

水中の低濃度の 放射性セシウムのモニタリング技術

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
保高徹生

共同研究者:

川本徹¹、高橋顕¹、伊藤康博²、今藤好彦²、

矢吹隆夫³、鈴木安和³、辻英樹⁴

¹産総研、²日本バイリーン(株)、³福島県農業総合センター、⁴国立環境研究所(旧所属:産総研)

本技術の開発は、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラムの補助を頂き実施した。

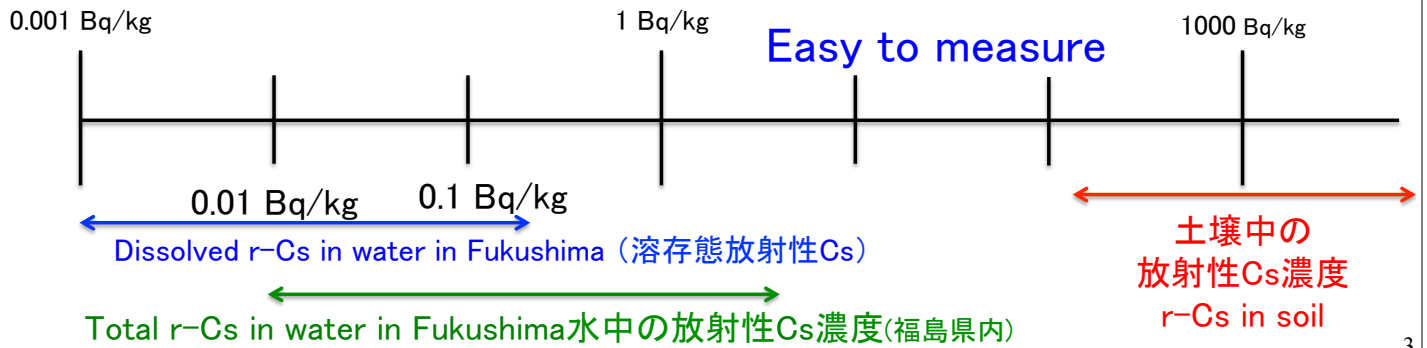
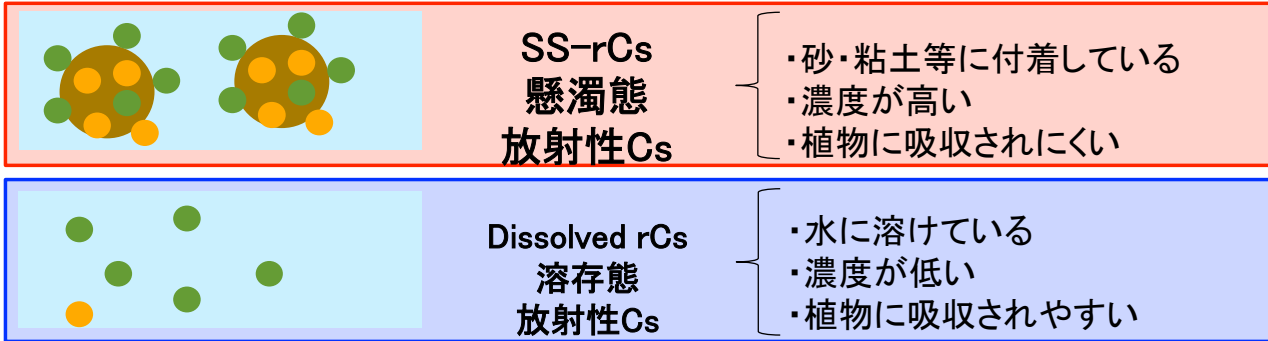
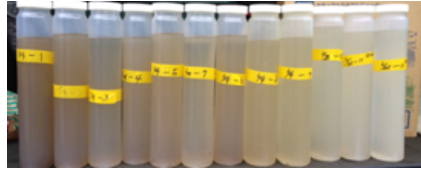
1

本日の内容

1. 環境水中の放射性Csの現状
2. 低濃度の溶存態測定 of 従来法の課題
3. 開発したモニタリングシステム(初期タイプ)
4. 開発したモニタリングシステム(現在のタイプ)

2

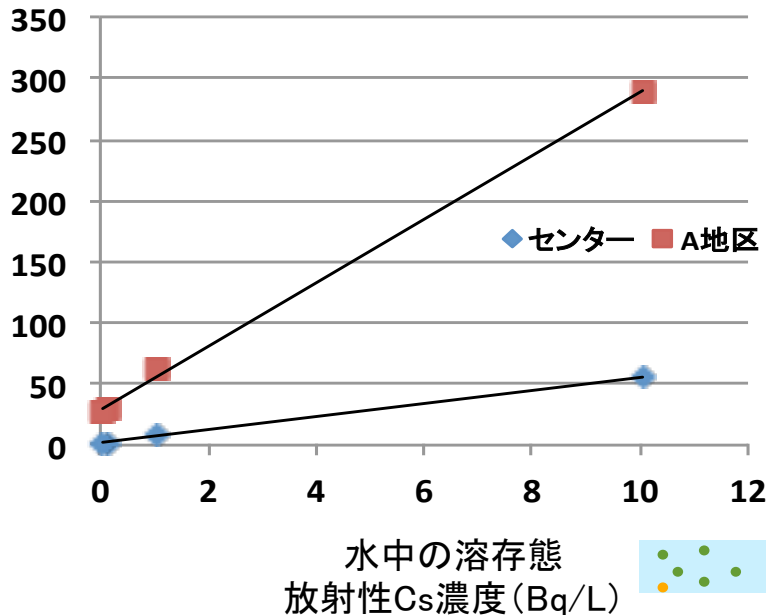
環境水中の放射性Csの存在形態



3

溶存態放射性Csと玄米濃度の関係

玄米中の
放射性Cs濃度
(Bq/kg)



