

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

平成27年9月

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

目次

| | | |
|------|--------------------------------------|----|
| 第1章 | はじめに..... | 2 |
| 第2章 | 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル（既往文献レビュー）..... | 3 |
| 2.1. | 水中の放射性セシウムの存在形態..... | 3 |
| 2.2. | 陸水中および海水中の放射性セシウムの濃度レベル..... | 3 |
| 2.3. | 参考資料および文献..... | 7 |
| 第3章 | 水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法..... | 12 |
| 3.1. | 概論..... | 12 |
| 3.2. | 蒸発乾固法..... | 14 |
| 3.3. | 蒸発濃縮法..... | 22 |
| 3.4. | リンモリブデン酸アンモニウム（AMP）法..... | 31 |
| 3.5. | 固相ディスク抽出法..... | 34 |
| 3.6. | プルシアンブルー（PB）フィルターカートリッジ法..... | 39 |
| 3.7. | イオン交換樹脂法..... | 46 |
| 第4章 | 水中の懸濁態放射性セシウムの回収およびモニタリング手法..... | 49 |
| 4.1. | 概論..... | 49 |
| 4.2. | ろ過法..... | 50 |
| 4.3. | カートリッジフィルター法..... | 66 |
| 4.4. | クロスフローフィルター法..... | 71 |
| 4.5. | 多段式フィルター法..... | 77 |
| 4.6. | 連続遠心分離法..... | 78 |
| 4.7. | 浮遊砂サンプラー法..... | 80 |
| 第5章 | 水中の放射性セシウムのモニタリング手法の精度評価試験..... | 84 |
| 5.1. | 背景と目的..... | 84 |
| 5.2. | 試験概要..... | 85 |
| 5.3. | 供試試料の準備..... | 86 |
| 5.4. | 供試試料性状..... | 90 |
| 5.5. | 評価方法..... | 91 |
| 5.6. | 結果..... | 92 |
| 第6章 | 終わりに..... | 94 |
| | 委員・オブザーバー・事務局名簿..... | 95 |

第1章 はじめに

水中の放射性セシウム濃度は、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の長期環境動態評価、作物への移行等を評価する上での基盤情報として重要である。そのため、福島原発事故後、国を始め、多くの大学、研究所及び自治体などにより水中の放射性セシウムのモニタリングが継続的に実施され、現在も継続している。福島県内における水中の溶存態および懸濁態の放射性セシウム濃度は、福島原発事故当初は高かったものの、現在（2015年7月）、多くの地域において平水時では0.001 Bq/L未満から0.1 Bq/Lオーダーとなり、福島原発事故当初と比較して低下している。そのため、その濃度はゲルマニウム半導体検出器による43200秒（12時間）にわたる直接分析によっても、定量下限値未満となるケースが多い。また、このような水中の放射性セシウムには、主に溶存態と懸濁態が存在し、環境中での挙動が大きく異なることから、これらを分離した測定が望ましい（詳細は2章を参照）。

このような低濃度の水中の放射性セシウムを存在形態別に測定するためには、固液分離及び濃縮の作業が必要となる。この固液分離や濃縮については様々な方法があるが、異なる方法間の精度評価が実施されておらず、また同一方法でも機関により手順等に相違があるなどの課題があった。

前述の課題に対して、産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門はナノシステム研究部門（現、ナノ材料部門）と連携し、委員、オブザーバー、事務局から構成される「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（委員長 恩田裕一：筑波大学教授）」を平成26年6月に立ち上げた。本委員会では、形態別の放射性セシウムモニタリング技術に係る最新知見の整理ならびに比較検討を行うとともに、各手法の精度評価を目的とした2回の精度評価試験（国際原子力機関（IAEA）を含む国内外17機関が参加）を実施した。本技術資料は、これらの成果を技術資料として取りまとめたものである。

本技術資料は、主に以下の4章から構成される。

第2章 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル（既往の知見のレビュー）

第3章 水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法

第4章 水中の懸濁態放射性セシウムの回収およびモニタリング手法

第5章 水中の溶存態放射性セシウムの精度評価試験の結果

本技術資料が、水中の放射性セシウムのモニタリングに関わる関係者、さらにはそれらのデータを読み解く市民および自治体関係者の方々によって有用な情報になれば幸いである。なお、本技術資料の対象は陸水であり、海水は対象外であることに留意されたい。また、3章および4章では、参画機関において実際に実施されている方法の情報提供を目的としている。そのため、記載された各方法についてのマニュアルではないことに注意されたい。

第2章 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル（既往文献レビュー）

（本章主執筆担当者：辻英樹、保高徹生）

本章では、水中の放射性セシウム（Cs）の存在形態および濃度レベルに関する基本的な情報を提供するため、既往文献のレビューを行った。

2.1. 水中の放射性セシウムの存在形態

環境水中における放射性セシウム（Cs）の存在形態は主に溶存態と懸濁態に分かれる。溶存態は、イオン態が主の存在形態であるが、分析法の定義上孔径 0.45 μm のフィルター通過分を溶存態と分類することが多く、孔径 0.45 μm 以下のコロイド態や溶存有機物付着態もこの中に含まれる（一般に、孔径 0.45 μm のフィルター通過成分を溶存態と定義することが多いが、孔径 1.0 μm や 0.025 μm のフィルターを通過する成分を溶存態と定義する場合もある）。また、懸濁態放射性 Cs は、主に土粒子や有機物などの懸濁物質（SS : suspended solid）に付着（吸着）もしくは固定された形として存在している⁴²⁾（懸濁態放射性 Cs は、操作定義的には、前述したフィルター上に捕捉されるものを指すことが多い）。

環境水中の Cs は、溶存態と懸濁態ではその挙動が大きく異なる。溶存態 Cs は、農作物に吸収されやすいという特徴がある。一方、懸濁態 Cs の多くは植物等には吸収されにくい、出水に伴って大規模に移動する。

