

# パッシブサンプリング手法を用いた水中放射性セシウムの新しいモニタリング手法の確立

亀 田 豊

## 1 はじめに

2011年3月11日、東北地方太平洋沖地震が発生し、福島第一原子力発電所事故により大量の放射性物質が環境中に排出された。この結果、報道関係には注目されにくい我々科学者や学会、地方行政にも多かれ少なかれ影響が押し寄せているが、情報網が特化する科学者社会にはこの手の情報は入手しにくい。例えば、ロボット開発ではこの災害がきっかけでヒューマノイド・人型ロボットの開発が世界的に発展し、関係者の中には大学の地位を捨てて独自の研究チームを新設し、ロボット開発に心血を注いでいる研究者もいるようだ。幸か不幸か筆者もこの放射性物質の環境中放出がきっかけとなり、企業、地方行政、大学の所謂「産官学」の衝突・連携が渦巻く潮流を現在漂流することとなった。そしてたった2年の漂流の末、現在では「パッシブサンプラーによる環境中放射性セシウムのモニタリング方法の開発」にたどり着き、さらに「パッシブサンプラーの国内環境行政及び環境ビジネスへの新しい橋頭堡」という島にたどり着きつつある。

ここでは、水中の汚染物質の分析方法としては国内では知られていないパッシブサンプリング技術の基礎と必要性の高まりについて紹介するとともに、産官学のハイブリッドチームが技術開発を含めた、パッシブサンプラーを国内に浸透させる市場基盤整備までの「秘話」を紹介させていただきたい。

## 2 水環境研究分野、水環境行政分野にとってのサンプリング

筆者の所属する環境化学や環境科学の水域分野では、汚染物質等のサンプリング方法は大きく2種類に分類される。「パッシブサンプリング」と「アクティブサンプリング」である。パッシブサンプリングは、環境媒体中にディスク等の捕集剤を一定期間放置し、分析対象物質の捕集剤への拡散現象を利用して、対象物質を捕集剤に吸着させる方法で、文字どおり passive Establishment of Novel Monitoring Method for Radio Active Caesium in Surface Water Using Passive Sampling Methods.



図1 河川水のグラブサンプリング

(受動的)である。捕集した分析対象物質量を設置日数と室内キャリブレーション試験で求めたサンプリングレートで除することで設置期間平均濃度 (time-weighted average concentration : TWA)を推定できる。

一方、アクティブサンプリングは環境媒体である水や大気をポンプ等により強制的に捕集剤へ通過させ捕集剤に吸着させる。なお、水中の汚染物質調査では大気調査とは異なり、オンサイトで行うアクティブサンプリングはごく稀であり、バケツ等による「採水」が一般的なサンプリング方法である。この場合は「グラブサンプリング」とも呼ばれる(図1)。

筆者は学生時代から国立の研究機関のポスドク、地方の環境研究所(地環研)に就職し、現在の大学に着任するまで、主に環境水中の有機微量汚染物質、例えばダイオキシン類等の残留性汚染有機化合物(POPs)や内分泌攪乱物質(環境ホルモン)、最近では pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) といった emerging contaminants と呼ばれる汚染物質の分析方法や環境中挙動に関する研究、調査業務を行ってきた。このような微量汚染物質の研究に携わる人種にとって「サンプリング」操作の持つ重要性は予想以上に高い。なぜなら、データの評価は平衡状態(平水時)の濃度データで行われるため、データには時間的あるいは空間的な代表性が必要とされる。ところが、これ

ら微量汚染物質の環境中濃度レベルは、ng/Lが常識になりつつある（放射性物質は強いて重量換算で表現すればpg/L以下）ため、調査日時や調査時の天候、調査地点、さらには調査方法や調査員のサンプリング技術レベル等の差異が、サンプリング後段の分析操作以上に濃度結果へ大きな誤差を与えてしまうためだ。そのため、環境基準点の水質調査業務を行う地環研等ではグラブサンプルの時空間的代表性を確保するため、降雨影響の無い晴天日決定のため、天気予報とにらめっこしたり、潮位や流域環境の特性等を加味するなどして採水日時にかなりの神経を削っている。梅雨の時期などはサンプリング条件を満足する日程の確保が特に困難である。筆者も地環研の勤務時にはこの調査業務の重要性を厳しく教育していただいたが、この地道で時間効率性も低く、天気により振り回される原始的な「グラブサンプリング」調査方法の時空間的代表性の科学的信頼性、科学的解釈の不明確な点に筆者は釈然としていなかった。さらに、行政的解釈も曖昧でグラブサンプリングで環境上問題がないと評価された水域でも季節や天候、経済活動等のイベント時には水生生物の大量斃死等の「水質事故」も生じていたのも事実であり、特に近年の変動の著しい都市内気候における水環境評価にはグラブサンプリングによる時間的代表性の評価限界を感じていた。