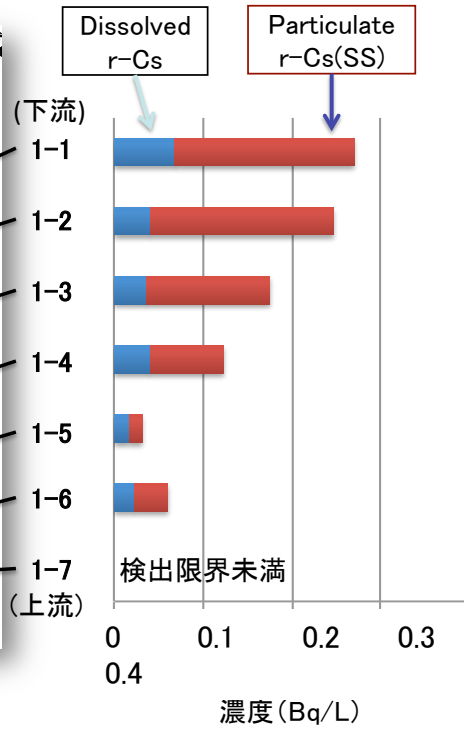
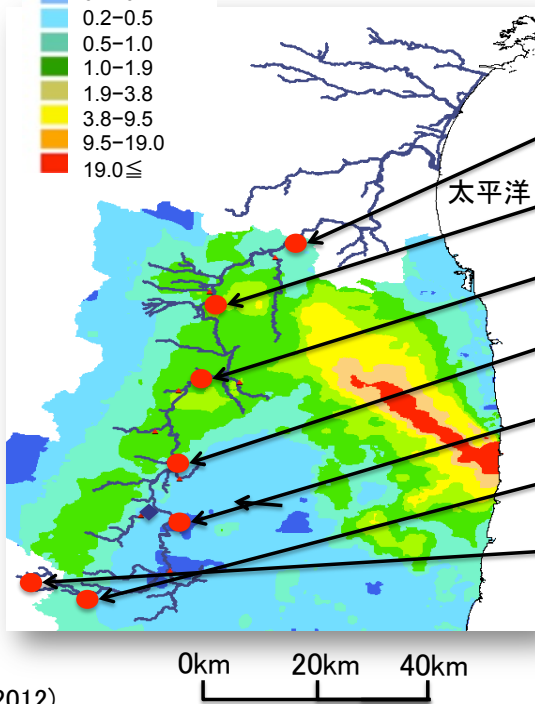
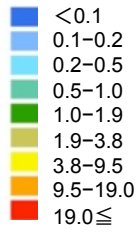
4

阿武隈川の放射性Cs濃度 (2012年9月)

Dissolved r-Cs: < 0.01 Bq/L ~ 0.1 Bq/L

particulate r-Cs: < 0.01 Bq/L ~ 1.0 Bq/L

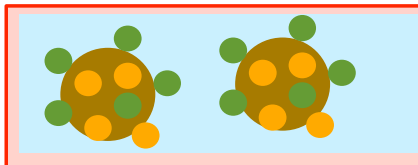
Air dose rate ($\mu\text{Sv/h}$)



Yasutaka et al.,(2012)

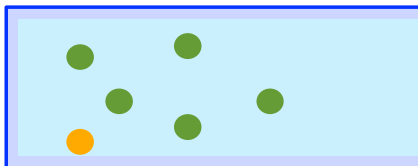
環境水中の放射性Csのモニタリング

ポイント1: 溶存態と懸濁態の分離



SS-rCs
懸濁態
放射性Cs

- ・砂・粘土等に付着している
- ・濃度が高い
- ・植物に吸収されにくい

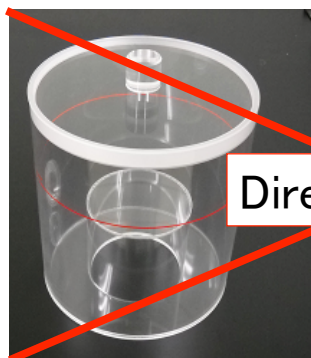


Dissolved rCs
溶存態
放射性Cs

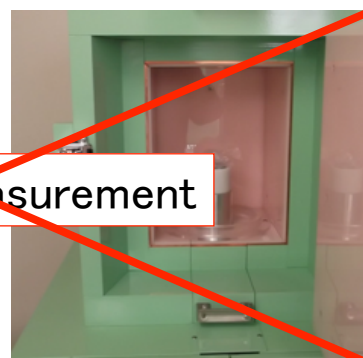
- ・水に溶けている
- ・濃度が低い
- ・植物に吸収されやすい

ポイント2: 低濃度レベルの測定

1~100 mBq/Lの測定が必要



Direct measurement

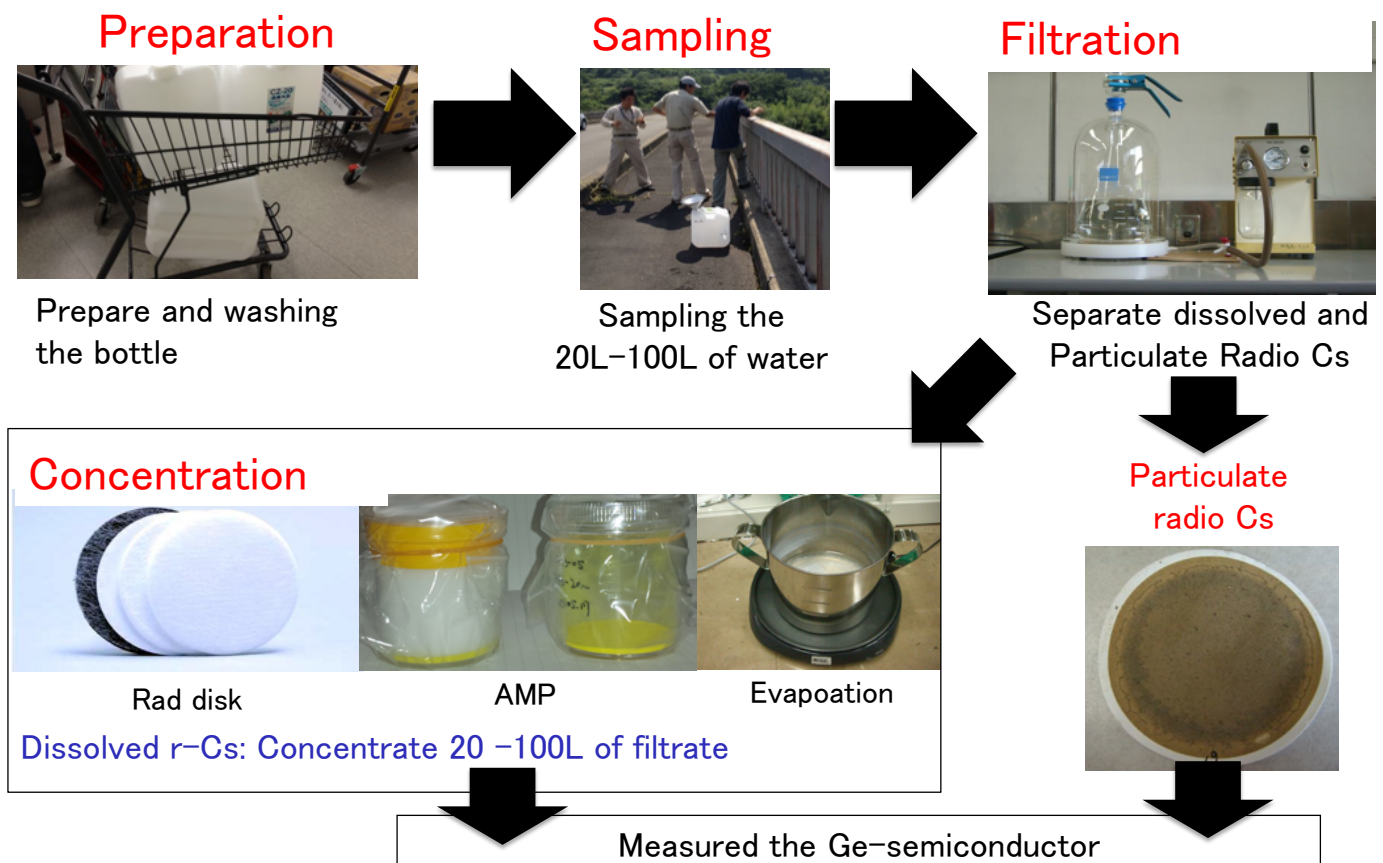


本日の内容

1. 環境水中の放射性Csの現状
2. 低濃度の溶存態測定の前法の前題
3. 開発したモニタリングシステム(初期タイプ)
4. 開発したモニタリングシステム(現在のタイプ)

