

## 土壌における放射性物質の動態と計測

齊 藤 敬

### 1 はじめに

今回の東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故に伴い、様々な種類の放射性核種が環境中に放出された。これらの核種のうち揮発性の高いヨウ素、セシウム、テルルなどの同位体は大気とともに拡散し、全国各地の土壌等に降下、堆積している。また揮発性の低いストロンチウム、ウラン、プルトニウムなども水素爆発などによって、原子力発電所周辺に降下している可能性も否定できない。さらに、原子力発電所の建屋内に貯まった高濃度の放射性汚染水が海水や地下に漏れだしていることもわかり、水中の放射性核種濃度の把握も求められている。

今回の事故に伴い環境中に放出された放射性核種は様々な研究機関等で測定され、ホームページ等で公開されているが<sup>1)2)</sup>、半減期の短いもの、例えば、<sup>132</sup>Te (半減期：3.20 日) <sup>133</sup>I (半減期：20.8 時間) などは再臨界を起こしていない限り、ほとんどが壊変してしまい、現在では測定することができない。そこで、原子力発電所から放出された可能性がある放射性核種のうち、表1に掲げた比較的半減期が長く、現在でも土壌試料において測定可能であるものを中心に解説をしたい。

### 2 環境中での放射性核種の状態

表1に掲げた核種のうち、いくつかにはバックグラウンドの放射能が存在している。ウラン、プルトニウム、ヨウ素の一部を除くこれらのものは、戦後から1981年まで行われた大気圏内核実験等によって大気に放出された放射性物質のグローバルフォールアウトの影響によるものである。そのため、これらの核種の放射能が検出されたからといって、今回の事故に起因したものであるかどうかは、過去のデータ等と比較して検証をする必要がある。

今回の事故で環境中に放出された放射性核種は、核燃料の燃料棒を溶解、破損して出てきたものであるため、酸化物として放出されエアロゾルなどに吸着して大気を循環しながら地上、海上に雨などとともに降下していると考えられる。地上降下したこれらの放射性核種は土壌粒子等の表面に吸着し、長期間にわたり堆積していることがわかっている。畑や水田のように耕されている土壌でない場合、放射性セシウム、放射性ストロンチウムは

表1 福島第一原子力発電所から放出された可能性のある放射性核種の性質と土壌中の放射能のバックグラウンドレベル

核種	半減期	壊変形式	主要なα・β線のエネルギー： MeV <sup>21)</sup>	主要なγ線のエネルギー： keV(放出率：%) <sup>21)</sup>	バックグラウンド <sup>7)9)22~26)</sup>	
					Bq/kg(乾燥土)	備考
<sup>89</sup> Sr	50.5 d	β <sup>-</sup>	1.50	—	0.000-14 (0-5 cm)	<sup>90</sup> Sr
<sup>90</sup> Sr	28.7 y	β <sup>-</sup>	0.546	—	0.035-8.0 (5-25 cm)	
<sup>99</sup> Tc	2.11×10 <sup>5</sup> y	β <sup>-</sup>	0.294	—	0.081-0.58	
<sup>129</sup> I	1.57×10 <sup>7</sup> y	β <sup>-</sup>	0.154	0.0396 (7.5)	(0.9-42)×10 <sup>-3</sup>	<sup>129</sup> I
<sup>131</sup> I	8.07 d	β <sup>-</sup>	0.606・0.334・0.248 他	365(81.7)・637(71.7)		
<sup>134</sup> Cs	2.06 y	β <sup>-</sup>	0.658・0.0888・0.415 他	605(97.6)・796(85.6)	0.14-60 (0-5 cm)	<sup>137</sup> Cs
<sup>136</sup> Cs	13.2 d	β <sup>-</sup>	0.341・0.657・0.408	341(42.3)・819(100)・1408(80.3)		
<sup>137</sup> Cs	30.2 y	β <sup>-</sup>	0.514・1.176	662(85.1)		
<sup>234</sup> U	2.46×10 <sup>5</sup> y	α	4.77・4.72	—	2-59	<sup>238</sup> U
<sup>235</sup> U	7.04×10 <sup>8</sup> y	α	4.37・440	144(11.0)・185(57.2)		
<sup>236</sup> U	2.34×10 <sup>7</sup> y	α	4.49・4.45	—		
<sup>238</sup> U	4.47×10 <sup>9</sup> y	α	4.15・4.20	—		
<sup>238</sup> Pu	87.7 y	α	5.50・5.46	—	ND-0.16	
<sup>239</sup> Pu	2.41×10 <sup>4</sup> y	α	5.16・5.11・5.14	—	ND-5.6	<sup>239+240</sup> Pu
<sup>240</sup> Pu	6560 y	α	5.17・5.12	—		
<sup>242</sup> Pu	3.73×10 <sup>5</sup> y	α	4.90・4.80	—		