### 3 パッシブサンプラーとの出会いと感動（沖縄編）

グラブサンプリングに釈然としなかった地環研勤務当時、筆者は化粧品中に使用される紫外線吸収剤（日焼け止め）の環境水中分析手法を確立したが<sup>1)</sup>、これらの紫外線吸収剤がサンゴの白化現象を促進する論文<sup>2)</sup>が発表され、話題となった。この論文ではやや高濃度の紫外線吸収剤を室内試験でサンゴに暴露させた結果、白化が促進したことを論じているが、当時、そして現在も実際のサンゴ礁水域の紫外線吸収剤の濃度レベルは不明で、実環境中での紫外線吸収剤のサンゴの白化の促進の可能性が懸念されていた。そこで、筆者は自らの確立した分析方法を元に沖縄のサンゴ礁水域とその汚染源と考えられる隣接ビーチの調査を思案した。その際、問題になったのがビーチやサンゴ礁水域特有の水理学的環境、つまり潮の干満を中心とした時間的変動の大きい水理学的環境条件下における濃度の時間的代表性の確保とサンゴ礁の存在する、頻繁に採水不可能な海底での濃度といった空間的代表性の確保だった。これらの問題を解決したのがパッシブサンプラーだ。折りしも、タイミングよく開催された日本環境学会のポスター会場にてオーストラリア研究機関のAllinson Mayumi氏のパッシブサンプラーの発表を目撃したことが「運命的」であった。当時は水中の汚染物質の

モニタリングにパッシブサンプラーを利用した国内研究は数例しかない稀有な研究だった。さらに民間研究助成も幸運にもトントン拍子で採択され、「TRIMPS」と呼ばれるパッシブサンプラーを用いた、沖縄のビーチとそれに隣接するサンゴ礁水域の紫外線吸収剤の通年モニタリングを準備期間半年程度で開始できた。TRIMPSは世界に存在する水中パッシブサンプラーの中でも特に安価で構造が単純なタイプである。オーストラリアで販売されている家庭用水製造袋に2.24-トリメチルペンタン 10 mLを入れ、密封してそれを海域やビーチに設置するだけである。設置中に紫外線吸収剤などの比較的疎水性の化学物質がオンサイトで2.24-トリメチルペンタン内に濃縮され、回収後特殊な前処理なしで、直接ガスクロマトグラフ質量分析計にインジェクトし、紫外線吸収剤が分析できる。筆者らは海水浴シーズン前の3月からシーズン終了後の10月まで1か月ごとにTRIMPSを設置、回収しモニタリングを行った。その結果、海水浴シーズン開始とともにビーチや隣接サンゴ礁水域中の紫外線吸収剤濃度が上昇し、シーズンオフ後は低濃度となる経月変化や隣接するサンゴ礁水域へのビーチ汚染水の移流拡散、さらにはビーチの水泳客の属性（在日アメリカ人、県内、本州の観光客）に反映したビーチごとの紫外線吸収剤の汚染特性も明らかとなった。モニタリング当初、筆者らはTRIMPSの構造の単純さからng/Lレベルの微量分析の可能性に疑心を抱いたが、結果はng/Lレベルでも対応可能な十分な成果であり、パッシブサンプラーの時空間的代表性やオンサイト濃縮特性に感動せざるをえなかった。

### 4 パッシブサンプラーを巡る出会いと別れ（震災編）

沖縄のモニタリングの成功直後、東北地方太平洋沖地震が発生し、放射性物質の環境中拡散が社会問題になった。それまで筆者は放射性物質分野で素人同然だったが、微量汚染分析法の開発や生物への移行濃縮性を有する汚染物質の研究経験からどうにか自分の経験を活かさないかと考えた。東北地方の大学出身であったため、知人や第二の故郷を助けたい心もあった。震災当時の放射性セシウムの問題は①水中の放射性セシウム分析には高額なゲルマニウム半導体検出器で数万秒の測定時間が必要、②20~100 Lの環境水を採取、数十時間熱濃縮する必要、③環境水のサンプルの輸送困難、④マンパワー不足、⑤不十分なモニタリング地点数と頻度であった。現在もこれらの問題の多くは解決していない。筆者はこれらを解決するデバイスこそがパッシブサンプリング法と捕集剤となるラドディスク（住友スリーエム株式会社製）であることを直感的に思いついた。つまり、オンサイトで放射性セ

