

技術論文

陸水中における微量溶存態放射性セシウムの濃縮法の比較

保高 徹生^{*1}, 申 文 浩², 恩田 裕一³, 信濃 卓郎², 林 誠 二⁴, 塚田 祥文⁵, 青野 辰雄⁶,
飯島 和毅⁷, 江口 定夫⁸, 大野 浩一⁹, 吉田 幸弘¹⁰, 上 東 浩¹⁰, 北村 清司¹¹, 久保田富次郎¹²,
野川 憲夫¹³, 吉川 夏樹¹⁴, 山口 裕顕¹⁵, 末木 啓介³, 辻 英 樹⁴, 宮 津 進¹², 岡田 往子¹⁶,
栗原 モモ¹, Sandor TARJAN¹⁷, 松波 寿弥², 内田 滋夫¹⁸

東京電力福島第一原子力発電所の事故から5年後の平成28年10月、福島県内の陸水の溶存態放射性Cs濃度はおおむね0.001~0.1 Bq L⁻¹の範囲であり、採取した陸水を前処理なしで直接に測定できる濃度レベルではない。そのため、正確な濃度を定量するためには5~100 Lの陸水を濃縮する必要がある。水中の溶存態放射性Csの濃縮方法には、これまで蒸発濃縮法やリンモリブデン酸アンモニウム共沈法(AMP法)が環境放射能調査マニュアル等で推奨されていたが、近年、迅速かつ簡便に試料を処理することができるプルシアンプルーフィルターカートリッジ法や固相ディスク法等が開発され、モニタリングに活用されている。一方、従来法に新規開発法を含めた陸水中の放射性Csの前処理法に関する比較試験はなされていなかった。今回、0.01~1.0 Bq L⁻¹の溶存態¹³⁷Csが含有する3種類の水試料を用いて、蒸発濃縮法、AMP法、プルシアンプルーフィルターカートリッジ法、固相ディスク法、イオン交換樹脂法を対象に、国内18機関及び国際原子力機関により3種の試料の前処理及び分析を行った。その結果、試料ごとの変動係数(CV)は8~13%、機関ごとのCVは2~14%であり、かつ全検体数の80%以上が ± 2 以内にとまったため、今回採用された各前処理法は一定以上の精度が確保されていると判断された。

1 はじめに

東京電力福島第一原子力発電所の事故(以下、福島原発事故)で放出された放射性セシウム(Cs)の作物への移行、長期環境動態や水生生物への影響等を評価する上で、水中の溶存態放射性Cs濃度は基盤情報として重要であり、多くの調査研究が実施されている。

例えば、河川水中の¹³⁷Cs濃度については福島原発事故直

後から多くの調査研究が行われている。日本原子力研究開発機構は2011年6月~2014年10月までに全8回約50か所で河川調査を実施して¹⁾、第1回~第3回までの調査では1 Bq L⁻¹オーダーの¹³⁷Cs濃度が検出されている地点もあったが、時間の経過とともに濃度の低下が報告されている。また、前述の研究調査以外にも多数の調査研究^{2)~11)}が行われており、2011~2012年にかけて実施された関東地方及び福島県内の河川水の調査結果によると、その濃度範

* E-mail: t.yasutaka@aist.go.jp

¹ 産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏資源環境研究部門: 305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

² 農業・食品産業技術総合研究機構東北農業研究センター農業放射線研究センター: 960-2156 福島県福島市荒井字原宿南50

³ 筑波大学生命環境系・アイソトープ環境動態研究センター: 305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

⁴ 国立環境研究所福島支部: 963-7700 福島県田村郡三春町深作10-2

⁵ 福島大学環境放射能研究所: 960-1296 福島県福島市金谷川1

⁶ 量子化学技術研究開発機構放射線医学総合研究所福島再生支援本部: 960-1295 福島県福島市光が丘1 福島県立医科大学内放射線医学総合研究所福島研究分室

⁷ 日本原子力研究開発機構福島研究開発部門福島環境安全センター: 963-7700 福島県田村郡三春町深作10-2

⁸ 農業・食品産業技術総合研究機構農業環境変動研究センター物質循環研究領域: 305-8604 茨城県つくば市観音台3-1-3

⁹ 国立保健医療科学院生活環境研究部: 351-0197 埼玉県和光市南2-3-6

¹⁰ 日本環境測定分析協会放射能測定分析技術研究会: 134-0084 東京都江戸川区東葛西2-3-4

¹¹ 日本分析センター分析関連事業部: 263-0002 千葉県千葉市稲毛区山王町295-3

¹² 農業・食品産業技術総合研究機構農村工学研究部門地域資源工学研究領域: 305-8609 茨城県つくば市観音台2-1-6

¹³ 福島大学うつくしまふくしま未来支援センター: 960-1296 福島県福島市金谷川1

¹⁴ 新潟大学農学部: 950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050

¹⁵ スリーエムジャパン株式会社フィルター製品事業部環境&安全グループ: 101-0065 東京都千代田区西神田3-8-1 千代田ファーストビル東館9階

¹⁶ 東京都市大学工学部原子力研究所: 215-0013 神奈川県川崎市麻生区王禅寺971

¹⁷ International Atomic Energy Agency Environment Laboratories: 2444 Seibersdorf, Austria

¹⁸ 量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所: 263-8555 千葉県千葉市稲毛区穴川4-9-1

囲は全¹³⁷Cs濃度(溶存態及び懸濁態放射性Csの合計濃度、以下同じ)では0.009~18.7 Bq L⁻¹で、その内訳は溶存態¹³⁷Cs濃度で0.002~1.5 Bq L⁻¹及び、懸濁態¹³⁷Cs濃度で0.007~18.2 Bq L⁻¹であった。溶存態¹³⁷Csに注目すると、阿武隈川流域の多くの地点では0.001~0.05 Bq L⁻¹⁹⁾の範囲であり、浜通り河川や阿武隈高地内の放射性セシウムの沈着量が多かった地域を含む河川の一部の測点では、0.1~1.5 Bq L⁻¹が観測されている。