そのため、水中の放射性 Cs 濃度の定量には、その目的に応じて、全濃度分析と、溶存態・懸濁態を分離した存在状態毎の分析を行う必要がある。例えば、環境中の放射性 Cs の農作物への移行の程度を評価するためには、土壌中の放射性 Cs 濃度だけでなく、農業用水の溶存態放射性 Cs 濃度のデータが必要である。また、長期的な Cs の環境動態予測等を行うためには、溶存態 Cs と懸濁態 Cs のそれぞれの形態濃度が必要である。また、水道水の放射性物質の管理目標値（¹³⁷Cs と ¹³⁴Cs の合計値：10 Bq/L）への適合を確認することが目的の場合などは、全濃度分析値（溶存態及び懸濁態濃度の合計値）を用いることとなる。水中の溶存態放射性 Cs および懸濁態放射性 Cs の濃度測定のため具体的な前処理方法については、3章および4章で詳述する。

2.2. 陸水中および海水中の放射性セシウムの濃度レベル

現在、我が国において観測されている環境水中の放射性セシウム（Cs）の起源は、主に①1940-60年代の核実験に伴うグローバルフォールアウト、②1986年のチェルノブイリ原子力発電所事故、③2011年の福島原発事故等である。放射性 Cs の物理学的半減期を考慮すると福島原発事故以前（①および②）に起因するものは、ほぼ ¹³⁷Cs のみであるが、福島原発事故以後は半減期が約2年の ¹³⁴Cs も検出されている。

チェルノブイリ原子力発電所事故前後における放射性 Cs の水中挙動とその環境影響については、松永

ら (2001)、Smith (2005)、IAEA (2006) において体系的に報告されている。水中の ^{137}Cs 濃度としては、チェルノブイリ原子力発電所近隣の Pripyat 川において、チェルノブイリ原子力発電所事故直後に最大 1600 Bq/L が観測されている。また我が国においては、福島原発事故以前の北海道～本州の主要 7 河川で 0.00189~0.063 Bq/L (Hirose ら, 1990)、茨城県の久慈川で溶存態 Cs : 1.2×10^{-4} ~ 0.05 Bq/L、懸濁態 Cs : 7.7×10^{-4} Bq/L の濃度が観測されている (Matsunaga ら, 1991)。

一方、2011 年の福島原発事故においても、大量の放射性 Cs が大気に放出され周辺陸域や海域へ沈着し (Chino ら, 2011)、原発周辺地域の環境水中放射性 Cs 濃度が顕著に上昇した。福島原発事故の影響による環境水中の放射性 Cs 濃度については、河川水、農業用水、湖沼、海水、雨水、地下水などを対象としたモニタリング調査および研究が、様々な研究機関や行政等で行われている。そこで、本節では、2015 年 8 月までに学術論文および報告書において報告されている福島原発事故の環境水中放射性 Cs 濃度の文献値について整理を行った。なお、放射性 Cs については主に ^{134}Cs と ^{137}Cs の測定が行われているが、 ^{134}Cs については測定機器の検出下限値未満であったサンプルが比較的多かったため、 ^{137}Cs の測定結果についてのみ記載した。また、検出下限未満として報告されたサンプルについてはレビューの対象から除外した。

河川水中の ^{137}Cs 濃度については福島原発事故直後から多くの調査が行われている。例えば、日本原子力研究開発機構は文部科学省や原子力規制庁からの委託により、2011 年 6 月より約 50 箇所河川調査を開始し、平成 26 年 10 月までに全 8 回の調査が実施された (例えば、池内ら, 2015)。この調査では広範囲で定量下限値を約 0.001 Bq/L とした測定が行われたが、溶存態および懸濁態別の放射性 Cs 濃度が定量されておらず、合計の放射性 Cs 濃度として報告されている。また第 1 回～第 3 回までの調査では 1 Bq/L オーダーの ^{137}Cs 濃度が検出されている地点もあったが、多くの地点では時間の経過とともに濃度が大幅に減少した。

また、表 2-2-1 に示した文献では、2011 年～2012 年にかけての関東地方および福島県内の濃度範囲は全 ^{137}Cs 濃度 (溶存態および懸濁態放射性 Cs 濃度の合計) で 0.009-18.7 Bq/L、溶存態 ^{137}Cs 濃度で 0.002-1.5 Bq/L、懸濁態 ^{137}Cs 濃度で 0.007-18.2 Bq/L であった。溶存態 ^{137}Cs の濃度の特徴は、懸濁態 ^{137}Cs と比較して濃度が低い地点が多く、阿武隈川流域の多くの地点では 2012 年には 0.001 ~ 0.05 Bq/L の範囲であった。一方、浜通り河川や阿武隈高地内の高空間線量地域の河川の一部では、0.1 ~ 1.5 Bq/L と阿武隈川流域と比較してより高濃度の溶存態 ^{137}Cs が観測されていた。これらの溶存態 ^{137}Cs 濃度は、集水域の ^{137}Cs インベントリ (Bq/m^2) と相関が高いことを示した研究もある (Tsuji ら, 2014, Ochiai ら, 2015)。一方、懸濁態放射性 Cs は、濁流流出を伴う比較的大きな降雨イベントにおいて、平水時と比較して急激に上昇することが確認されている (Ueda ら, 2013)。

用水路および排水路中の農業用水では河川水とほぼ同じ 0.001 ~ 0.1 Bq/L の溶存態 ^{137}Cs 濃度が観測され (表 2-2-2)。出水時において懸濁態 ^{137}Cs 濃度が 1 ~ 2 オーダー高くなることが報告されている (藤村ら, 2013 ; Yoshikawa ら, 2014)。また、湖沼およびため池については報告例が限られており (表 2-2-3)、