表層から20 cm位までの部分にこれまで降下した放射性核種のほぼすべてが堆積しているため、土壌採取器などで30 cm程度のコアをサンプリングすれば、深さ方向の放射能のプロファイルがわかる<sup>3)4)</sup>。プルトニウムもまた、表層から20 cm位で約90%の<sup>239+240</sup>Puが堆積している<sup>5)</sup>。Ivanovらが<sup>6)</sup>測定したチェルノブイリの原子力発電所の事故によって土壌に堆積した放射性セシウム・ストロンチウムの鉛直分布を図1に示す。ほとんどの放射性セシウム、ストロンチウムは表層に留まっ

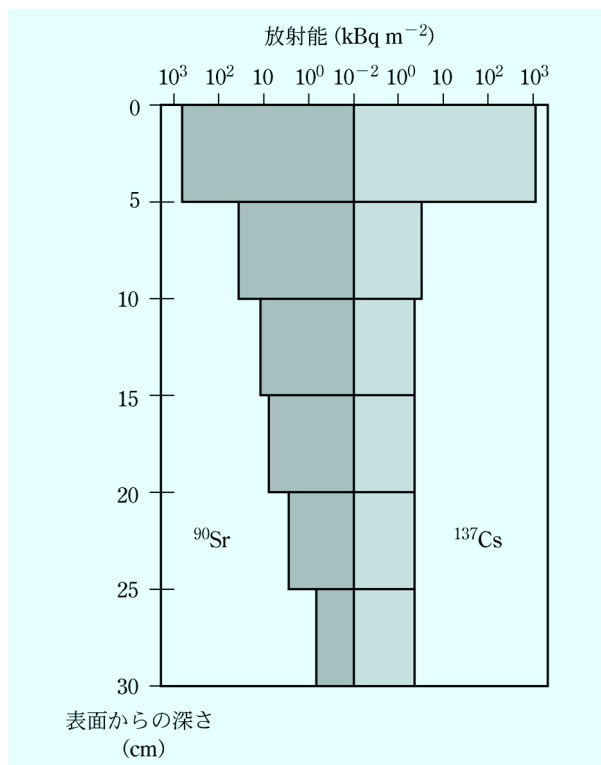


図1 1988年のチェルノブイリ土壌（Kopachy）の $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ 鉛直分布 {Y. A. Ivanov *et al.*, *J. Environ. Radioactivity* (1997)<sup>6)</sup>より}

ており、原発事故の2年後においても $^{137}\text{Cs}$ の99%、 $^{90}\text{Sr}$ の92%が表層から5 cmまでにあった。さらに、Sahooら<sup>7)</sup>が2001年に採取したチェルノブイリ周辺土壌の $^{129}\text{I}$ の測定においても、トータルインベントリの86%が表層の6 cmまでに集積していることを報告している。そこで、事故後あまり時間が経過していなければ、耕作により攪拌されていない土壌を5 cm程度の深さで採取すれば、今回の事故で放出され降下したこれらの放射性核種のほぼ100%を回収できる。

しかし、Tagamiら<sup>8)</sup>によると他の放射性核種同様グローバルフォールアウトによって堆積していると思われる $^{99}\text{Tc}$ に関しては、土壌中の大部分は表層から20 cmにあるものの50 cm程度まで検出されており、他の核種より移行速度が速いことを報告している。これは、テクネチウムが4価の $\text{TcO}_2$ および7価の $\text{TcO}_4^-$ をとり、土壌に吸着したテクネチウムのうち水溶態である $\text{TcO}_4^-$ の部分が浸出し、雨水等とともに浸出することを示唆している。しかしエージング効果により、土壌中での結合形態が変化し、しだいに浸出しにくい鉄・マンガン酸化物結合態や結晶態に変化し土壌中に留まると考えられている<sup>9)</sup>。