河川以外の陸水中の放射性Cs濃度では、報告例は多くないものの用水路及び排水路中の農業用水^{12)~14)}(溶存態¹³⁷Cs濃度:0.001~0.1 Bq L⁻¹)やダム湖¹⁵⁾や溜池¹⁶⁾(溶存態¹³⁷Cs濃度:0.001~0.1 Bq L⁻¹)などでの調査結果が報告されている。また、地下水については報告例が少なく、川俣町山木屋地区の地下水中の溶存態¹³⁷Cs濃度は、福島原発事故から約1年後において 1×10^{-4} ~0.01 Bq L⁻¹の範囲であった¹⁷⁾¹⁸⁾。

以上のように、陸水中の全放射性Cs濃度は0.1 Bq L⁻¹以下である流域が多く、その中でも溶存態放射性Csは多くの測点で0.001~0.1 Bq L⁻¹と低濃度である。そのため、陸水を容量の大きいマリネリを用いてゲルマニウム半導体検出器によって半日~1日の長時間測定を実施しても定量下限値未達となるケースが多く、定量下限値よりも正しい濃度を定量するためには、陸水中の放射性Csを濃縮する化学処理が必要となる。今後、福島原発事故以前のバックグラウンドレベルまで、陸水中の放射性Cs濃度が低下することを考慮すると、農作物や生態系への影響や長期的な放射性Csの動態を評価する観点から、継続的な水中の溶存態放射性Csのモニタリングを行うためには、固液分離により懸濁態と溶存態を分離し、低濃度の溶存態放射性Csを精度良く分析を行う必要がある。

陸水中の放射性Cs濃度を測定するための分析法については、文部科学省による環境放射能測定マニュアル「放射性セシウム分析法」¹⁹⁾では、陸水について20~100 Lの試料を対象に、蒸発濃縮法及びイオン交換樹脂法が掲載されている。また同シリーズの「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」²⁰⁾では、陸水は「放射性セシウム分析法」と同様に蒸発濃縮法が採用されている。また、塩分濃度が高い場合には、海水に準じてリンモリブデン酸アンモニウム共沈法(以下、AMP法)が採用されている²⁰⁾。これらの方法は、原発事故前から採用されてきた方法の一つであるが、20~100 Lの陸水の前処理に3日~1週間以上の時間と実験スペースの確保が必要という課題があった。

福島原発事故後、上記の課題、特に固液分離や溶存態放射性Csの濃縮操作の時間の短縮を目的として、プルシアンブルー(以下、PB)^{21)~23)}や亜鉛置換体PB²⁴⁾を担持した不織布を用いたPB法、固相ディスク抽出法²⁵⁾²⁶⁾などの新

たな迅速前処理法が提案・実用化されており、これらの方法は、濃縮操作に伴う処理時間の大幅な短縮が可能であることから、幅広い陸水に適用してきた。一方、放射能分析においては精度管理等が重要であり、例えば土壌や高濃度の水については、IAEA(国際原子力機関)-JAPAN-Proficiency Testなどにより国内の精度比較試験が実施されている²⁷⁾。しかし、前処理に濃縮法を用いた低濃度の水中の溶存態放射性Csの分析法については、これらの精度比較試験が実施されておらず、環境放射能測定による従来法と複数の新規に開発された方法を含めた分析値の比較や再現性評価は実施されていなかった。また文部科学省による環境放射能測定マニュアル「放射性セシウム分析法」¹⁹⁾に記載の方法においても、実施機関により記載されていない部分の手順等の相違があるなどの課題が判明した。

この課題に対して、著者らは2014年6月より「水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会」を立上げ、技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」²⁸⁾の公開や精度比較試験を実施してきた。本研究では、技術資料内で詳細を報告していなかった精度比較試験結果として、0.01~1.0 Bq L⁻¹の溶存態¹³⁷Csを含有する3種類の試料(イオン交換水2試料及び陸水1試料)を用いて、蒸発濃縮法、AMP法、PBフィルターカートリッジ法、固相ディスク法、イオン交換樹脂法を対象に、IAEA及び国内18機関による異なる濃縮法の分析精度の比較を行った。

2 試料と方法

2.1 供試試料

精度比較試験では、2種類の¹³⁷Cs濃度調整水と1種類の陸水を用いた。濃度調整水の作成方法は以下のとおりである。イオン交換水で洗浄した500 Lタンク(スイコー製:ポリエチレン)を2台準備し、イオン交換水をそれぞれ499 L(タンクA)、500 L(タンクB)注水した。福島県内で採取した針葉樹葉を水に24~168時間浸漬させ、0.45 μmメンブレンフィルターでろ過し、試験原液(¹³⁷Cs濃度:463 Bq L⁻¹)を作成した。この試験原液を1 Bq L⁻¹用のタンクAには943.4 mL、0.01 Bq L⁻¹用のタンクBに9.4 mL添加して供試原水を調製し、ポンプ(Masterflex製)により22時間^{かくはん}攪拌した。静置後、供試原水300 mLで共洗いした20 L容器(アズワン製)に分取し供試試料とした。この濃度調整水の¹³⁷Cs濃度は、約1 Bq L⁻¹(Sample1-1)、約0.01 Bq L⁻¹(Sample1-2)とした。

また陸水(Sample2)は、阿武隈高地内の池から、採水ポンプ(Masterflex製)で揚水し、懸濁物除去カートリッジ(孔径:1 μm、日本バイリーン製)を通過させたのち、200 Lローリータンク(スイコー製)3個に600 L程度採水した。実験室に水を持ち帰り、0.45 μmメンブレンフィル

Table 1 Chemical characteristics of water samples

		Sample 1-1	Sample 1-2	Sample 2
¹³⁷ Cs*	Bq L ⁻¹	0.98	0.012	0.098
pH		5.5	5.2	7.2
EC	μS cm ⁻¹	1.8	1.7	50.3
K ⁺	mg L ⁻¹	0.03	<0.02	0.5
TOC	mg L ⁻¹	<0.5	<0.5	0.9
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	0.13	<0.05	4
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	<0.02	<0.02	<0.02
¹³³ Cs	ng L ⁻¹	<1000	<1000	<1000

* ¹³⁷Cs activity was indicated as an arithmetic mean value of the results reported by the participants

ター (Advantec 製) でろ過したのちに, 500 L タンクに注水して, 22 時間攪拌した. 静置後に, 供試原水 300 mL で共洗いした 20 L ポリ容器に分取し供試試料とした.