7

従来型のモニタリング手法



8

低濃度の放射性Csモニタリングにおける従来技術と課題

	従来法			
	全量	蒸発乾固法	固相抽出法	AMP
前処理	なし	20L~100 Lの水を0.45 μmメンブレンフィルター等でろ過		
濃縮法	2 Lマリネリ容器による全量分析	蒸発させて20-100 Lの水を濃縮	20-100 Lの水をCsキャッチフィルター(Rad Disk等)で回収	AMPで共沈
定量下限	0.3~1.0 Bq/L	0.1~0.001Bq/L(濃縮水量に依存)		
前処理時間	-	6 hours – 1weeks		
Ge半導体検出器測定時間	9,000 ~50,000 s	4,000~20,000 s		
課題	定量下限が高い	水の移動、前処理・濃縮に時間・費用が必要		

9

本日の内容

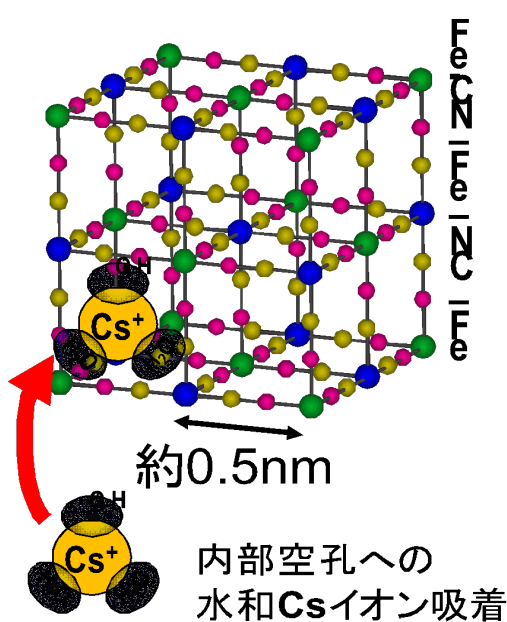
1. 環境水中の放射性Csの現状
2. 低濃度の溶存態測定 of 従来法の課題
3. 開発したモニタリングシステム(初期タイプ)
4. 開発したモニタリングシステム(現在のタイプ)

初期のプルシアンブルーのモニタリングディスク



11

プルシアンブルー(Prussian Blue)



代表的材料:プルシアンブルー(PB, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$)

- 1704年に合成、顔料としての長い歴史

Csイオンの吸着機構

- 内部に空孔を有し、アルカリイオン、特にCsイオンを選択的に吸着

組成制御による多様な置換体

- M = Fe, Co, Ni, Cu, Znなど、多彩な金属置換などの組成制御により、吸着特性等をコントロールできる

安全性

- チェルノブイリ事故時に大量に利用。安全との認識
- 水分散性ナノ粒子のマウス毒性検査実施済
- 毒劇物法該当せず。ただし、水質汚濁防止法における排出基準抵触、環境への排出には注意が必要
- プルシアンブルーはアルカリ下で分解するので注意

水に溶解したイオンの吸着が基本

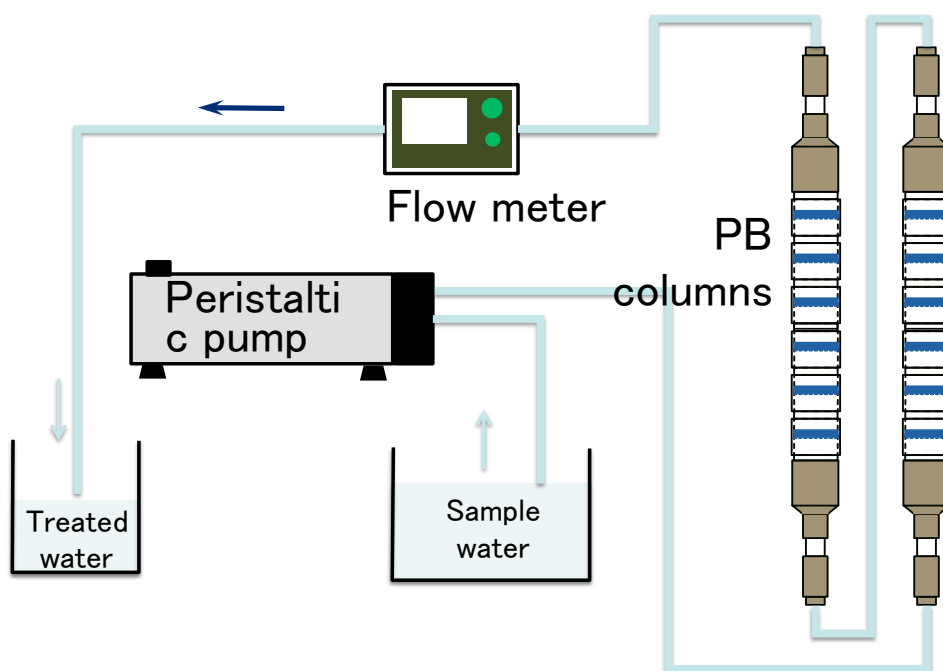
図等: 川本(2012)