### 3 放射性核種の試料前処理・測定方法

#### 3.1 放射性セシウム<sup>10)</sup>

土壌中の放射性セシウムを測定するには、NaI(Tl)シンチレーション検出器またはゲルマニウム半導体検出器

を用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーが有効である。これらの測定器は複雑な前処理を必要とせず、試料を非破壊かつ複数の核種を同時に定量できる。セシウムに関しては $\beta$ 線測定では分別が難しい $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{136}\text{Cs}$ および $^{137}\text{Cs}$ の同時定量が可能である。特に近年は、ゲルマニウム半導体検出器のほうが、エネルギー分解能が高く精度よく $\gamma$ 線ピークを分離できるため頻繁に用いられている。実際に、今回の原子力発電所の事故後に福島県にて採取した土壌の $\gamma$ 線スペクトルの一例を図2に示す。

$\gamma$ 線スペクトロメトリーは非常に簡便に測定が可能であるが、測定試料のジオメトリーによって各エネルギーに対する検出効率<sup>11)</sup>が変化するので注意が必要である。つまり、測定器に設置する試料の位置、試料の形状によって検出効率が変わってくる。そのため、標準試料（標準線源）と測定試料のジオメトリーを合わせて測定を行う必要がある。一般的な土壌試料に対してはU-8容器（48 mm $\phi$ 、容積100 mL、スチロール樹脂製）のような密封できる容器に試料を充填し測定を行う。また、得られたピークの検出率は放射性セシウムの濃度が不明な標準土壌試料（例えばIAEA-444, Gamma emitting radionuclides in soil）を、測定試料と同じ容器に充填し、ジオメトリーを合わせ標準線源として測定することにより求める。さらに、試料と標準線源において組成や密度が大きく異なる場合、試料の自己吸収も無視できなくなる場合がある。その場合は試料の組成を調べ、それぞれの元素の質量吸収係数の値から補正を行うとよい。

また測定する試料内部で放射能強度に偏りがある場合も、測定値が変化するので注意が必要である。溶液の試料を測定する場合はほとんど影響はないが、土壌試料を測定する場合は深さ方向で濃度が異なるため問題が発生することがある。先にも述べたが、今回の原子力発電所の事故によって放出された放射性物質は、土壌のごく表層にしか存在しないため、数cmの深さで柱状に採取した土壌試料の放射能は、表面部分が最も強く深さ方向に従い急激に減少するプロファイルを持つ。そのため必要に応じ測定試料をよく攪拌<sup>12)</sup>し試料内の放射能の分布を均一化した形にして測定する。

土壌に含まれる放射能の弱い放射性セシウム等を測定する場合、土壌に含まれる天然の放射性核種の影響も無視できなくなってくる。土壌にはウラン、トリウム、またそれらの壊変系列に属する娘核種（ $^{214}\text{Bi}$ 、 $^{228}\text{Ac}$ 等）、宇宙線生成核種である $^7\text{Be}$ 、および $^{40}\text{K}$ などが含まれており、これらの核種から放出される $\gamma$ 線やコンプトン散乱によるバックグラウンドにより、目的核種のピークが隠れてしまったり、測定誤差が大きくなったりする場合も出てくる。その場合はセシウムを分離して測定する必要がある。試料にセシウムの担体（安定核種のセシウム）を一定量加え、水酸化ナトリウムを用いてアルカリ浸出させ、陽イオン交換やリンモリブデン酸アンモニウムに