比較的放射性 Cs の沈着量の高かった福島県の大柿ダム（請戸川）においては 1-10 Bq/L の懸濁態 ^{137}Cs 濃度が観測された（Kurikami ら, 2014）。一方、いわき市（佐藤ら, 2013）や中通りのダムや溜池（高橋ら, 2014）では 0.001 ~ 0.1 Bq/L の濃度であり、集水域の ^{137}Cs インベントリ（Bq/m²）が高いほど懸濁態 ^{137}Cs は高濃度である傾向が確認されている。

井戸水および地下水については報告例が少なく（表 2-2-4）、既往の報告例においても濃度が検出下限未満であったサンプルが多い。辻村ら（2012）、Iwagami ら（2015）の報告によると、川俣町山木屋地区の地下水中溶存態 ^{137}Cs 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 程度であった。放射性 Cs は土壤に極めて強く吸着されることが知られており（例えば、石川ら(2007)、公益社団法人地盤工学会土壤中の放射性セシウムの挙動に関するレビュー作成検討委員会(2015)）、福島原発事故直後（Kato, et al., 2012; 武田ら, 2013）は、土壤表層から数 cm 程度の深さに存在し、土地利用や土壤種によって多少下方移動速度は異なるものの、事故後 2-3 年後でもほとんどが 5cm 以内にとどまっている（Takahashi et al., 2015）。このことから福島原発事故由来の放射性 Cs の多くは、表層土壤付近に存在し、地下水まで到達していないことが示唆される。

また、本技術資料の対象外ではあるが、海水については福島原発事故以前から広域での実測が継続的に行われてきており（Inoue ら, 2012c）、福島原発事故後も継続して調査が進められている（表 2-2-5）。実測値としては、福島第一原発の近傍において福島原発事故直後に最大 10^6 Bq/L の高濃度 ^{137}Cs が報告されているが（Buesseler ら, 2011）、0.01 Bq/L 以下の報告値が多く、特に福島第一原発から離れた日本海やオホーツク海や太平洋遠洋地点においては、福島原発事故前とほぼ同じ濃度の 10^{-4} Bq/L 程度であったことが報告されている（Inoue ら, 2012b ; Ramzaev ら, 2014）。また、深度方向の濃度分布の特徴としては、ほとんどの地点で水温躍層以浅（表層 200 m まで）に ^{137}Cs 濃度ピークが存在し、それより深層では 10^{-4} Bq/L 以下の濃度であったことが確認されている（Kumamoto ら, 2013; Inoue ら, 2014 など）。

上記の報告や測定結果以外にも、各省庁によって屋外プール（文部科学省）、水浴場（環境省）、水道水（厚生労働省）の定期的な放射性 Cs 濃度モニタリングが継続的に行われているが、いずれも 1 ~ 10 Bq/L を検出下限としており、ほぼ全てのサンプルにおいて ^{134}Cs だけでなく ^{137}Cs についても不検出となっている。

以上のように、河川水、海水、湖水の放射性 Cs 濃度は 0.1 Bq/L 以下である地域が多く、溶存態放射性 Cs は多くの地点で 0.001 ~ 0.1 Bq/L である。今後環境水中の ^{137}Cs 濃度がさらに低下することを考慮すると、継続的な水中放射性 Cs のモニタリングを行っていく際には、低い検出下限値でかつ、精度良く、状態分析を行う必要があり、水試料中の懸濁態と溶存態放射性 Cs の前処理による分離濃縮法がますます重要になると考えられる。

表 2-2-1 河川水中の ¹³⁷Cs 濃度(文献値)

| | 採水期間 | 測定対象・地点 | ¹³⁷ Cs濃度 (Bq/L) | | | 文献 |
|---|------------------|--------------|----------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| | | | 全濃度 | 溶存態濃度 | SS態濃度 | |
| | 2011年3月-4月 | 関東地方広域の河川 | 0.4-2.5 | | | Oura and Ebhara (2012) |
| ☆ | 2011年5月-2012年11月 | 新田川 | 0.041-4.18 | | | Nagao et al (2015) |
| ☆ | 2011年6月-7月 | 阿武隈川・口太川 | | 0.02-0.46* | | Sakaguchi et al (2012) |
| ☆ | 2011年6月-8月 | 福島県内広域の河川 | 0.11-2.0 | | | 文部科学省(2011) |
| ☆ | 2011年7月-11月 | 割木川・比曾川 | 0.25-18.7 | 0.13-1.5 | 0.11-18.2 | Ueda et al (2013) |
| ☆ | 2011年7月-12月 | 鮫川・夏井川 | 0.009-0.098 | 0.005-0.064 | | Nagao et al (2013) |
| ☆ | 2011年12月 | 群馬県・福島県の広域河川 | 0.007-0.149 | | | Nagao et al (2014) |
| | 2012年5月-2013年3月 | 大堀川(千葉県) | | 0.04-0.28 | 0.02-1.0 | Yamashita et al (2015) |
| ☆ | 2012年6月-2013年8月 | 阿武隈川・浜通り河川 | 0.015-1.070 | 0.008-0.590 | 0.013-0.600 | Ochiai et al (2015) |
| | 2012年7月 | 荒川・江戸川(東京都) | 0.037-0.046 | | | 亭島ら(2014) |
| ☆ | 2012年9月-2013年5月 | 阿武隈川水系・太田川 | 0.012-0.545 | 0.004-0.198 | 0.007-0.652 | Tsujiet al (2014) |
| | 2012年11月-2013年1月 | 関東地方河川表層水 | | 0.019-0.196 | | 亀田ら(2014) |
| ☆ | 2012年12月 | 阿武隈川水系・浜通り河川 | | 0.002-0.33 | | Yoshimura et al (2014) |