12

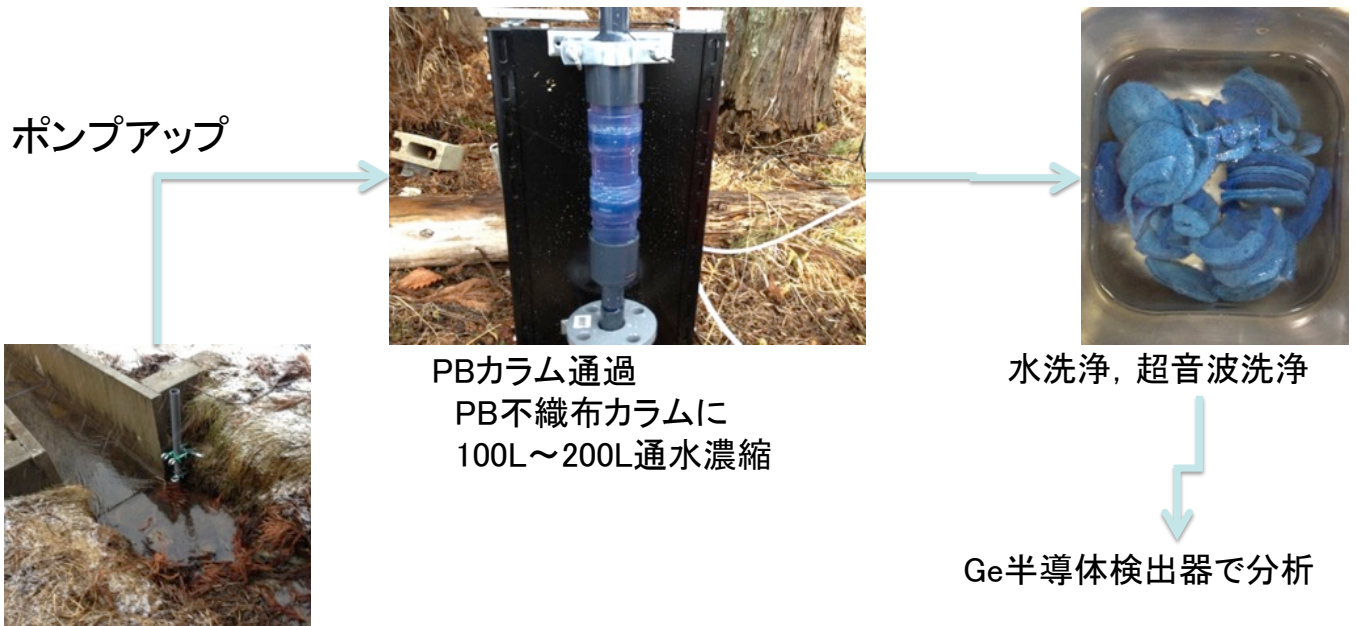
初期のプルシアンブルーのモニタリング カラム



初期のプルシアンブルーのモニタリングシステム



方法



PB不織布に溶存態放射性Csを濃縮

15

結果

Over 95% of Dissolved r-Cs was recovered using 12 column

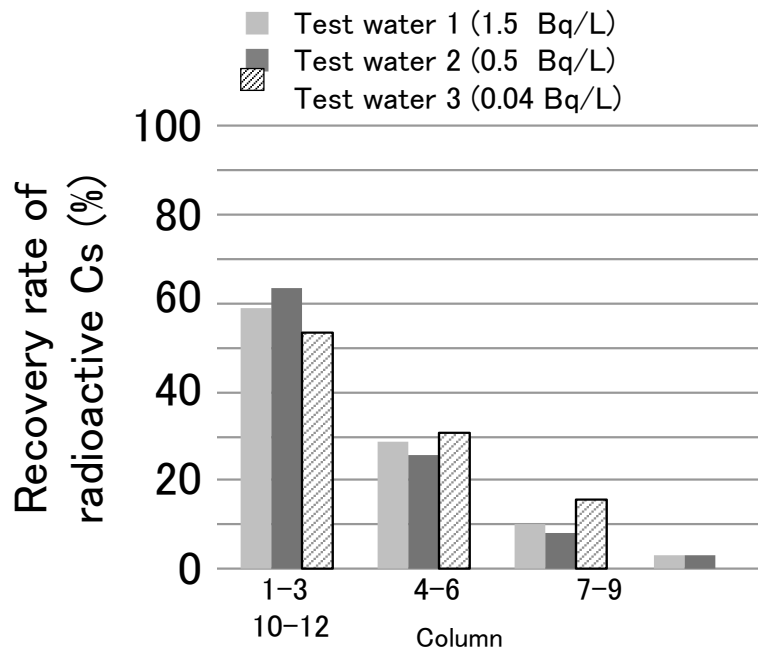


Figure 6. Recovery rates of radiocesium for each column of PB-impregnated nonwoven fabric for test water1, 2 and 3. The recovery rate of test water 1 was average value of four experiments. The original water sample concentration was set equal to 100%.

84枚で95%以上回収

課題

- ・準備が大変
- ・SS除去が大変



本日の内容

1. 環境水中の放射性Csの現状
2. 低濃度の溶存態測定の従来法の課題
3. 開発したモニタリングシステム(初期タイプ)
4. 開発したモニタリングシステム(現在のタイプ)

カートリッジ型への加工（汎用化）

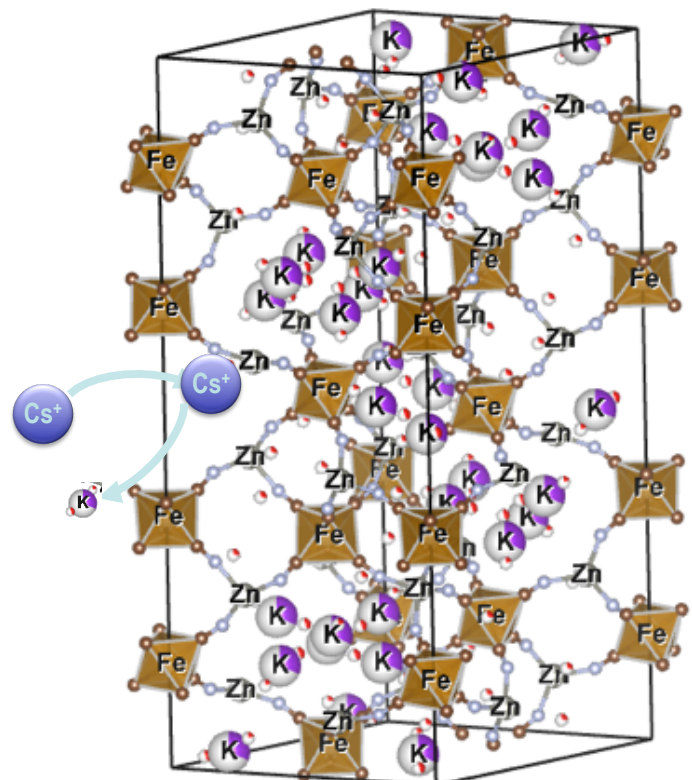
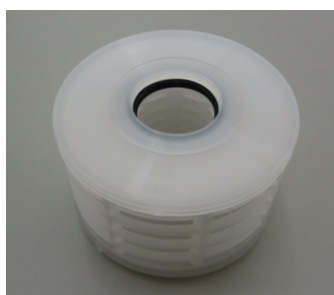
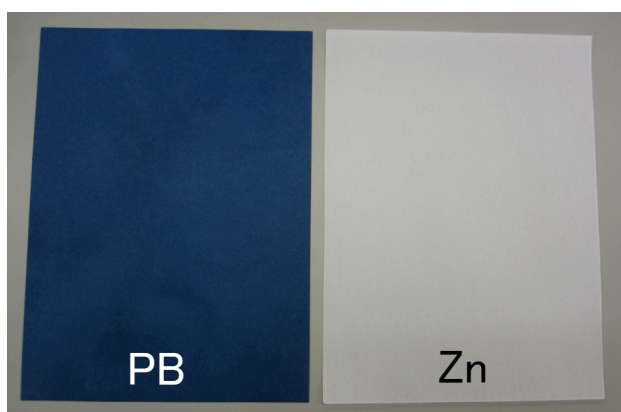