2・2 試料性状

各試料の pH, EC 等の化学特性を Table 1 に示す. イオン交換水をベースとしている Sample1-1, 1-2 は, 共存イオン濃度は極めて低く, 陸水である Sample2 はカリウム (K), カルシウム (Ca) 等の共存イオン濃度がやや高い傾向があった. イオン交換水と実陸水を用いることにより, 共存イオンの影響を検討することができる.

各 20 L に小分けした供試試料中の pH, EC, Ca²⁺ イオン濃度を測定した結果, 試料間に濃度の差異はないことから, よく混合されていることを確認した. この試料水は, 各機関に冷蔵で送付し, 保管は冷蔵で行うように指示し, 前処理操作は送付後一定期間内に実施するように指示した.

2・3 試料前処理方法

水中の溶存態放射性 Cs の濃縮 (前処理) 方法として, 本研究では, 蒸発濃縮法, AMP 法, 固相ディスク抽出法, PB フィルターカートリッジ法, イオン交換樹脂法の五つの分析法を対象とした. Sample1-1 は 13 機関において 20 サンプル, Sample1-2 は 13 機関で 21 サンプル, Sample2 は 14 機関において 21 サンプルで精度比較試験を実施した. なお, Sample1-1, 1-2 と Sample2 で参加機関が一部異なったため合計で 18 機関が参加した. 前処理から分析まで各機関で測定を行い, 各機関での試験条件, 分析条件及び結果を取りまとめた. 分析はゲルマニウム半導体検出器を用いて実施し, 測定時間は指定せず, 各機関が通常の分析業務で実施している測定時間・設定している統計誤差範囲内で実施した. なお, 前処理方法ごとに測定試料の形状が異なるが, 各測定試料の形状に適した標準線源 (一部, 特別に作成し標準線源もある) を用いて校正をした. また, 各前処理方法の適用可能な濃度範囲, 回収率, 定量値の再現性についての詳細は, 2・3・1~2・3・5 及び参考文献を参照に

Table 2 Number of each concentration method for each sample

Concentration method	Sample 1-1	Sample 1-2	Sample 2
Evaporative Concentration	7	8	9
Solid-phase extraction disk	5	5	3
Zn-PB impregnated filter cartridge	4	4	4
AMP-Co-precipitation	3	3	4
Ion-exchange concentration	1	1	1
Total	20	21	21

されたい (例えば, AMP 法³⁸⁾, 固相ディスク抽出法²⁵⁾, PB フィルターカートリッジ法²⁴⁾, イオン交換法²⁸⁾).

各 Sample で実施した試験数を Table 2 に示す. 濃縮量は 20 L を基本とし, 固相ディスク抽出法で 5 L 以下のサンプルもあった. 測定時間は, Sample 1-1 では 189 から 180000 秒, Sample 1-2 では 20000 から 396333 秒, Sample 2 では 3124 から 86363 秒と, 機関によってさまざまであった. 以下に各濃縮法の概要を示す.

2・3・1 蒸発濃縮法

試料中に存在する放射性核種は, 性状や化学形態が不明なことが多いので, 沈殿分離やイオン交換を避け, 全量濃縮をする方法である. 試料をビーカー等に入れホットプレートやガスコンロ等で沸騰しないように穏やかに加熱し水分を蒸発させ, ゲルマニウム半導体検出器等で使用する測定容器で測定可能な量 (例えば 2 L) まで濃縮し, 測定容器に移して測定する. 完全に乾燥固化させる方法を蒸発乾固法, 乾燥固化させずゲルマニウム半導体検出器等で使用する測定容器で測定可能な量 (例えば 2 L) まで濃縮する方法を蒸発濃縮法という (本法では両方法を合わせて蒸発濃縮法と呼んでいる). 今回, 一部の機関では, 試料水に酸を加えることなく, 蒸発乾固を行った.

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」¹⁹⁾ や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」²⁰⁾ では, 蒸発乾固法が記載されている. 測定は, 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」²⁹⁾ に基づいた方法で実施した. 本方法は基本的に全量回収であるため, 放射性 Cs の損失は無視できるとみなす. また, 乾燥固化させない蒸発濃縮法は, 降水物 (雨水, ちり), 淡水, 海水中の放射性物質を分析する際の測定試料調製方法として, 従来から多く使われている^{9)12)30)~37)}.

水中の溶存態放射性 Cs を濃縮する場合には, 事前に孔

径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をすることが一般的であるが、 $1\ \mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙によるろ過やコロイド等の影響を除くため $0.10\ \mu\text{m}$ や $0.025\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をするケースもある。

本方法の特徴としては、使用する器具等は、一般的な化学実験で使用するもので対応できるため、低コストで容易に実施可能であり、前処理が可能で回収率が高い方法（ほぼ全量を回収できる方法）ではあるが、濃縮処理に多くの時間が必要である。一方、多数の機材を準備できれば、同時に複数の試料の濃縮が可能である。

2・3・2 AMP法 水中の溶存態Csに対して、AMPが特異的にCsを吸着することを利用した方法である。AMPは水溶性のため、比較的溶解速度が遅いpH 1以下の酸性溶液において溶存態Csを吸着した後、ろ過を行い、Cs-AMP化合物を回収し、回収試料を測定する方法である³⁸⁾。AMPは酸性溶液でも溶解するため、試料中のCsとAMPの攪拌後の沈殿静置は12時間以上、20時間以内とし、ろ過によりCs-AMP化合物を回収する必要がある。特徴は、陸水のみならず海水にも適応できる方法である点である。