☆福島県内, *単位 :Bq/kg

※主に検出下限値以上の結果のみ抽出した

表 2-2-2 農業用水中の ¹³⁷Cs 濃度

| | 採水期間 | 測定対象・地点 | ¹³⁷ Cs濃度 (Bq/L) | | | 文献 |
|---|------------|---------|----------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| | | | 全濃度 | 溶存態濃度 | SS態濃度 | |
| ☆ | 2011年6月 | 山木屋地区 | | 0.10* | | Sakaguchi et al (2012) |
| ☆ | 2012年4月-9月 | 東和地区 | 0.079-13.4 | 0.006-0.102 | 0.070-13.03 | Yoshikawa et al (2014) |
| ☆ | 2012年10月 | 福島県内 | 0.69-3.60* | 0.21-0.29* | 0.42-3.39* | 藤村ら(2013) |

☆福島県内, *単位 :Bq/kg

※主に検出下限値以上の結果のみ抽出した

表 2-2-3 ため池および湖の ¹³⁷Cs 濃度(文献値)

| | 採水期間 | 測定対象・地点 | ¹³⁷ Cs濃度 (Bq/L) | | | 文献 |
|---|-------------|--------------|----------------------------|---------|---------|------------------------|
| | | | 全濃度 | 溶存態濃度 | SS態濃度 | |
| ☆ | 2012年11月 | 小玉ダム(表層・深層) | | 0.004 | | 佐藤ら (2013) |
| ☆ | 2013年5月-11月 | 本宮市・川俣町(ため池) | 0.1-0.4 | 0.1-0.2 | 0.1-0.3 | 高橋ら (2014) |
| ☆ | 2013年9月 | 大柿ダム(放流水) | 1-10 | | | Kurikami et al. (2014) |

☆福島県内

※主に検出下限値以上の結果のみ抽出した

表 2-2-4 井戸水、土壌水および地下水中の ^{137}Cs 濃度(文献値)

| 採水期間 | 測定対象・地点 | ^{137}Cs 濃度 (Bq/L) | | | 文献 |
|-------------------|-------------|-----------------------------|--------------|-------|----------------------|
| | | 全濃度 | 溶存態濃度 | SS態濃度 | |
| ☆ 2011年8月-2013年7月 | 山木屋地区(地下水) | | 0.001-0.013 | | Iwagami et al (2015) |
| ☆ 2011年7月-8月 | 福島県内広域(井戸水) | 0.11-1.1 | | | 文部科学省 (2011) |
| ☆ 2011年9月 | 山木屋地区(土壌水) | | 1.63* | | 辻村ら (2012) |
| ☆ 2011年9月-2012年4月 | 山木屋地区(地下水) | | 0.0008-0.039 | | “ |

☆福島県内, *単位 Bq/kg

※ 主に検出下限値以上の結果のみ抽出した

表 2-2-5 海水の ^{137}Cs 濃度(文献値)

| 採水期間 | 測定対象・地点 [†] | ^{137}Cs 濃度 (Bq/L) | | | 文献 |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|-------------------------|
| | | 全濃度 | 溶存態濃度 | SS態濃度 | |
| 2011年3月-7月 | 太平洋 (0-30 km) | 4-680000 | | | Buesseler et al (2011) |
| 2011年3月-12月 | 太平洋 (25-360 km) | 0.003-186 | | | O kawa et al (2013) |
| 2011年4月-2012年9月 | 日本海, オホーツク海, 太平洋 (300-500 km) | 0.001-0.031 | 0.001-0.031 | 0.00003-0.001 | Ramzaev et al (2014) |
| 2011年5月-6月 | 青森県・岩手県海岸 | 0.002-0.003 | | | Inoue et al (2012a) |
| 2011年5月-2012年3月 | 青森県・岩手県海岸, 太平洋 (250-450 km) | 0.001-0.047 | | | Kofuji and Inoue (2013) |
| 2011年6月 | 太平洋 (30-600 km) | 0.0018-3.5 | | | Povinec et al (2013) |
| 2011年6月-9月 | オホーツク海, 日本海 | 0.0009-0.003 | | | Inoue et al (2012b) |
| 2011年6月-2012年3月 | 本州近海全域 | 0.001-0.052 | | | Inoue et al (2012c) |
| 2011年8月 | 太平洋 (50-100 km) | | 0.012-0.019* | | Sakaguchi et al (2012) |
| 2011年12月-2012年2月 | 太平洋 (470-750 km) | | 0.003-0.024 | | Kumamoto et al (2013) |
| 2011年12月-2012年2月 | 太平洋 (510-4600 km) | 0.0001-0.028 | | | Kumamoto et al (2015) |
| 2012年5月-6月 | 太平洋 (250-1670 km) | 0.002-0.01 | | | 文部科学省 (2012) |
| 2012年7月-8月 | 日本海, 太平洋 (120-480km) | 0.001-0.009 | | | Inoue et al (2014) |

[†]カッコ内は福島第一原発からの距離, *単位 Bq/kg

※主に検出下限値以上の結果のみ抽出した

2.3. 参考資料および文献

- 1) Bois P.B., Laguionie, P., Boust, D., Korsakissok, I., Didier, D. and Fiévet, B. (2012) Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **114**, 2-9.
- 2) Buesseler, K., Aoyama, M. and Fukasawa, M. (2011) Impacts of the Fukushima Nuclear Power Plants on Marine Radioactivity, *Environmental Science and Technology*, **45**, 9931-9935.
- 3) Chino, M., Nakayama, H., Nagai, H., Terada, H., Katada, G., Yamazawa, H., (2011) Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the atmosphere. *Journal of Nuclear Science and Technology*. **48**, 1129-1134.
- 4) Hirose, K., Aoyama, M. and Sugimura, Y. (1990) Plutonium and cesium isotopes in river waters in Japan.

- Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **141**, 191-202.
- 5) Inoue, M., Kofuji, H., Hamajima, Y., Nagao, S., Yoshida, K. and Yamamoto, M. (2012a) ^{134}Cs and ^{137}Cs activities in coastal seawater along Northern Sanriku and Tsugaru Strait, northeastern Japan, after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **111**, 116-119.
 - 6) Inoue, M., Kofuji, H., Nagao, S., Yamamoto, M., Hamajima, Y., Yoshida, K., Fujimoto, K., Takada, T. and Isoda, Y. (2012b) Lateral variation of ^{134}Cs and ^{137}Cs concentrations in surface seawater in and around the Japan Sea after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **109**, 45-51.
 - 7) Inoue, M., Kofuji, H., Nagao, S., Yamamoto, M., Hamajima, Y., Fujimoto, K., Yoshida, K., Suzuki, A., Takashiro, H., Hayakawa, K., Hamataka, K., Yoshida, S., Kunugi, M. and Minakawa, M. (2012c) Low levels of ^{134}Cs and ^{137}Cs in surface seawaters around the Japanese Archipelago after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in 2011. *Geochemical Journal*, **46**, 311-320.
 - 8) Inoue, M., Kofuji, H., Fujimoto, K., Furusawa, Y., Yoshida, K., Nagao, S., Yamamoto, M., Hamajima, Y. and Minakawa, M. (2014) Delivery mechanism of ^{134}Cs and ^{137}Cs in seawater off the Sanriku Coast, Japan, following the Fukushima Dai-ichi NPP accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **137**, 113-118.
 - 9) International Atomic Energy Agency. (2006) *Radiological conditions in the Dnieper river basin*.
 - 10) Iwagami, S., Tsujimura, M., Onda, Y., Nishino, M., Konuma, R., Abe, Y., Hada, M., Pun, I., Sakaguchi, A., Kondo, H., Yamamoto, M., Miyata, Y., Igarashi, Y. (2015) Temporal changes in dissolved ^{137}Cs concentrations in groundwater and stream water in Fukushima after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, in press. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.03.025
 - 11) Kato, H., Onda, Y., Gomi, T. (2012) Interception of the Fukushima reactor accident-derived ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{131}I by coniferous forest canopies. *Geophysical Research Letters*. DOI: [10.1029/2012GL052928](https://doi.org/10.1029/2012GL052928).
 - 12) Kato, H., and Onda, Y. (2014) Temporal changes in the transfer of accidentally released ^{137}Cs from tree crowns to the forest floor after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Progress in Nuclear Science and Technology*, **4**, 18-22.
 - 13) Kofuji, H. and Inoue, M. (2013) Temporal variations in ^{134}Cs and ^{137}Cs concentrations in seawater along the Shimokita Peninsula and the northern Sanriku coast in northeastern Japan, one year after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **124**, 239-245.
 - 14) Kumamoto, Y., Murata, A., Kawano, T. and Aoyama, M. (2013) Fukushima-derived radiocesium in the northwestern Pacific Ocean in February 2012. *Applied Radiation and Isotopes*, **81**, 335-339
 - 15) Kumamoto, Y., Aoyama, M., Hamajima, Y., Murata, A. and Kawano, T. (2015) Impact of Fukushima-derived radiocesium in the western North Pacific Ocean about ten months after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **140**, 114-122.

- 16) Kurikami, H., Kitamura, A., Yokuda, S.T. and Onishi, Y. (2014) Sediment and ^{137}Cs behaviors in the Ogaki Dam Reservoir during a heavy rainfall event. *Journal of Environmental Radioactivity*, **137**, 10-17.
- 17) Matsunaga, T., Amano, H. and Yanase, N. (1991) Discharge of dissolved and particulate ^{137}Cs in the Kuji River Japan, *Applied Geochemistry*, **6**, 159-167.
- 18) Nagao, S., Kanamori, M., Ochiai, S., Tomihara, S., Fukushi, K. and Yamamoto, M. (2013) Export of ^{134}Cs and ^{137}Cs in the Fukushima river systems at heavy rains by Typhoon Roke in September 2011. *Biogeosciences Discuss* **10**, 2767-2790.
- 19) Nagao, S., Kanamori, M., Ochiai, S., Suzuki, K. and Yamamoto, M. (2014) Dispersion of Cs-134 and Cs-137 in river waters from Fukushima and Gunma prefectures at nine months after the Fukushima Daiichi NPP accident. *Progress in Nuclear Science and Technology*, **4**, 9-13.
- 20) Nagao, S., Kanamori, M., Ochiai, S., Inoue, M. and Yamamoto M. (2015) Migration behavior of ^{134}Cs and ^{137}Cs in the Niida River water in Fukushima Prefecture, Japan during 2011–2012. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, **303**, 1617-1621.
- 21) Ochiai, S., Ueda, S., Hasegawa, H., Kakiuchi, H., Akata, N., Ohtsuka, Y. and Hisamatsu, S. (2015) Effects of radiocesium inventory on ^{137}Cs concentrations in river waters of Fukushima, Japan, under base-flow conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, **144**, 86-95.
- 22) Ohta, T., Mahara, Y., Kubota, T., Fukutani, S., Fujiwara, K., Takamiya, K., Yoshinaga, H., Mizuochi, H. and Igarashi, T. (2012) Prediction of groundwater contamination with ^{137}Cs and ^{131}I from the Fukushima nuclear accident in the Kanto district. *Journal of Environmental Radioactivity*, **111**, 38-41.
- 23) Oikawa, S., Takata, H., Watabe, T., Misonoo, J. and Kusakabe, M. (2013) Distribution of the Fukushima-derived radionuclides in seawater in the Pacific off the coast of Miyagi, Fukushima, and Ibaraki Prefectures, Japan. *Biogeosciences*, **10**, 5031-3047.
- 24) Oura, Y. and Ebihara, M. (2012) Radioactivity concentrations of ^{131}I , ^{134}Cs and ^{137}Cs in river water in the Greater Tokyo Metropolitan area after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Geochemical Journal*, **46**, 303-309.
- 25) Povinec, P.P., Aoyama, M., Biddulph, D., Breier, R., Buesseler, K., Chang, C.C., Golser, R., Hou, X.L., Jeskovsky, M. and Jull, A.J.T. (2013) Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters - a comparison of the Fukushima impact with global fallout, *Biogeosciences*, **10**, 5481-5496.
- 26) Ramzaev, V., Nikitin, A., Sevastyanov, A., Artemiev, G., Bruk, G. and Ivanov, S. (2014) Shipboard determination of radiocesium in seawater after the Fukushima accident: results from the 2011-2012 Russian expeditions to the Sea of Japan and western North Pacific Ocean. *Journal of Environmental Radioactivity*, **135**, 13-24.
- 27) Sakaguchi, A., Kadokura, A., Steier, P., Tanaka, K., Takahashi, Y., Chiga, H., Matsushima, A., Nakashima, S.