シウムをディスクに濃縮させ、高濃度に濃縮したディスクを安価な食品用のシンチレーションカウンターを用いて短時間で分析するアイデアだ。そこで、研究者の端くれにも満たない筆者は、無謀にも住友スリーエム株式会社（以後住友3M）にそのアイデアを直接伝えた。この手の話は通常、断られるのが常であることは言うまでもない。ところが、幸運にも住友3Mがラドディスクを用いたパッシブサンプリングに関心を示し、共同研究への道が二つ返事で開いたのだ。今思えば、ラドディスクを用いたパッシブサンプリングは世界的にも実施例がなく、まさしく「絵に描いた餅」で成功の可能性は予測できない研究だった（筆者のみが楽天的に信じていた）。まして、食品用のシンチレーションカウンターによる環境水中の放射性セシウム分析は専門家から言えば常識知らずに違いない。さらに、当時勤務していた地環研には放射性物質の測定機器もなく、仮に設置された場合でも研究使用は許可されない規律であった。このような状況下で全面的に共同研究の道を指し示した住友3Mには筆者は一生足を向けて寝られない(?)。まさしく「運命的」であった。

順風満帆に研究開始かと思われたが、当時勤務していた地環研では放射性物質調査の高い社会的必要性とは対照的に、「放射性物質は環境行政の管轄外」「環境分野の業務超過」を理由に研究業務は禁忌であった。さらに、特定の企業との共同研究も推奨されなかった。県機関としては当然の対応であると思う。そのため、この運命的な共同研究の許可は難航を極めたが、筆者が研究業績を出した場合、研究業績、研究分析機器等、研究していた事実のすべての抹消という条件で認められた。事実上、自分の職を賭けた共同研究となった。一方で、積極的に放射性セシウム業務を行う他県の地環研の若手研究者の協力を得るという幸運もあった。

こうして、震災から約半年で奇妙な産官共同研究が開始されたが、約1年は地環研の職務の傍ら、セシウム133を用いたラドディスクの吸着基礎特性に関する研究が中心となり、環境中に設置してもどうにか吸着されるだろうという漠然とした定性的評価しか得られなかった。いわんや、目標であった数mBq/Lレベルの環境水測定には程遠く、また定量的研究に必要な放射性セシウム分析機器の入手にも先が見えない状況だった。しかし、研究業績を出せるレベルに近づき、筆者ながら多少の手ごたえをつかんだため、幸か不幸か次の職場を探すこととなった。この職探しもまさしく暗中模索で本研究を評価する研究機関をツテのないまま地道に探した。その結果、まさしく「運命的」に震災復興で有名になった現職場へ着任することができた。2012年の冬だった。

## 5 パッシブサンプラーを巡る出会い、分析法の確立（世界編）

大学着任後は幸運にも外部競争的資金や大学の援助により、シンチレーションカウンターを含めた研究環境が異常な速さで整備された。その後、現在に至るほぼ1年間で大量のラドディスクのパッシブサンプリング利用に関する定量的な研究成果が得られた。しかし、研究発想も捕集メカニズムも決して複雑ではないこの水中パッシブサンプリング研究が世界的には最先端の技術（state of the art）であるのに、国内研究が皆無である原因を共同研究者たちと議論したことがある。着目した原因は、標準化されたパッシブサンプラー用ホルダーや関連デバイスの入手困難さと煩雑な室内試験だった。

世界でも最も実用例の多い水中パッシブサンプラーはアメリカのEnvironmental Sampling Technologies社（EST社）のSPMDsやPOCISだ。しかし、高価で取り扱いの煩雑性、輸入商品というネックからアメリカ以外では実用事例は多くない。一方でヨーロッパには多種多様なパッシブサンプラーがあるが、いずれも研究レベルであり実用化に本腰をいれていない現状だ。そこで筆者らは開発中のパッシブモニタリング方法を国内で安価で容易に入手できる供給基盤構築にも着手し、成功した。つまり、本モニタリング手法はパッシブサンプラーの研究の世界的権威の一つであるイギリスポーツマス大学のChemcatcher<sup>®</sup>と呼ばれるホルダーにラドディスクをセットし、ケージに入れて現場に設置する（図2）。そこでまず、ポーツマス大学とのホルダーの国内生産等の交渉を試みた。その結果、日本国内研究者が安価で迅速に入手できるシステムを構築するとともにポーツマス大学との好意的な情報共有関係も築くことができた。さらに幸運にも、Jim Smith教授（チェルノブイリ事故時の放射性物質の水環境中挙動解析の世界的権威）を紹介され、サンプラーを利用した放射性物質共同研究も行うこととなった。加えて、Chemcatcher<sup>®</sup>の性能を向上させる世界初の専用のケージ（日本商品名「なでしこ」、英名“NADES”）も国内開発した（図3）。このような水中パッシブサンプラーの企業と大学による実用化販売は世界でも類を見ない。