測定は、 ^{134}Cs と ^{137}Cs を分別して測定する必要がある場合には、Cs-AMP化合物試料をゲルマニウム半導体検出器で測定する。 ^{137}Cs のみを目的とした場合、Cs-AMP化合物をさらに減容、精製し、低バックグラウンドベータ線測定装置で測定することもある。具体的には、Cs-AMP化合物を溶解し、 ^{137}Cs 以外の β 線核種(^{210}Pb や ^{40}K 等)を除去して、白金酸Csの沈殿を作製し、これを低バックグラウンドベータ線測定装置で測定を行う方法である。今回はCs-AMP化合物をゲルマニウム半導体検出器で測定する方法を摘要した。

2・3・3 固相ディスク法 水中の溶存態放射性Csを固相ディスクに捕集する方法である³⁹⁾⁴⁰⁾。福島原発事故以降、放射性Csへの適用が可能な固相ディスクを用いた国内での適用事例が増加している^{13)15)25)26)41)~43)}。固相ディスクは、 Cs^+ イオンを選択的に吸着するヘキサシアノ鉄酸塩主成分の吸着剤がポリテトラフルオロエチレンマトリックス中に保持された構成であり、直径47 mmで厚さ0.7 mmの製品（例えば、3M社が販売する3M (TM) エムポア (TM) ラドディスクセシウム）が市販されている。水試料のpH調整が不要で、常温での加圧通水ろ過という簡素な操作で迅速な濃縮処理ができる。試料を固相ディスクに通水させ、固相ディスクを測定する。

本方法の回収率は、既往文献によると、河川や用水路の採水試料に安定同位体Cs (^{133}Cs)を添加して求めた回収率は、(a) Cs負荷量が $10\ \text{mg}/\text{disk}$ 以下、(b) 通水速度が $400\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ 以下、(c) 試料水のpH 2~9の範囲、(d) K負荷量が $125\ \text{mg}/\text{disk}$ 以下のとき約100%であったことが報告されている²⁶⁾。また、 ^{137}Cs 添加実験においても回収率

が95%であった²⁶⁾。

2・3・4 PBフィルターカートリッジ法 水中の溶存態放射性Csを選択するPBを担持した不織布を使用し、水中の放射性Csを吸着させて回収する方法である。PB担持不織布は高さ1.5インチのカートリッジ上に加工されており、専用容器に接続しカートリッジに通水することで、水中の放射性Csを回収する方法である。本モニタリングシステムは、初期においてはPBが使用されていたが^{21)~23)}、最近では亜鉛置換体PBが採用されており²⁴⁾、さらに海水向けに銅置換体PBが開発されている⁴⁴⁾。陸水用の亜鉛置換体PB ($4\ \text{g}\ \text{m}^{-2}$ の亜鉛置換体PBを担持)の特徴は、97%以上の放射性Csを $2.5\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ の通水速度で回収が可能であり、20 Lの水中の溶存態放射性Csの濃縮が8分程度で可能なことである。亜鉛置換体PB担持不織布カートリッジの溶存態放射性Csの回収率は流速に依存し、 $0.5\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ で99%以上、 $2.5\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ で97%以上、 $5.0\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ で約90%、pH 3~10の範囲で同レベルの回収率が確保されている²⁴⁾。

放射能の測定は、カートリッジを専用容器に入れ、ゲルマニウム半導体検出器を用いて行う。湿潤状態・乾燥状態でも同様の方法・補正係数で測定可能なことが確認されている²⁴⁾。

2・3・5 イオン交換樹脂法 水中の溶存態放射性Csを、Na型の陽イオン交換樹脂に吸着させて回収する方法である。市販のハウジングに接続可能である。本方法は既存の軟水化技術をそのまま応用しており、用いる陽イオン交換樹脂も工業用に市販されているものである。通水後の水はそのまま河川に戻すことが可能であり、現場で採水することを目的に組み立てたセットアップである。特徴は、99%以上の放射性Csを $2.0\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ の通水速度で回収することが可能であり、20 Lの濃縮が10分程度で可能なことである。

イオン交換樹脂法の回収率については、以下のような報告がある。 ^{137}Cs 約35 Bqを20 Lの純水及び水道水に添加して吸着実験を行い、陽イオン交換樹脂は100 mLごとに層状にハウジング内に入れておき、それぞれをU8容器に入れてガンマ線測定で定量した。純水及び水道水どちらも3段階までで約99%が回収されていることが確認された。また、フィールド調査においても河川水を $2\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ で500 Lを流す実験を行った。この結果は一つの陽イオン交換樹脂に99%の放射性Csを回収できることを確認した²⁸⁾。

2・4 統計処理

分析結果については、IAEA-JAPAN-Proficiency Test等²⁷⁾を参考にし、一般的な統計指標である変動係数(以下、CV)及びzスコアを用いてパフォーマンスを評価した。変