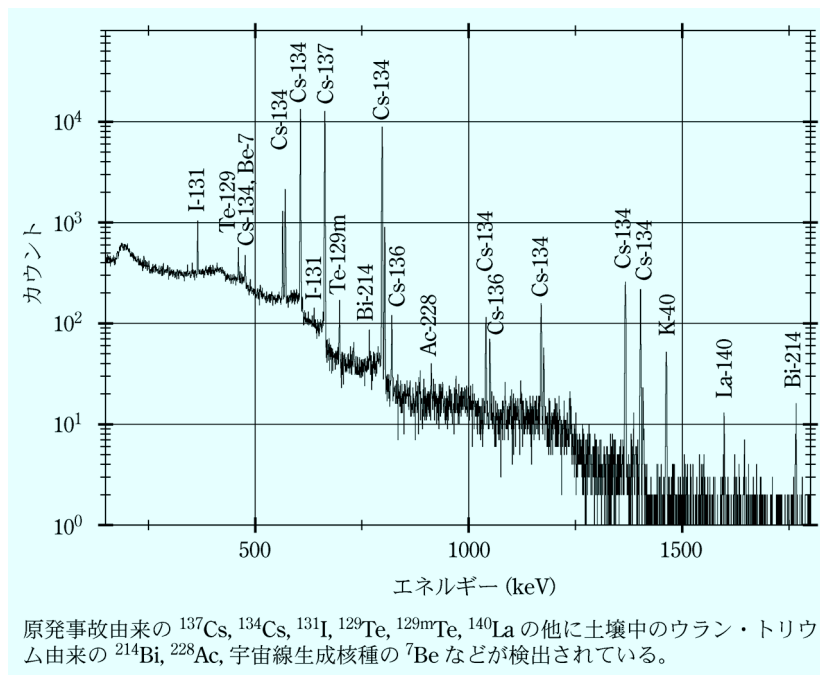


図2 福島県の土壤試料のγ線スペクトル（2011年5月採取）

よる共沈によってセシウムを濃縮し、γ線スペクトロメトリーを行う。その後、加えたセシウムの担体の回収率から濃度を求める。

### 3・2 放射性ヨウ素<sup>11)12)</sup>

土壤中の放射性ヨウ素を測定するには、<sup>131</sup>I に関しては放射性セシウムと同様にγ線スペクトロメトリーで測定するのが有効である。実際上記の放射性セシウムの測定方法で土壤の放射能を測定すれば、<sup>131</sup>I のピークが検出される。また、<sup>129</sup>I は半減期が長く、γ線のエネルギーも小さく放出率も小さいため、γ線スペクトロメトリーにて測定することは難しい。そこで、以前は中性子放射化によって<sup>127</sup>I (n, 2n)<sup>126</sup>I および<sup>129</sup>I (n, γ)<sup>130</sup>I によって生成した<sup>126</sup>I と<sup>130</sup>I から放出されるγ線から放射能を求めていた。しかし近年は ICP-MS にて直接<sup>127</sup>I および<sup>129</sup>I を測定する方法が多くなってきている。これは試料（10 g 程度）を燃焼し、発生した気体状ヨウ素を活性炭に捕集後、アルカリ溶液で浸出、または試料を炭酸ナトリウム溶液と、亜硫酸ナトリウム溶液でアルカリ溶出させたのち、陰イオン交換にて分離・精製後、ICP-MS により<sup>127</sup>I および<sup>129</sup>I を測定し、試料中の<sup>129</sup>I 濃度を求める。さらに、加速器質量分析（AMS）による分析方法なども開発され<sup>7)</sup>、1 g 程度の試料でも十分測定可能になってきている。

### 3・3 放射性ストロンチウム<sup>13)</sup>

今回の原子力発電所の事故によって放出された可能性のある、放射性ストロンチウムは<sup>90</sup>Sr と<sup>89</sup>Sr が主であるが、これらはともに壊変によるγ線を放出しないためγ線スペクトロメトリーを行うことができない。そこ

で、ストロンチウムを単離し液体シンチレーションカウンターや低バックグラウンド2πガスフロー計数装置などを用いてβ線を測定する。しかし、これらの核種を分離することや同時定量することは難しい。さらに<sup>90</sup>Sr はβ壊変後娘核種である<sup>90</sup>Y になるが、<sup>90</sup>Y も放射性核種であり逐次壊変する（β壊変、半減期：60.1 h）。そこで、ストロンチウムを分離させた後2週間程度経過させ、<sup>90</sup>Y が放射平衡（永続平衡）に達した後、<sup>90</sup>Sr + <sup>90</sup>Y + <sup>89</sup>Sr の放射能を測定し、さらにミルキングにより<sup>90</sup>Y を分離して<sup>90</sup>Sr の放射能を間接的に求め、<sup>90</sup>Sr + <sup>90</sup>Y + <sup>89</sup>Sr の放射能から<sup>90</sup>Sr の寄与を差し引くことによって<sup>89</sup>Sr の放射能を求める。