- and Onda, Y. (2012) Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Geochemical Journal*, **46**, 355-360.
- 28) Smith, J.T. and Beresford N.A. (2005) *Chernobyl - catastrophe and consequences*. Springer.
- 29) Tsuji, H., Yasutaka, T., Kawabe, Y., Onishi, T. and Komai, T. (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*, **60**, 15-27.
- 30) Takahashi, J., Tamura, K., Suda, T., Matsumura, R., Onda, Y. (2015) Vertical distribution and temporal changes of ^{137}Cs in soil profiles under various land uses after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, **139**, 351-361.
- 31) Ueda, S., Hasegawa, H., Kakiuchi, H., Akata, N., Ohtsuka, Y. and Hisamatsu, S. (2013) Fluvial discharges of radiocaesium from watersheds contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity*, **118**, 96-104.
- 32) Yamashita, R., Murakami, M., Iwasaki, Y., Shibayama, N., Sueki, K., Saha, M., Mouri, G., Lamxay, S., O, H., Koibuchi, Y. and Takada, H. (2015) Temporal Variation and Source Analysis of Radiocesium in an Urban River after the 2011 Nuclear Accident in Fukushima, Japan. *Journal of Water and Environment Technology*, **13**, 179-194.
- 33) Yoshikawa, N., Obara, H., Ogasa, M., Miyazu, S., Harada, N. and Nonaka, M. (2014) ^{137}Cs in irrigation water and its effect on paddyfields in Japan after the Fukushima nuclear accident. *Science of the Total Environment*, **481**, 252-259
- 34) Yoshimura, K., Onda, Y., Sakaguchi, A., Yamamoto, M. and Matsuura, Y. (2015) An extensive study of the concentrations of particulate/dissolved radiocaesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in various river systems and their relationship with catchment inventory. *Journal of Environmental Radioactivity*, **139**, 370-378.
- 35) 池内 嘉宏 (2015) 独立行政法人 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, 97-105,
<http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/list/560/list-1.html>, 最終アクセス日: 2015.08.14
- 36) 石川奈緒, 内田滋夫, 田上恵子 (2007) 放射性セシウムの水田土壌への収着挙動における粘土鉱物の影響. *Radioisotopes*, **56**, 519-528.
- 37) 環境省. 水浴場の放射性物質に係る水質調査の結果, http://www.env.go.jp/jishin/monitoring/results_r-ba.html, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 38) 亀田 豊、山口 裕顕、玉田 将文、太田 誠一 (2014) 選択性吸着ディスクと NaI シンチレーションカウンターを用いた表流水中放射性セシウムの迅速微量分析方法の確立と特性評価, 水環境学会誌

- 37, 211-218.
- 39) 高橋 嘉夫, 坂口 綾, 田中 万也, 近藤 宏壮, 範橋 輝 (2014) 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, 173-183, <http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat03/pdf06/2-4.pdf>, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 40) 厚生労働省. 水道水中の放射性物質に関する検査の結果, http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/houshasei_monitoring.html, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 41) 佐藤 圭輔, 菊地 綾華, 棚橋 弘 (2013) 夏井川流域における放射性 Cs の発生源と動態予測に関する研究. 土木学会論文集 G(環境), **69**, 175-186.
- 42) 公益社団法人地盤工学会 土壌中の放射性セシウムの挙動に関するレビュー作成検討委員会(2015) 土壌中の放射性セシウムの挙動に関するレビュー. https://josen.env.go.jp/material/session/pdf/015/mat02_2.pdf, 最終アクセス日:2015.08.14
- 43) 武田甲, 白木与志也, 船橋秀登, 北宜裕, 山田良雄 (2013) 神奈川県茶園土壌における放射性セシウムの垂直分布, 日本土壌肥科学雑誌, **84**, 49-52.
- 44) 辻村 真貴, 山本 政儀 (2012) 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, 229-251, <http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat01/pdf05/02-05.pdf>, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 45) 亭島 博彦, 江里口 知巳, 柳田 圭悟, 堀口 文男 (2014) 東京湾における放射性セシウムの現状解析, 海洋理工学会誌, **19**, 1-11.
- 46) 藤村 恵人, 山口 裕顕, 梅原 孝之, 武藤 景子 (2013) 固相抽出ディスクを用いた農業用水の放射性セシウム濃度測定, RADIOISOTOPES, **62**, 841-845.
- 47) 松永 武 (2001) 河川における放射性核種の移行と存在形態に関する研究. <http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAERI-Review-2001-018.pdf>, 最終アクセス日:2015.04.14
- 48) 文部科学省 (2011) 文部科学省による放射性物質の分布状況等に関する調査研究 (河川水・井戸水における放射性物質の移行調査) の結果について, http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chousa/gijyutu/017/shiryu/_icsFiles/afield file/2011/10/27/1312442_4.pdf, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 49) 文部科学省 (2012) 外洋における海域モニタリング(海水)の結果. http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/contents/6000/5889/24/229_g_0802.pdf, 最終アクセス日: 2015.04.14
- 50) 文部科学省. 屋外プールの放射性物質濃度, http://www.mext.go.jp/a_menu/saigaijohou/syousai/1331436.htm, 最終