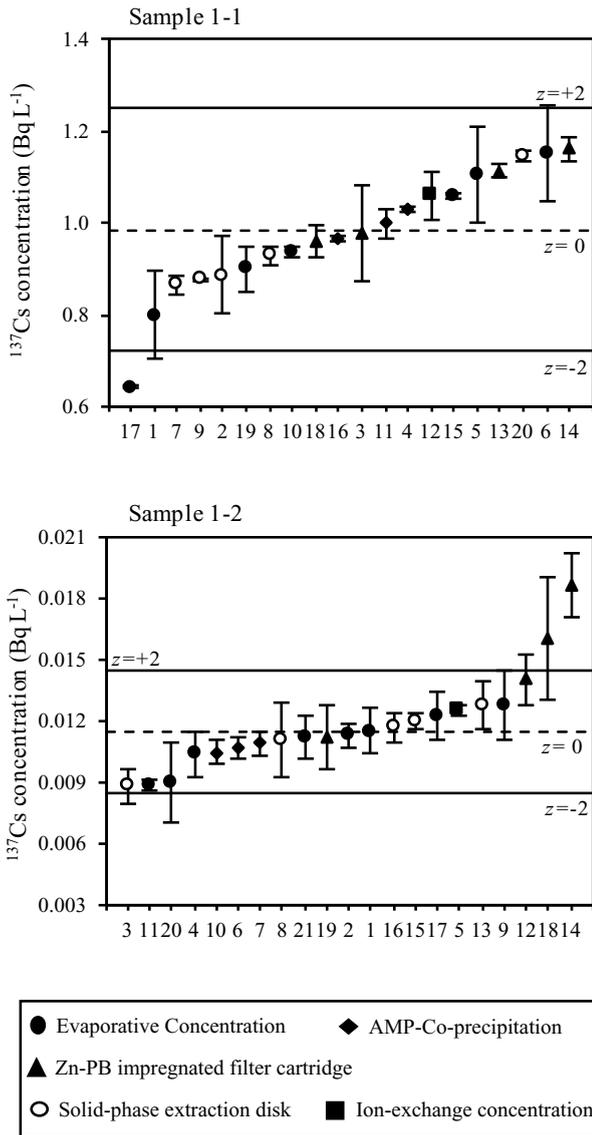


Fig. 1 Result of the ring test of Sample 1-1 and 1-2

動係数は、全結果及び手法ごとに、標準偏差を算術平均で除して算定した。また、zスコアの算定方法を以下に示す。

$$z\text{スコア}(z) = \frac{x_i - X}{\sigma} \quad (1)$$

ここで、 x_i : サンプル i の濃度、 X : 付与値、 σ : 技能評価の標準偏差、である。付与値、精度比較試験の標準偏差の算定方法及び付与値については、JIS Z 8405 のアルゴリズム A1 を参考にして算定した。

3 結果と考察

3.1 全体評価

Sample1-1, 1-2 及び Sample2 の分析結果及び zスコアを Fig. 1 と Fig. 2 に、試験結果変動係数を Table 3 に示す。全

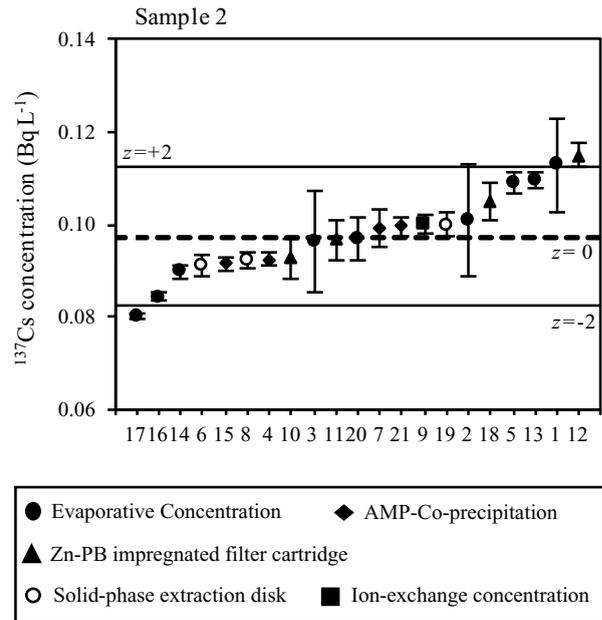


Fig. 2 Result of the ring test of Sample 2

62 データ中 57 データが zスコアが ± 2 以内に入っており、全データの CV は 8 ~ 13 % であり、全体的に良い再現性が確保されていた。

3.2 サンプルごとの前処理手法間の差異

前処理法ごとの各サンプル (Sample1-1, 1-2 及び Sample2) の変動係数を Table 3 に示す。AMP 法では異なる試験機関が実施した結果にもかかわらず、3 サンプルともに 2 ~ 4 % の CV 範囲に収まった。これは、試験実施機関が原発事故前から AMP 法による分析に取り組み、技術的に習熟していることや長時間測定がなされたために、測定誤差が小さくなったことが要因と考えられる。

一方、蒸発濃縮法による分析値の CV は、11 ~ 18 % であり他の方法と比較して少し高い値であった。これは、多機関 (Sample1-1: $n=7$, Sample1-2: $n=8$, Sample2: $n=9$) で実施され、今回の供試試料 (Sample1-1 と 1-2) のように塩類濃度が非常に低いと乾固物が非常に回収しにくいこと、測定時間が短い検体 (Sample1-1-1, 1-1-5, 1-1-6, Sample2-1-1, 2-1-2, 2-1-3) があり結果として測定誤差が大きくなってしまったこと等が原因と考えられる。

固相ディスク法は CV が 3 試料で 4 ~ 11 % であり、比較的良い結果が得られた。さらに、PB フィルターカートリッジ法の CV は、Sample1-1 と Sample2 では 8 ~ 9 % であったが、Sample1-2 は 18 % と高い値であった。これは Sample1-2 の三つの高濃度と測定されたサンプル (No.1-2-12, 1-2-18, 1-2-114) の結果が影響している (Table 3)。これらの検体濃度が高く測定された原因は明確でないが、短い測定時間が計測誤差を大きくした可能性が考えられる。

Table 3 Statistical result of each sample

Concentration method	n	Sample 1-1			n	Sample 1-2			n	Sample 2		
		Average (Bq L ⁻¹)	SD	CV		Average (Bq L ⁻¹)	SD	CV		Average (Bq L ⁻¹)	SD	CV
Evaporative concentration	7	0.94	0.17	18 %	8	0.011	0.001	12 %	9	0.098	0.011	11 %
Solid-phase extraction disk	5	0.94	0.11	11 %	5	0.011	0.001	12 %	3	0.094	0.004	4 %
AMP-co-precipitation	3	1.00	0.03	3 %	3	0.011	0.000	2 %	4	0.096	0.004	4 %
Zn-PB impregnated filter cartridge	4	1.05	0.09	8 %	4	0.015	0.003	18 %	4	0.100	0.009	9 %
Ion-exchange concentration	1	1.06	-	-	1	0.013	-	-	1	0.100	-	-
All	20	0.98	0.13	13 %	21	0.012	0.002	19 %	21	0.097	0.008	8 %