薄い不織布を使用し、
固着剤等を工夫

カートリッジへの加工

19

新型の吸着材の開発：亜鉛置換体PB不織布 (Potassium Zinc Ferrocyanide)

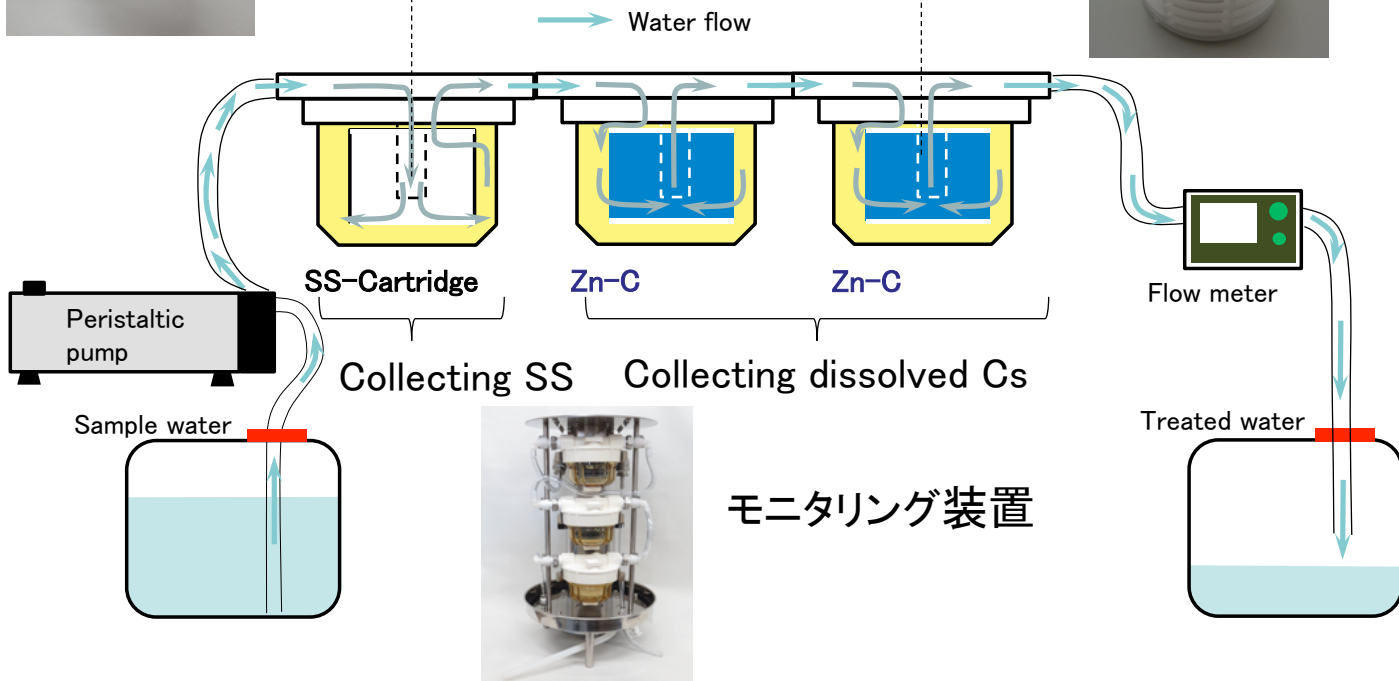
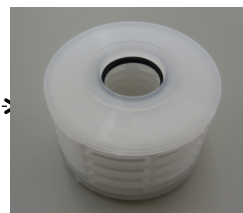


図等：川本／高橋(2012)

20

モニタリングシステム概要

懸濁物質回収



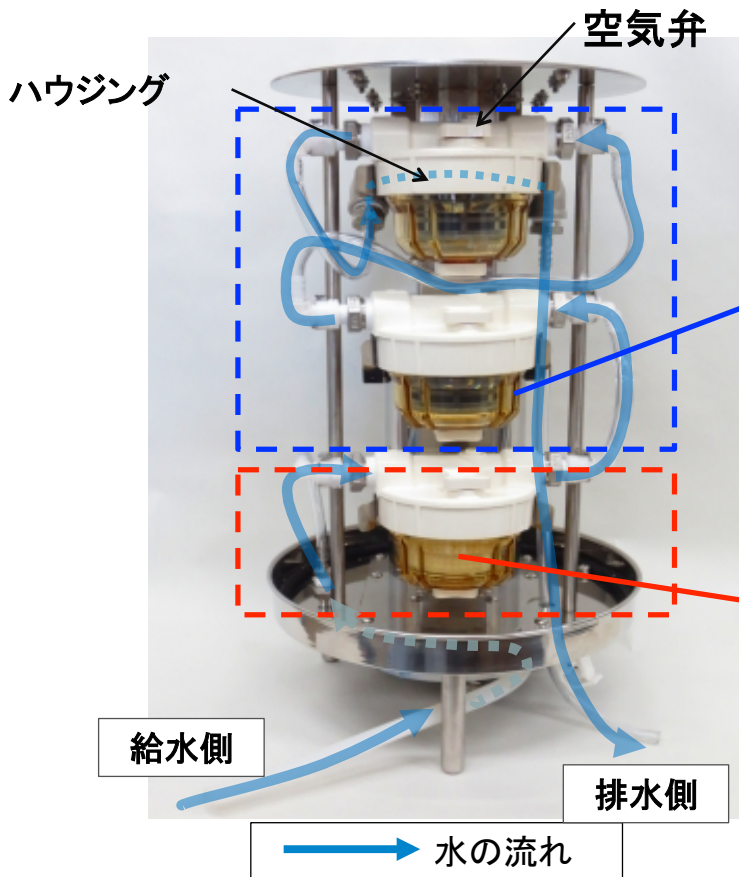
20~100 Lを通水して、水中の放射性セシウムを濃縮

Tsuji et al.,(2013) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299 (1), 139-147
 Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

最新型モニタリング装置 (迅速君)



「迅速くん」外観(正面)



② 溶存態セシウムの回収

亜鉛置換体
プルシアンブルー(PB)担持
不織布カートリッジ(Zn-C)