放射性ストロンチウムの分析の前処理は、土壤試料を強熱し、有機物を分解させてから担体を加え1 M 程度の塩酸または硝酸にてストロンチウムを抽出する方法を用いる。この溶出法ではセシウムも溶出できるが強熱するとセシウムが揮発するため、同時に分離・測定を行う場合は強熱する温度と時間に注意して行う。これらの溶液は陽イオン交換法や発煙硝酸法によってストロンチウムの分離を行う。

### 3・4 テクネチウム<sup>8)9)14)</sup>

テクネチウムも放射性ストロンチウム同様γ線を放出しないため、γ線スペクトロメトリーを行うことができない。そこで、回収率を求めるスパイクとして、<sup>95m</sup>Tc（半減期：61 d）や<sup>99m</sup>Tc（半減期：6.01 h）を添加し、液体シンチレーションカウンターによるβ線測定やγ線測定にて回収率を求める。ICP-MS にて<sup>99</sup>Tc を求める場合、<sup>99</sup>Tc が壊変して生成する同重体の<sup>99</sup>Ru が妨害元素となる。そこで、測定の前にこの核種の分離を行う



必要がある。

前処理としては、土壌試料を強熱し発生した気体を水でトラップしたり、試料を硝酸などととも温めテクネチウムを抽出させたりする。抽出液を硝酸酸性にして、抽出クロマトグラフ物質である TEVA resin 等に吸着させ、共存元素や  $^{99}\text{Ru}$  を分離し測定を行う。

### 3.5 ウラン・プルトニウム<sup>15)~20)</sup>

ウランやプルトニウムは $\alpha$ 線を放出するため、それぞれの元素を単離したのち電着操作にて薄い線源を作製し、表面障壁型半導体検出器 (SSBD) 等を用いて $\alpha$ 線スペクトロメトリーにて定量をする。近年は、線源の作製に電着操作のかわりにフッ化サマリウムや水酸化サマリウムで共沈させる方法なども用いられる。サマリウムには天然でも放射性同位体  $^{147}\text{Sm}$  (半減期:  $1.06 \times 10^{11}$  y) が存在し、かつ $\alpha$ 壊変をするため  $^{147}\text{Sm}$  を測定の際の内標準としても利用できる。

また、 $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  は $\alpha$ 線のエネルギーが近いため、SSBDの分解能 (20 keV 前後) ではピークの分離ができない。そこで、 $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  は  $^{239+240}\text{Pu}$  として表すことが多い。さらに  $^{236}\text{U}$  は存在比が小さく ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 10^{-8} - 10^{-11}$ )、 $^{235}\text{U}$  のピークとの分離も難しいため、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーで測定することは難しい、そこで近年はウラン、プルトニウムの測定には ICP-MS、TIMS および AMS を使うことも多い。

試料は、酸分解または酸による抽出を行い、硝酸系の溶液にして陰イオン交換または抽出クロマトグラフ物質を用いた抽出により、ウラン・プルトニウムを単離する。また、土壌には同じアクチノイド系列で $\alpha$ 線放出核種であるトリウムがウラン以上に存在しており、混入すると $\alpha$ 線スペクトルの妨害 (例えば  $^{234}\text{U}$  と  $^{230}\text{Th}$  のピークが重なる) となるので注意が必要である。

## 4 おわりに

土壌に限らず、一般的な環境試料には様々な放射性核種が含まれており、分析技術の向上により、いままで見えていなかった極微量な核種まで測定できるようになってきた。今回の原子力発電所の事故で様々な放射性核種が検出されたことがマスコミ等によって報告されているが、微量な放射性核種の場合、本当に原発事故に起因したものであるのかどうかしっかりと精査し、正しい情報を発信できることが、今後ますます求められていくものと考えられる。

### 文 献

- 1) 日本放射化学会：緊急時環境放射能モニタリングデータ、<http://www.radiochem.org/kinkyu/index.html> (2011/5/18 確認)。
- 2) 高エネルギー加速器研究機構：環境放射線の測定結果、<http://www.kek.jp/quake/radmonitor/index.html> (2011/5/18 確認)。