Table 4 Statistical result of each institutes

Concentration method	Institute	Number of sample	Normalized relative concentration		
			Average	S.D.	C.V.
Evaporative Concentration	A	3	0.76	0.08	11 %
	B	2	0.84	0.08	9 %
	D	4	0.93	0.09	9 %
	F	3	0.99	0.07	7 %
	R	1	0.99	-	-
	K	2	1.02	0.06	6 %
	L	2	1.05	0.07	7 %
	N	5	1.08	0.08	8 %
	Q	1	1.16	-	-
Solid-phase extraction disk	B	2	0.83	0.08	10 %
	D	3	0.95	0.05	5 %
	E	5	0.97	0.07	7 %
	P	3	1.05	0.10	9 %
AMP-Co-precipitation	C	3	0.95	0.03	3 %
	G	3	0.97	0.06	6 %
	M	3	0.97	0.06	6 %
	S	1	1.02	-	-
PB impregnated filter cartridge	B	3	1.01	0.09	9 %
	I	2	1.06	0.09	9 %
	J	3	1.14	0.16	14 %
	O	3	1.31	0.19	14 %
Ion exchange method	H	3	1.05	0.02	2 %

3.3 分析機関ごとの差異

Table 4 に分析機関ごとに正規化した濃度（サンプル濃度を当該サンプルの平均値で除して得た値）の 3 サンプルの平均値，標準偏差，変動係数を示す。

まず AMP 法を採用した 3 機関は，正規化後の平均値が 0.95～0.97，変動係数が 3～6 % であり，Table 3 で示したサンプルごとの結果と同様，非常に良い再現性が得られた。

一方，蒸発濃縮法は各機関の正規化平均値が 0.76～1.16

と少し広い範囲の測定値が得られたが，変動係数は 6～11 % と比較的小さかった。この結果から，蒸発濃縮法を用いた場合，測定機関内でのばらつきは小さいが，測定機関ごとに値がばらつくことが示唆された。この傾向は，Table 3 の各サンプルの CV が，機関ごとの CV (Table 4) よりも大きいことから推察される。最も正規化平均濃度が低い機関 A は蒸発乾固法を採用しており，先に述べた今回の供試試料 (Sample 1-1 と 1-2) のように塩類濃度が非常に低いと乾固物が非常に回収しにくかったことが理由と考えられる。

また，固相ディスク法は，正規化平均値が 0.83～1.05 と比較的低い濃度が出る傾向にあったが，±20 % 以内に収まっていることが確認された。変動係数は 5～10 % と比較的小さな値であり，測定機関内でのばらつきは大きくないことが示唆された。

PB フィルターカートリッジ法は，正規化平均値が 1.01～1.31 と比較的高い濃度が検出される傾向にあった。正規化平均値が 1.31 と高かった機関 O は，変動係数も 14 % と高いが，これは飛び抜けて測定値が高かった Sample 1-2 (Fig. 1 の右, No.14.) の値が影響をしていたと考えられる。また，機関 J の変動係数も 14 % と高いが，これは測定時間が短く計測誤差が大きかったことが原因と推察される。

4 結 言

陸水中の低濃度の溶存態放射性 Cs の測定を目的に，5 種類の濃縮（前処理）法を対象とし，研究機関等による 3 回の精度比較試験を実施した。その結果，おおむね今回用いた分析法いずれにおいても目的に資する精度が確保できることが明らかとなった。一方，今回の試験においては，各試験機関で通常の測定法で分析や計測することを条件に実施した。今後は，濃縮試料の放射性 Cs の計測時間等などについては調整を行う必要があることが判明した。

結論としては, AMP法は最も再現性が良い方法であったが, 異なる機関において, いずれの方法を用いても, 一定程度の精度が確保できることが確認された。これらの結果から, 評価に用いられた試験方法は, 陸水中の低濃度の水中の溶存態放射性 Cs 濃度の調査研究において, 目的に資する一定の分析精度を担保できると考えられる。このような陸水中の低濃度の放射性 Cs を対象とした複数の前処理方法も含む精度比較試験は, 世界的にもほとんど実施されておらず, 貴重な結果が得られた。