第3章 水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法

3.1. 概論

(本節主執筆担当者：保高徹生)

3章では、水中の溶存態放射性セシウム (Cs) のモニタリング (前処理) 手法について記述する。溶存態の放射性Csの前処理とは、具体的には5L~20L (時には100L) の原水試料中に含まれる溶存態放射性Csを、水もしくは別の媒体中に濃縮し、原水よりも放射性Cs濃度が高い液体または固体試料を得ることである。濃縮することにより、ゲルマニウム半導体検出器等を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる濃度測定に必要な分析時間が大幅に短縮され、原水のままで検出限界以下の低濃度の測定値を得ることが可能となる。

具体的には、蒸発乾固法、蒸発濃縮法、リンモリブデン酸アンモニア (AMP) 法、固相ディスク抽出法、プルシアンブルー (PB) フィルターカートリッジ法、イオン交換樹脂法の6手法があり、それぞれの方法により測定に供される試料の形状や容器は異なる。これらの分析法について、方法の概要、放射性Csの回収率、必要な資機材、操作手順、分析方法、参考資料および文献について整理した。概要を表3-1-1に示す。

これらの分析法の適用においては、4章で示す方法を用いた固液分離により、懸濁物質が取り除かれた後のろ液を対象にすることを前提としている。分析法によっては、固液分離と溶存態濃縮 (前処理) がセットで提供される手法もある。

なお、本章では、参画機関において実際に実施されている方法の情報提供を目的としている。そのため、記載された各方法についてのマニュアルではないことに注意されたい。

表3-1-1 各種法の特徴

| 手法 | 特徴 |
|----------------|---|
| 蒸発乾固法 蒸発濃縮法 | 一般的には実験室内で実施される。ガラスビーカー等にろ過後のろ液を入れ、ホットプレート等で熱し、水を蒸発して濃縮する。最終的に乾固状態にする手法を蒸発乾固法、100mL～2Lまで濃縮する場合は、蒸発濃縮法と呼ばれる。一般的な実験機材で実施できるため低コストであるが、20Lの蒸発に1-3日程度の時間を要する。 |
| AMP法 | 水中の溶存態Csに対して、固体状のAMPが特異的にCsに吸着することを利用した方法である。AMPは水溶液に可溶性であるが、比較的溶解速度が遅いpH1以下の酸性溶液において溶存Csを吸着した後、ろ過を行い、CsAMP化合物を回収し、この試料を測定する方法である。特徴は、淡水のみならず海水にも適用できる方法であり、20Lの前処理には沈殿やろ過等の作業を含め、2-3日程度要する。 |
| 固相ディスク抽出法 | 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り、共存イオンの影響が少なく、迅速なのが特徴である。固相ディスクは市販されており、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単な操作で迅速な濃縮処理ができる。加圧ろ過通水を用いることで、20Lの前処理は6時間程度で実施可能である。 |
| PBフィルターカートリッジ法 | 水中の溶存態放射性Csを、亜鉛置換体PBを担持した不織布に吸着させて回収する方法である。亜鉛置換体PB担持不織布はカートリッジ上に加工されており、市販のハウジングに接続可能である。主な特徴は、2.5L/minの通水速度で97%以上の放射性Csを回収可能であること、20Lの水試料中の溶存態放射性Csの濃縮が8分程度で可能なことである。 |
| 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。主な特徴は、2.0 L/minの通水速度で99%以上の放射性Csを回収することが可能であること、20Lの濃縮が10分程度で可能なことである。 |

3.2. 蒸発乾固法

蒸発乾固法は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」に記載されている方法であり、沈殿分離やイオン交換樹脂を用いた濃縮などをさけ、加熱による水分を蒸発させることで濃縮する方法である。

ここでは、蒸発乾固後の試料について、U-8 容器に入れて測定する方法とウエル型のゲルマニウム半導体検出器用の容器に入れて測定する機関があったため、それぞれ蒸発乾固法1、蒸発乾固法2として、記述する。各機関の濃縮方法も微妙に差異があるため両方を記述している。

3.2.1. 蒸発乾固法1

(本節主執筆担当者：北村清司)

3.2.1.1. 手法概要

本方法は、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」に基づいた方法である。

試料中に存在する放射性核種は、性状や化学形が不明なことが多いので、沈殿分離やイオン交換樹脂を用いた濃縮などは避けた方法である。

なお、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」に基づいた方法である。

3.2.1.2. 溶存態放射性セシウムの回収率

本方法は基本的に全量回収であるため、本方法による放射性Csの損失は無視できる。

3.2.1.3. 資機材

本方法に使用する器具の例を示す。

- ・ 5L メスシリンダー (ポリエチレン製)
- ・ 40L ポリバケツ
- ・ ビーカー、5L、500mL
- ・ ガラス棒
- ・ ガスコンロ
- ・ セラミック付き金網
- ・ ホットプレート
- ・ ポリスマン
- ・ 洗ビン

- ・ 250mLポリビン
- ・ 測定容器 (U-8、ポリプロピレン製)
- ・ 赤外線ランプ

3.2.1.4. 濃縮手順

サンプリング

- (1) 40Lポリバケツを水道水及びイオン交換水で洗浄し、試料の全量をポリバケツに移す。pH、混入物、受領量を確認する。
- (2) 試料を5Lメスシリンダーに分取し、5Lビーカーに移す。
- (3) 試料容器20Lにつき塩酸を400mL入れ、よく振って容器内壁を洗浄する。洗浄液を各5Lビーカーに100mLずつ加える。
- (4) ポリバケツに残った試料は試料容器に戻し、残った洗浄液は250mLポリびんに保管する。