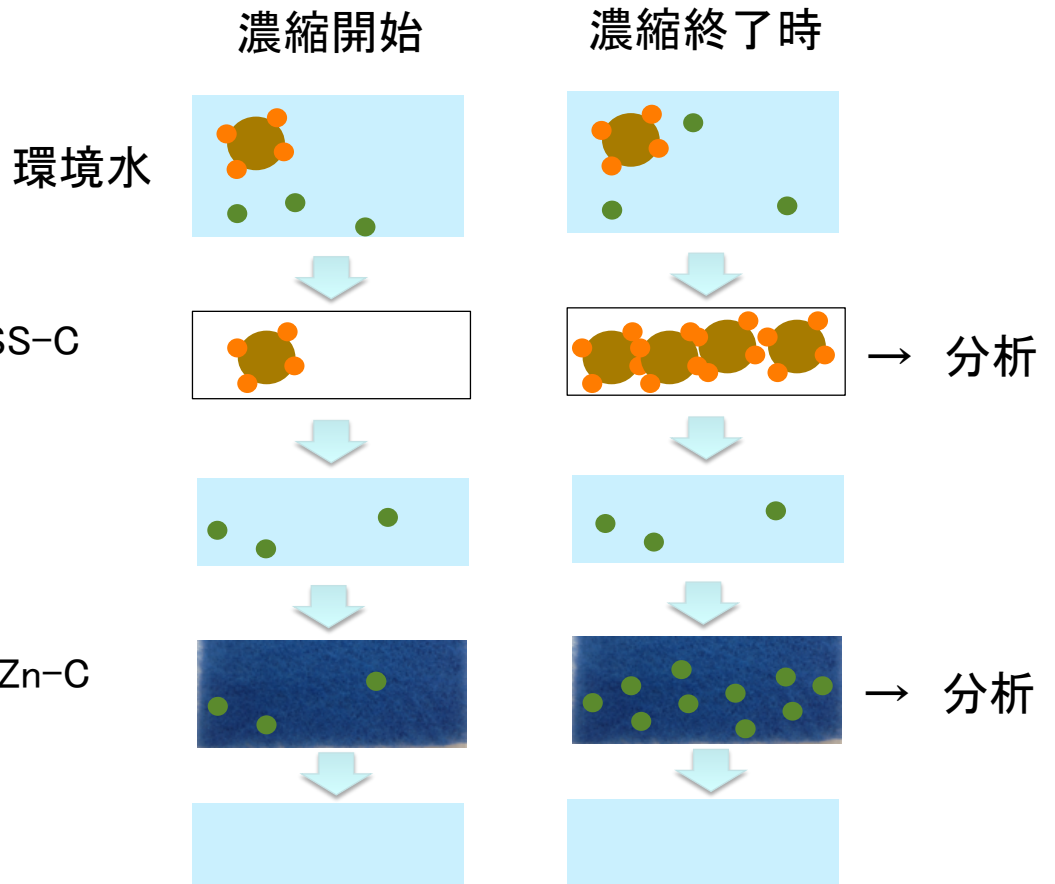
① 懸濁物質の回収

懸濁物質(SS)捕捉用
不織布カートリッジ(SS-C)

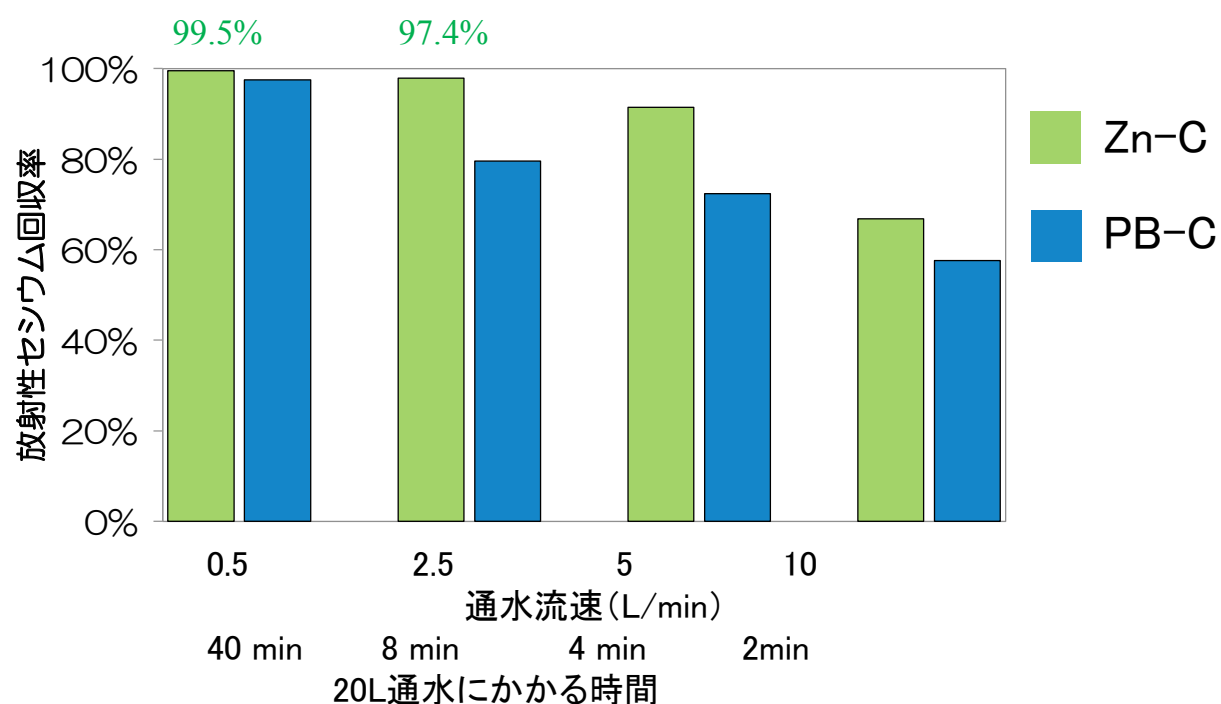


濃縮のイメージ

- 溶存態放射性セシウム
- 懸濁態放射性セシウム



Zn-Cの性能(流速)

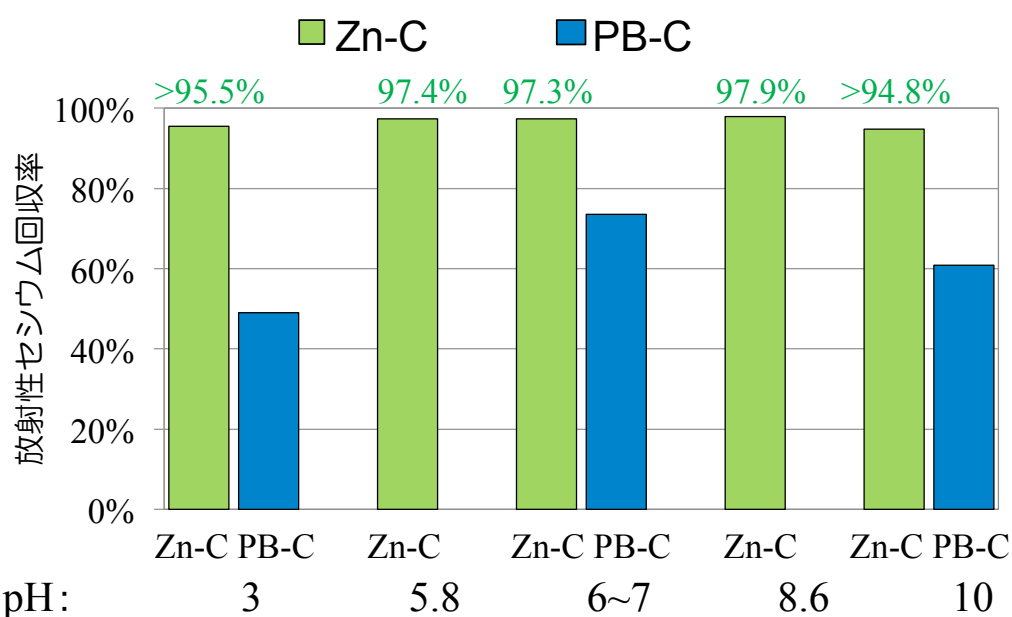


*回収率は、処理水中の放射性セシウムが不検出の検体は可能最低回収率(>97.8%であれば97.8%)を用いて算定。
 (4個中3個のZn-C処理水で放射性セシウム不検出。そのため、Zn-C 2.5 L/min処理での平均回収率は97.5%以上。)
 **PB-C・2.5L/minでの回収率はロットによる差があるため、回収率の最大値・最小値をエラーバーの端点で表現した。

Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

25

Zn-Cの性能(pH)



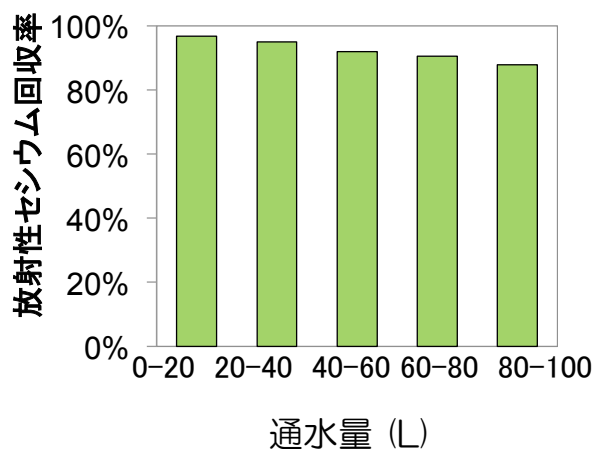
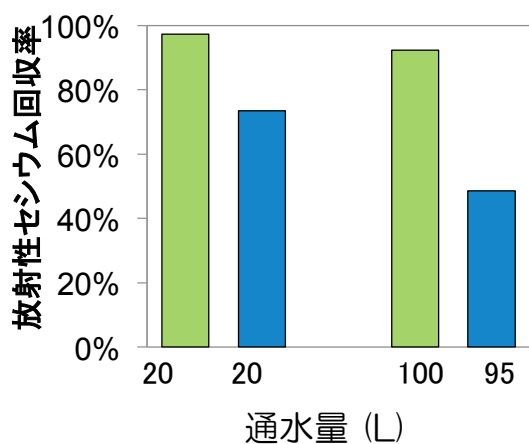
放射性セシウム回収率のpH依存性. (流量2.5 L/min, 処理水量20 L)

PB-Cは、酸性および塩基性条件で回収率が低下したが、Zn-Cはほとんど変化せず、Zn-CはpH3・10においても**94.8%以上の**高い回収率を確保

Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

26

Zn-Cの性能(通水量)