謝 辞

試料の採取及び調整においては農研機構東北農業研究センター農業放射線研究センターの方々, 産業技術総合研究所 軽部京子氏に多大なご協力を頂いた。ここに記して感謝する。また, 「水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会」において, 委員として参加いただいた石井秀樹(福島大学), 佐藤陸人氏(福島県農業総合センター), 齋藤隆氏(福島県農業総合センター), 坪山良夫氏(森林総合研究所), 難波謙二氏(福島大学), 村上道夫氏(当時東京大学, 現福島県立医科大学)オブザーバーとして参加いただいた二平聡氏(農林水産省), 永田修氏(農林水産省), 長澤沙織氏(当時環境省), 佐藤孝行氏(環境省), 上杉正樹氏(原子力規制庁), 及川真司氏(原子力規制庁), 錦織達啓氏(当時国立環境研究所), 柏倉晋氏(福島県), 五十嵐俊則(福島県), 事務局の川本徹氏(産業技術総合研究所), 南公隆氏(産業技術総合研究所)には, 本研究をすすめる上で多数の貴重なコメント, ご指摘を頂いた。御礼申し上げる。また, 本研究の一部は, 国立研究開発法人産業技術総合研究所 標準基盤研究, JSPS 科研費 JP26241023 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) 池内嘉宏: 日本原子力研究開発機構 平成 26 年度東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の分布データの集約及び移行モデルの開発事業成果報告書, Part1. 河川水における放射性セシウムの分析, 97 (2015), available from: <<http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/list/560/list-1.html>>, (最終アクセス日: 2015.08.14).
- 2) Y. Oura, M. Ebihara: *Geochem. J.*, **46**, 303 (2012).
- 3) S. Nagao, M. Kanamori, S. Ochiai, M. Inoue, M. Yamamoto: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 1617 (2015).
- 4) A. Sakaguchi, A. Kadokura, P. Steier, K. Tanaka, Y. Takahashi, H. Chiga, A. Matsushima, S. Nakashima, Y. Onda: *Geochem. J.*, **46**, 355 (2012).
- 5) S. Ueda, H. Hasegawa, H. Kakiuchi, N. Akata, Y. Ohtsuka, S. i. Hisamatsu: *J. Environ. Radioact.*, **118**, 96 (2013).
- 6) S. Nagao, M. Kanamori, S. Ochiai, K. Suzuki, M. Yamamoto: *Progress in Nuclear Science and Technology*, **4**, 13 (2014).
- 7) R. Yamashita, M. Murakami, Y. Iwasaki, N. Shibayama, K. Sueki, M. Saha, G. Mouri, S. Lamxay, H. O, Y. Koibuchi: *J. Water Environ. Technol.*, **13**, 179 (2015).
- 8) S. Ochiai, S. Ueda, H. Hasegawa, H. Kakiuchi, N. Akata, Y. Ohtsuka, S. i. Hisamatsu: *J. Environ.*

- Radioact.*, **144**, 86 (2015).
- 9) H. Tsuji, T. Yasutaka, Y. Kawabe, T. Onishi, T. Komai: *Water Research*, **60**, 15 (2014).
- 10) K. Yoshimura, Y. Onda, A. Sakaguchi, M. Yamamoto, Y. Matsuura: *J. Environ. Radioact.*, **139**, 370 (2015).
- 11) 亀田 豊, 山口裕顕, 玉田将文, 太田誠一: 水環境学会誌, **37**, 211 (2014).
- 12) N. Yoshikawa, H. Obara, M. Ogasa, S. Miyazu, N. Harada, M. Nonaka: *Sci. Total Environ.*, **481**, 252 (2014).
- 13) 藤村 恵人, 山口裕顕, 梅原孝之, 武藤景子: *Radioisotopes*, **62**, 841 (2013).
- 14) M. SHIN, T. KUBOTA, K. HAMADA, T. HITOMI, T. OTA: *J. Water Environ. Technol.*, **13**, 383 (2015).
- 15) 佐藤圭輔, 菊地綾華, 棚橋 弘: 土木学会論文集 G (環境), **69** (7), p. III_175-III_186 (2013).
- 16) 高橋嘉夫, 坂口 綾, 田中万也, 近藤宏壮, 範橋輝: 原子力規制委員会 平成 25 年度東京電力(株)福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の長期的影響把握手法の確立事業成果報告書, Part2. 放射性物質の移行メカニズム調査, 河川水系での放射性セシウムの移行状況調査, I. 表層土壌-河川系での放射性セシウムの移行状況調査, p. 173 (2014), available from: <<http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat03/pdf06/2-4.pdf>>, (最終アクセス日: 2015.04.14).
- 17) S. Iwagami, M. Tsujimura, Y. Onda, M. Nishino, R. Konuma, Y. Abe, M. Hada, I. Pun, A. Sakaguchi, H. Kondo: *J. Environ. Radioact.*, **166**, 458 (2017).
- 18) 辻村真貴, 山本政儀: 日本原子力研究開発機構 平成 23 年度放射能測定調査委託事業「福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の第二次分布状況等に関する調査研究」成果報告書 第 2 編「5. 放射性物質の包括的移行状況調査」様々な土地利用区画からの土壌水, 地下水, 渓流水, 湧水等を通じた放射性物質の移行状況, p. 229 (2012), <<http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat01/pdf05/02-05.pdf>>, (最終アクセス日: 2015.04.14).
- 19) 文部科学省: “放射能測定シリーズ 3 「放射性セシウム分析法」”, (1976).
- 20) 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」”, (1982).
- 21) T. Yasutaka, T. Kawamoto, Y. Kawabe, T. Sato, M. Sato, Y. Suzuki, K. Nakamura, T. Komai: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **50**, 674 (2013).
- 22) H. Tsuji, Y. Kondo, Y. Suzuki, T. Yasutaka: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**, 139 (2014).
- 23) 保高徹生, 辻 英樹, 今藤好彦, 鈴木安和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 499 (2013).
- 24) T. Yasutaka, H. Tsuji, Y. Kondo, Y. Suzuki, A. Takahashi, T. Kawamoto: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **52**, 792 (2015).
- 25) H. Yamaguchi, S. Ota, S. Tomita: SETAC Asia/Pacific 2012, (2012), (Kumamoto).
- 26) H. Yamaguchi, S. Ota, H. Tsukada: 20th World Congress of Soil Science, (2014), (ICC Jeju, Korea).
- 27) IAEA, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 29 (2013).
- 28) 水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会: 技術資料 環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法 (2015).
- 29) 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”], (1992).
- 30) 北島枝織, 畠山雅人, 土屋貴史, 保高徹生: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 513 (2013).
- 31) 久保田富次郎, 申文浩, 濱田康治, 人見忠良: 農村工学研究所技報, **217**, 85 (2015).
- 32) 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前処理法」”, (昭和57年7月).
- 33) 日本原子力研究開発機構: “福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の長期的影響把握手法の確立”, 成果報告書, p. 91 (2014).
- 34) 日本原子力研究開発機構: “福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の第二次分布状況等に関する調査研究”, 成果報告書 (第2編), p. 85 (2013).
- 35) 申文浩, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良: 農業農村工学会誌, **83**, 35 (2015).
- 36) 申文浩, 保高徹生, 松波寿弥, 高橋義彦, 久保田富次郎, 信濃卓郎: 農業農村工学会大会講演会講演要旨集, (2015).
- 37) T. Yasutaka, Y. Kawabe, A. Kurosawa, T. Komai: Monitoring dissolved radioactive cesium in Abukuma River in Fukushima Prefecture. Proceedings of environmental monitoring and dose estimation of residents after accident of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. (2012).
- 38) M. Aoyama, K. Hirose: *Radioactivity in the Environment*, **11**, 137 (2008).
- 39) D. M. Beals, W. G. Britt, J. P. Bibler, D. A. Brooks: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **236** (1-2), 187 (1988).
- 40) D. Beals, K. Hofstetter, V. G. Johnson, G. W. Patton, D. Seely: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248**, 315 (2001).
- 41) 伊藤健一, 宮原英隆, 氏家亨, 武島俊達, 横山信吾, 中田弘太郎, 永野哲志, 佐藤努, 八田珠郎, 山田裕久: 日本原子力学会和文論文誌, **11**, 255 (2012).
- 42) 永野哲志, 三田村久吉, 柳瀬信之, 長縄弘親, 安田健一郎, 山口裕顕: 日本放射線安全管理学会誌, **11**, 139 (2012).
- 43) 中野和典, 手塚公裕, 長林久夫, 亀田豊, 玉田将文: 生物工学会誌, **92**, 217 (2014).
- 44) T. Yasutaka, S. Miyazu, Y. Kondo, H. Tsuji, K. Arita, S. Hayashi, A. Takahashi, T. Kawamoto, M. Aoyama: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **53**, 1 (2016).

