に、固相抽出（Sr レジン（Eichrom））、ラドディスク Sr（3M Empore、住友スリーエム）法による環境試料中ストロンチウム 90 分析の

表 1 分析供試量及びストロンチウム 90 の分析目標レベル

試料名	分析供試量	分析目標レベル	単位
降下物	0.5 m ²	0.04	MBq/km ²
大気浮遊じん	10,000 m ³	0.002	mBq/m ³
陸水	100 L	0.2	mBq/L
海水	40 L	0.6	mBq/L
土壤・海底土	100 g 乾土	0.2	Bq/kg 乾土
灰試料	1 kg 生相当	0.02	Bq/kg 生

注) 分析目標レベルは、次の条件で計算した。
 計数効率 27%、バックグラウンド 0.3 cpm、60 分測定、
 ストロンチウム回収率 90%。
 (「No.2 放射性ストロンチウム分析法」より)

適用例¹⁶⁻¹⁸⁾がある。調査した範囲では、骨や地下水、港湾内海水に適用している。これらの固相抽出法を用いることで、「No.2 放射性ストロンチウム分析法」に記載の分析法よりも短時間で実施できる。しかし、その適用範囲（供試量、共存物質の濃度等）が限定されるものもあり、全ての試料に適用可能なものとはならない（表 1）。

筆者は、放射性ストロンチウム分析法（文部科学省、放射能測定法シリーズ 2）に従って、環境レベルの ⁹⁰Sr 濃度を自動で分析するシステムを開発している。一部の作業については、作

業者による分析が必要であるが、それ以外については、可搬垂直多関節形ロボット等が分析をするようになっている。

4 まとめ

測定法シリーズに記載されている分析法を中心に紹介し、最新の分析法に関する知見も合わせて記載した。東電福島第一原発事故に係る環境モニタリングは今後も継続して実施されることになるので、その分析作業で得られた知見に基づいて、放射能測定法シリーズの更なる改訂や迅速分析法の開発研究等が進むことが期待される。

参考文献

- 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) (2003)
- 2) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ 3, 放射性セシウム分析法 (昭和 51 年改訂) (2002)
- 3) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ 6, NaI (TI) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法 (昭和 49 年制定) (2003)
- 4) 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ガンマ線スペクトロメトリー (平成 4 年改訂) (2004)
- 5) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ 13, ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法 (昭和 57 年制定) (2003)
- 6) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ 24, 緊急

時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法 (平成 4 年制定) (2002)

- 7) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ 29, 緊急時におけるガンマ線スペクトル解析法 (平成 16 年制定) (2004)
- 8) 食品中の放射性セシウムスクリーニング法の一部改正について, 平成 24 年 3 月 1 日, 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課 (2012)
- 9) 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) (2003)
- 10) 日本工業標準調査会, 粉塊混合物—サンプリング方法通則, JIS M-8100-1992 (1992)
- 11) 「緊急時における食品の放射能測定マニュアル」に基づく検査における留意事項について, 平成 23 年 4 月 20 日, 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課 (2011)
- 12) 中野 政尚, 他, *RADIOISOTOPES*, **58**, 61–69 (2009)
- 13) 高貝慶隆, 他, *Isotope News*, No.721, 2–7 (2014)
- 14) Takagai, Y., et al., *Analytical Methods*, **6**, 355–362 (2014)
- 15) Feuerstein, J., et al., *Journal of Environmental Radioactivity*, **99**, 1764–1769 (2008)
- 16) Altitzoglou, T., et al., *Applied Radiation and Isotopes*, **49**, 1313–1317 (1998)
- 17) Steeb, J.L., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 1493–1507 (2013)
- 18) Olfert, J.M., Dai, X., and Kramer-Tremblay, S., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **300**, 263–267 (2014)

(日本原子力研究開発機構)