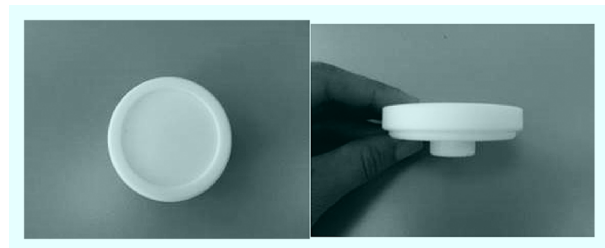


図2 ChemcatcherR

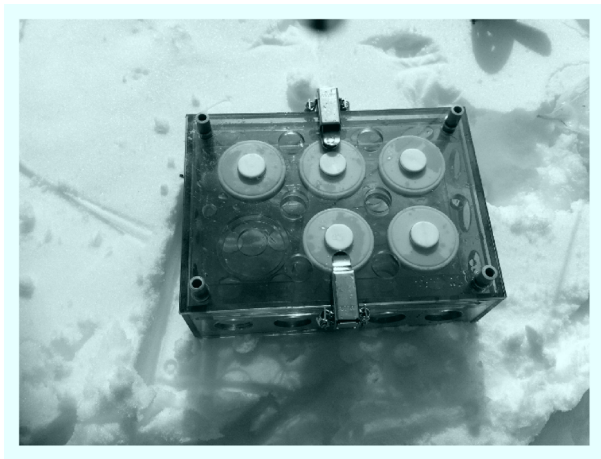


図3 Chemchatcher® 5個を入れたパッシブサンプラー専用ケース“なでしこ”

パッシブサンプリング研究でもう一つの大きな問題がやや煩雑な室内試験の必要性だ。パッシブサンプリングでは回収後のラドディスクの放射能をTWAに換算するため、室内キャリブレーション試験を行い、吸着速度やそれに影響を与える因子（水温や流速）について定量的評価を約1か月間行う必要がある。これこそがパッシブサンプリングの「キモ」となる部分だ。しかし、一見容易に見えるキャリブレーション試験が実は煩雑で、研究者はこれを嫌う傾向がある。筆者はこのキャリブレーション試験の高精度化、自動化及び標準化を試み、放射性セシウムについては試験方法やデバイスを確立した。その結果、水温や流速の異なる水域であってもTWAの推定を可能にする補正物質（performance reference compounds）の発見と推定式の導出に成功した。

こうして、2013年春、NaIシンチレーションカウンターとラドディスクを用いた水中放射性セシウムのパッシブサンプリング手法がほぼ確立し、そのモニタリング結果や精度について発表<sup>3)</sup>を行うことができ、現在では国立の研究機関や地環研と共同モニタリングを行っている。願わくば新しいモニタリング技術として世界的に利用され、より安全な世界への貢献になって

ほしい。

## 6 おわりに

本稿では、パッシブサンプラーによる水中放射性セシウムモニタリング法の確立までの2年間の過程を産官学の協力関係を交えて述べた。水に関連する環境化学分野における社会問題は、生活排水の流入による衛生的な汚染問題から始まり、POPs、放射性物質、薬剤耐性菌等、現在では分析化学、放射性物質動態、分子生物学まで扱う必要性があり、学問のボーダーレス化が生じている。その結果、行政による現場レベルの施策立案は困難を極め、停滞することが少なくない。したがって、今回筆者が述べたような科学者と企業とが積極的にコラボレーションし、様々な分野の技術を誰にでも使用可能な商品として積極的に行政へ提案する、一種のハイブリッド・パッケージ化したサービスの行政へのアプローチも日本の科学者にとっては、大きな役割の一つになるかもしれない。

なお、パッシブサンプラーやラドディスクの詳細な情報及び確立したモニタリング方法については現在論文作成中のため述べなかったことを御容赦願いたい。

### 文 献

- 1) R. Danovaro, L. Bongioni, C. Corinaldesi, D. Giovannelli, E. Damiani, P. Astolfi, L. Greci, A. Pisciotta: *Environ. Health Perspect.*, **116**, 441 (2008).
- 2) Y. Kameda, K. Kimura, M. Miyamoto: *Environ. Poll.*, **159**, 1570 (2011).
- 3) 宮本大輔, 小口貴宏, 亀田 豊: 第47回水環境学会年会講演集, p. 235 (2013).



亀田 豊 (Yutaka KAMEDA)

千葉工業大学工学部建築都市環境学科 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1)。北海道大学大学院工学研究科修了。工学博士(北海道大学)。《現在の研究テーマ》放射性物質を含む水中汚染物質のパッシブモニタリング手法の確立。  
E-mail: yutaka.kameda@it-chiba.ac.jp