Comparison of Concentration Methods for Low-level Radiocesium in Fresh Water

Tetsuo YASUTAKA^{*1}, Moono SHIN², Yuichi ONDA³, Takuro SHINANO², Seiji HAYASHI⁴, Hirofumi TSUKADA⁵, Tatsuo AONO⁶, Kazuki IJIMA⁷, Sadao EGUCHI⁸, Koichi OHNO⁹, Yukihiko YOSHIDA¹⁰, Hiroshi KAMIHIGASHI¹⁰, Kiyoshi KITAMURA¹¹, Tomijiro KUBOTA¹², Norio NOGAWA¹³, Natsuki YOSHIKAWA¹⁴, Hiroaki YAMAGUCHI¹⁵, Keisuke SUEKI³, Hideki TSUJI⁴, Susumu MIYAZU¹², Yukiko OKADA¹⁶, Momo KURIHARA¹, Sandor TARJAN¹⁷, Hisaya MATSUNAMI² and Shigeo UCHIDA¹⁸

* E-mail: t.yasutaka@aist.go.jp

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Higashi Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

² Tohoku Agricultural Research Center, National Agriculture and Food Research Organization, 50, Harajukuminami, Arai, Fukushima-shi, Fukushima 960-2156

³ Center for research in Isotopes and Environmental Dynamics, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8572

⁴ National Institute for Environmental Studies, Fukushima Branch, 10-2, Fukasaku, Miharu-machi, Tamura-gun, Fukushima 963-7700

⁵ Fukushima Project Headquarters, Institute of Environmental Radioactivity, Fukushima University, 1, Kanayagawa, Fukushima-shi, Fukushima 960-1296

⁶ National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 1, Higarigaoka, Fukushima-shi, Fukushima 960-1295

⁷ Japan Atomic Energy Agency, 10-2, Fukasaku, Miharu-machi, Tamura-gun, Fukushima 963-7700

⁸ Institute for Agro-Environmental Sciences, National Agriculture and Food Research Organization, 3-1-3, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8604

⁹ National Institute of Public Health, 2-3-6, Minami, Wako-shi, Saitama 351-0197

¹⁰ Japan Environmental Measurement and Chemical Analysis Association, 2-3-4, Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo 134-0084

¹¹ Japan Chemical Analysis Center, 295-3, Sanno-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-0002

¹² Institute for Rural Engineering, National Agriculture and Food Research Organization, 2-1-6, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8609

- ¹³ Fukushima Future Center for Regional Revitalization, Fukushima University, 1, Kanayagawa, Fukushima-shi, Fukushima 960-1296
- ¹⁴ Faculty of Agriculture, Niigata University, 8050, Ikarashi 2 no-cho, Nishi-Ku, Niigata-shi, Niigata 950-2181
- ¹⁵ 3M Japan Limited, 9F Chiyoda First Building East Wing, 3-8-1, Nishikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0065
- ¹⁶ Tokyo City University, Faculty of Engineering Atomic Energy Research Laboratory, 971, Ouzenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215-0013
- ¹⁷ International Atomic Energy Agency Environment Laboratories, 2444, Seibersdorf, AUSTRIA
- ¹⁸ National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 4-9-1, Anagawa, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8555

(Received October 14, 2016; Accepted February 17, 2017)

A large amount of radiocesium was released from the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant of Tokyo Electric Power Company. The determination of dissolved and particulate radiocesium concentrations in water is important, which can be used as basic information for understanding the long-term radiocesium dynamics in the environment and the transfer of radiocesium to crops. Conventional quantitative methods include the evaporative concentration to the dryness method and the AMP method. These methods need to concentrate about 20–200 L of water due to the low concentration of the dissolved radiocesium. After the accident, several new methods, such as the Prussian blue filter cartridge method and the solid-phase disk method, have been developed and put to practical use. In this study, we carried out an accuracy evaluation test to assess five methods (*i.e.*, the evaporative concentration to dryness method, the AMP method, the Prussian blue filter cartridge method, the solid-phase disk method, and the ion-change resin method) using 3 types of water samples containing 0.01–1.0 Bq L⁻¹ of dissolved radiocesium. Our results showed that the *z*-scores of over 80 % of the measured data were within ± 2 and their CVs in the range of 8–13 %, indicating good reproducibility of these methods.

Keywords: dissolved radio Cs; fresh water; reproducibility; concentration method.