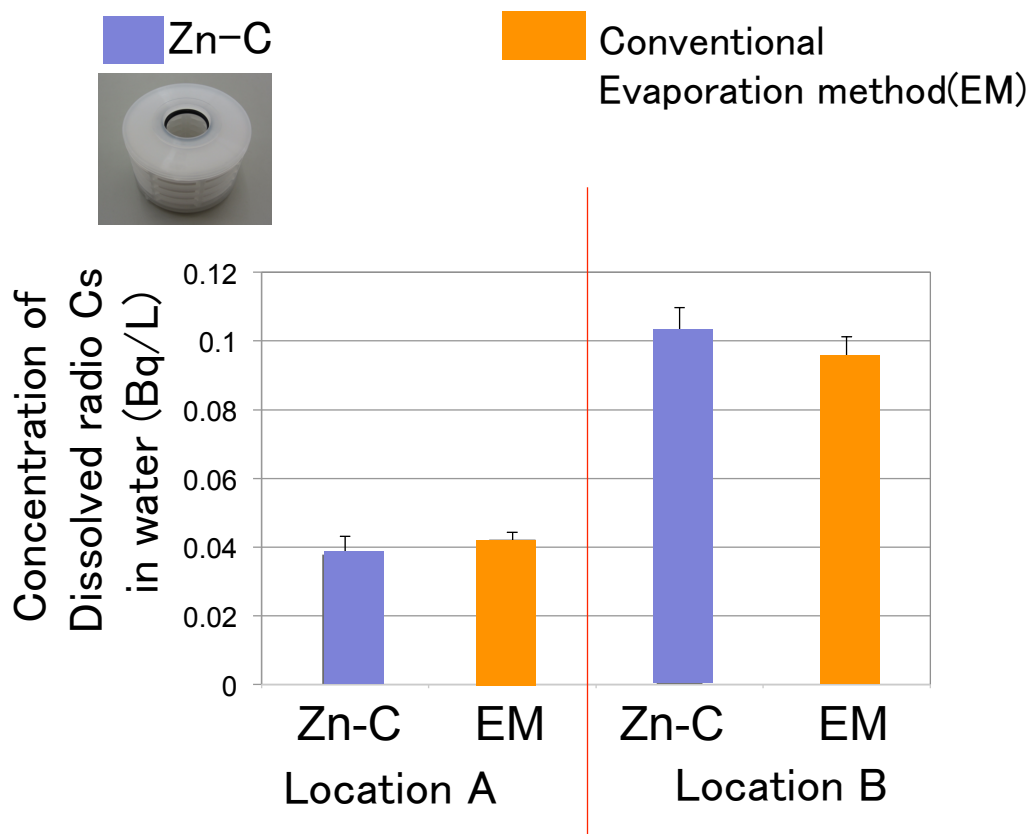
Zn-C PB-C

- ・通水量の増大とともに、放射性セシウムの回収率は低下する。
- ・回収率の低下はZn-Cの方が少なく、100L通水時でも90%以上の回収率を確保

Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

27

Zn-Cと従来法(蒸発濃縮法)のフィールドテストの結果

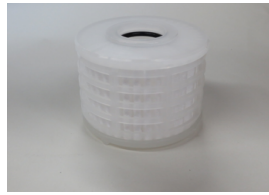


Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

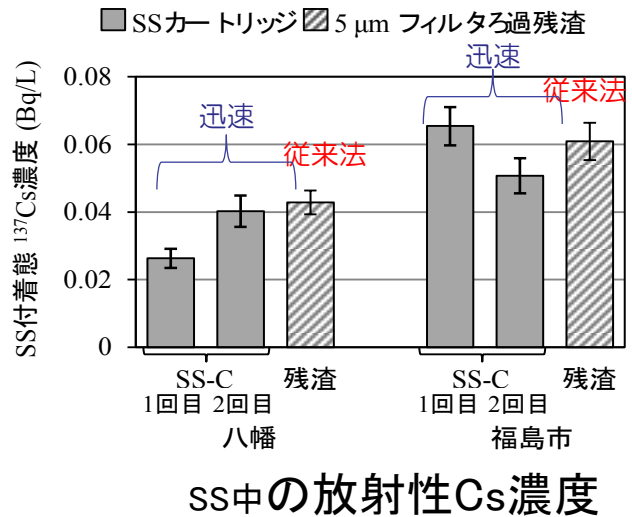
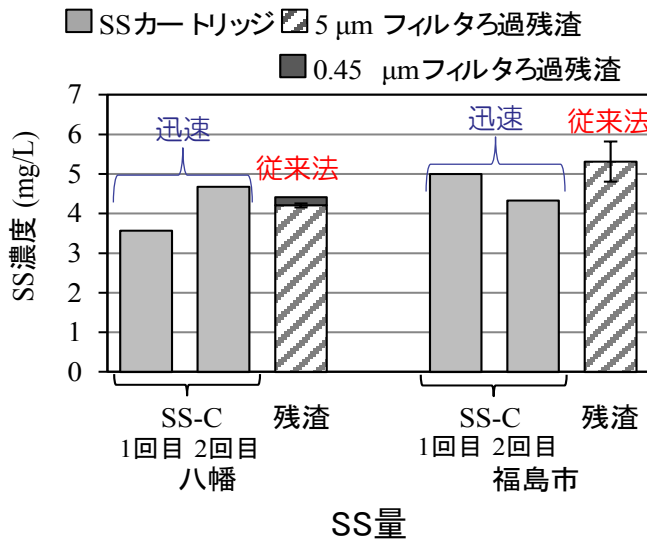
28

SS-Cと従来法(ろ過法)のフィールドテストの結果

流量: 2.5 L/min、20-40 L通水



試験日: 2013年1月28日

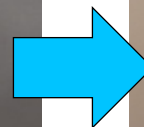


※エラーバーはGe半導体検出器による計数誤差

Tsuji et al.,(2013) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299 (1), 139-147

29

直接分析法について



専用容器にカートリッジを入れて、直接測定

水中濃度(Bq/L)

$$= \text{分析結果(Bq/kg)} \times \text{補正係数} \times \text{重量(kg)} / \text{通水量(L)}$$

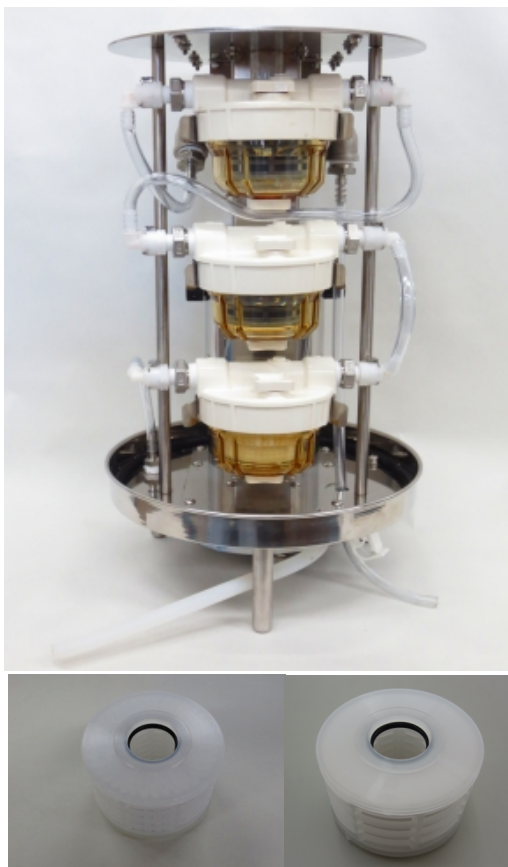
補正係数算定方法

- ・¹³⁷Cs濃度既知の含有水を通水することで、¹³⁷Cs含有量 4 Bq~20 Bqの標準カートリッジを作成し、そのカートリッジの分析結果と比較
- ・同一形状の標準線源(¹³⁷Cs含有量263 Bq)を作成(日本アイソトープ協会)
- *補正係数は、通水速度等により異なる定数を使用。
Zn-Cの場合は、2.5L/minの通水速度で1.5

Yasutaka et al.,(2015) Journal of Nuclear Science and Technology 52 (6), 792-800

30

まとめ



・本技術を使用することで、水中の低濃度の溶存態放射性セシウムの濃縮が迅速に可能となる。

・Zn-Cの活用により、20Lの濃縮を8分と、従来の技術と比較して大幅な時間短縮が可能となった。

・Zn-CはpH3-8や通水量100Lまでの範囲で適用可能である。

・今後の課題としては、海水等共存イオンが多い水への対応があげられる。

31

関連文献等

- ・ Tetsuo Yasutaka, Hideki Tsuji, Yoshihiko Kondo, Yasukazu Suzuki, Akira Takahashi and Tohru Kawamoto(2015), Rapid quantification of radiocesium dissolved in water by using nonwoven fabric cartridge filters impregnated with potassium zinc ferrocyanide, Journal of Nuclear Science and Technology 50(6) pp.792-800
- ・ Hideki Tsuji, Yoshihiko Kondo, Shoji Kawashima and Tetsuo Yasutaka* (accepted), Non-destructive detection of particulate radiocesium using a non-woven fabric cartridge filter for rapid preprocessing. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, in press
- ・ Hideki Tsuji, Yoshihiko Kondo, and Yasukazu Suzui, Tetsuo Yasutaka*, (2014) Development of a method for rapid and simultaneous monitoring of particulate and dissolved radiocesium in water with nonwoven fabric cartridge filters, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 299, Issue 1, pp 139-147
- ・ Tetsuo Yasutaka*, Tohru Kawamoto, Yoshishige Kawabe, Toshio Sato, Mutsuto Sato, Yasukazu Suzuki, Kimihito Nakamura, Takeshi Komai (2013) Rapid measurement of radiocesium in water using a Prussian blue impregnated nonwoven fabric, Journal of Nuclear Science and Technology.50(7), pp.674-681.
- ・ 保高徹生, 辻英樹, 今藤好彦, 鈴木安和 (2013) ; プルシアンブルー不織布カートリッジを用いた水中の溶存態放射性セシウムの迅速モニタリング技術の開発, 分析化学, 62(6). pp.499-506.
- ・ Hideki Tsuji, Tetsuo Yasutaka*, Yoshishige Kawabe, Takeo Onishi, Takeshi Komai (2014), Distribution of Dissolved and Particulate Radiocesium Concentrations along Rivers and the Relationship between Radiocesium Concentration and Deposition after the Nuclear Power Plant Accident in Fukushima. Water Research.
- ・ プレスリリース:平成26年4月7日、科学技術振興機構(JST)、日本バイリーン株式会社、産業技術総合研究所、水中の放射性セシウムを素早くモニタリング、<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20140407-2/>

32