- 3) 木方展治, 藤原英司, 井上恒久, 栗島克明, 大瀬健嗣, 第 52 回環境放射能調査研究成果発表抄録集, p. 11 (2010)。
- 4) T. Fukuyama, Y. Onda, T. Gomi, K. Yamamoto, N. Kondo, S. Miyata, K. Kosugi, S. Mizugaki, N. Tsubonuma: *Hydrol. Process*, **24**, 596 (2010)。
- 5) 藤田博喜, 渡辺 均, 武石 稔: サイクル機構技報, No. 25, 45 (2004)。
- 6) Y. A. Ivanov, N. Lewyckyj, S. E. Levchuk, B. S. Prister, S. K. Firsakova, N. P. Arkhipov, A. N. Arkhipov, S. V. Kruglov, R. M. Alexakhin, J. Sandalls, S. Askbrant: *J. Environ. Radioactivity*, **35**, 1 (1997)。
- 7) S. K. Sahoo, Y. Muramatsu, S. Yoshida, H. Matsuzaki, W. Rühm. *Radiat. Res.*, **50**, 325 (2009)。
- 8) K. Tagami, S. Uchida: *J. Nucl. Radiochemical Sci.*, **3**, No. 2, 1 (2002)。
- 9) 植頭康裕, 渡辺 均, 武石 稔, 篠原邦彦: サイクル機構技報, No. 9, 139 (2001)。
- 10) 文部科学省: 放射性セシウム分析法 (昭和 51 年改訂), (1976)。
- 11) 文部科学省: 環境試料中ヨウ素 129 迅速分離法 (2004)。
- 12) 文部科学省: ヨウ素-129 分析法 (1996)。
- 13) 文部科学省: 放射性ストロンチウム分析法 (平成 15 年改訂) (2003)。
- 14) Eichrom Technologies, Inc. Analytical Procedures: Procedure TCS01 Rev. 1.8 (Apr. 29 2002)。
- 15) 文部科学省: プルトニウム分析法 (平成 2 年改訂) (1989)。
- 16) H. Kikunaga, Y. Kasamatsu, K. Takamiya, T. Ohtsuki, H. Yuki, A. Yokoyama, T. Nakanishi, T. Mitsugashira: *Applied Radiation and Isotopes*, **67**, 539 (2009)。
- 17) T. Mitsugashira, M. Hara, P. Kim, K. Nakashima, K. Nakayama: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 201 (2003)。
- 18) M. Aoyama, K. Hrose: "Analysis of Environmental radionuclides", Edited by P. P. Povinec, p. 137, (2008), (Elsevier, Amsterdam)。
- 19) P. Steier, M. Bichler, L. K. Fifield, R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, F. Quinto, S. Richter, M. Srncik, P. Terrasi, L. Wacker, A. Wallner, G. Wallner, K. M. Wilcken, E. M. Wild: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **266**, 2246 (2008)。
- 20) M. Srncik, E. Hrnccek, P. Steier, G. Wallner: *J. Environ. Radioactivity*, **102**, 331 (2011)。
- 21) R. B. Firestone, C. M. Baglin: "Table of Isotopes (Eight Edition)", Edited by S. Y. F. Chu, (1999), (WILEY-VCH, Weinheim)。
- 22) UNSCEAR: "SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION", UNSCEAR 2008 REPORT Vol. I., (2008)。
- 23) 梶原陽子, 松田秀夫, 庄子 隆, 真田哲也, 渡邊右修: 第 52 回環境放射能調査研究成果発表抄録集, p. 21 (2010)。
- 24) 川村隆夫, 武田健治, 越川昌義, 渡邊右修: 第 52 回環境放射能調査研究成果発表抄録集, p. 31 (2010)。
- 25) 御園生淳, 磯山直彦, 及川真司, 鈴木千吉, 藤井誠二: 第 52 回環境放射能調査研究成果発表抄録集, p. 55 (2010)。
- 26) Y. Muramatsu, S. Uchida, Y. Ohmoto: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **138**, 377 (1990)。



齊藤 敬 (Takashi SAITO)

大阪大学安全衛生管理部 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-1)。明治大学大学院理工学研究科工業化学専攻修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》ラジウム同位体比を利用した北投石の年代と生成メカニズムの推定。《主な著書》“大学基礎・専門課程の化学実験マニュアル” (共著) (共立出版)。《趣味》食べ歩き。