蒸発乾固処理

- (1) 各5Lビーカーにガラス棒をいれ、セラミック付き金網をのせたガスコンロ上で加熱濃縮する。
- (2) 液量が少なくなったら試料を順次合わせる。ビーカー壁及びガラス棒に付着している懸濁物等は、サクラメント手袋をしてよくこすり、イオン交換水で洗浄し移す（サクラメント手袋が、ポリスマン等と比較して効率的であることが多い）。
- (3) 火加減に注意をして加熱濃縮を進め、最後に500mLビーカーに移す。
- (4) ホットプレート上で加熱濃縮を進める。液量が少なくなったら設定温度を下げ突沸に注意をして、試料を乾固し酸を飛ばす。
- (5) 乾固物の大部分をガラス棒で重量既知の測定容器(U-8)に移す。ビーカー壁及びガラス棒に付着している懸濁物は、ポリスマンでよくこすりイオン交換水で洗浄し測定容器に移す。
- (6) 蓋を外したまま赤外線ランプの下で、測定容器の変形に注意しながら、試料を乾固する。
- (7) 測定容器の本体に蓋をし、乾固物重量及び高さを測定し、測定試料とする。

3.2.1.5. 分析方法

- (1) 測定器はゲルマニウム半導体を用いる。
- (2) 測定試料容器を検出器のエンドキャップ真上の正しい位置に置く。
- (3) 測定を行う。
- (4) 測定結果をプリンタ及びディスクで記録する。
- (5) γ 線スペクトルを解析し、核種を同定する。

- (6) 対象核種について定量を行う。定量に当たっては、 γ 線の放出比及び検出器のピーク効率等から崩壊数を求め、さらに試料の形状等により補正を行い、試料中の放射能濃度を算出する。

3.2.1.6. 注意点

- ・ 蒸発濃縮を行う際、クロスコンタミを起こさないよう濃度レベルや試料起源に応じてドラフトを試料ごとに変えるなど配慮すること。
- ・ 送付容器1個あたりの重量（質量）が約20kgあるので、運搬やサンプリング時に腰等を痛めないように注意する。
- ・ ビーカーは使用する前にひびや汚れがないかを確認する。
- ・ 5Lビーカーを実験台やホットプレートから移動する際は足元に注意し慎重に行う。
- ・ 加熱時の突沸、やけどに注意する。
- ・ 突沸させないようにホットプレートの温度に注意する。
- ・ 加熱濃縮が進むと、試料溶液の酸濃度が高くなるので、皮膚への付着や吸入に注意する。
- ・ 測定容器は熱に弱いため、赤外線ランプを使用する際は近づけ過ぎないように注意する。

3.2.1.7. 参考資料・文献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ13(昭和57年7月)「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」
- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ7(平成4年8月(3訂))「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」

3.2.2. 蒸発乾固法 2

(本節主執筆担当者：江口定夫、平野七恵（農業環境技術研究所）)

3.2.2.1. 手法の概要

蒸発乾固法は以前から行われており¹⁾、回収率向上のために、水試料に酸（塩酸）を加えるのが一般に推奨される。一方、何も加えない純粋な乾固試料のみを回収し、ガンマ線スペクトロメトリー以外の分析に供したい場合もある。ここでは、酸を使用せず、超純水のみを用いて、容器内壁を丁寧に洗浄することで、純粋な乾固試料のみを回収すると共に、放射性Cs濃度を求める方法を紹介する。

3.2.2.2. 資機材

本方法に使用する器具の例を示す（写真 3-2-2-1）。

- ・ 容量1 Lのプラスチック製メスシリンダー (①)
- ・ 容量20 Lの水容器（ポリ容器）(②)
- ・ 大型の平底蒸発皿（直径21 cm、容量1.1 L）(③)
- ・ 容量3 L ピッチャー（取手付きポリビーカー）(④)
- ・ 50 mL テフロンビーカー (⑤)
- ・ 超純水入り洗浄ビン (⑥)
- ・ シリコンゴム製ヘラ (⑦)
- ・ 軍手（熱い蒸発皿を持つため）(⑧)
- ・ メンディングテープ（サンプルチューブに貼り、試料名を記載）(⑨)
- ・ サンプルチューブ（ウエル型ゲルマニウム半導体検出器に適したもの）(⑩)
- ・ チャックつきの袋（サンプルチューブ保管用）(⑪)
- ・ 細めのペン（試料名記載用）(⑫)
- ・ ステンレスバット (⑬)
- ・ 薬包紙 (⑭)
- ・ 薬さじ (⑮)
- ・ プラスチックの棒 (⑯)
- ・ パラフィルム（サンプルチューブの蓋の密閉用に細く切ったもの）(⑰)
- ・ 定規（サンプルチューブ内の乾固試料充填高さ測定用）(⑱)
- ・ ホットプレート（家庭用でも可）
- ・ 電子天秤（秤量下限が0.0001 gのもの）
- ・ ドラフトチャンバー
- ・ 無風オーブン（70℃に温度設定可能なもの）



写真 3-2-2-1
使用する器具類

3.2.2.3. 濃縮手順

- (1) ドラフトチャンバー内のホットプレートに大型蒸発皿を置き、ピッチャーで試料液（ろ液）を静かに注入する（写真3-2-2-2）。
- (2) 沸騰しない温度で加熱する（写真3-2-2-3）。大型蒸発皿4枚を用いた場合、1 Lが蒸発するのに約30分を要する。液量が約半分になったら、試料液を継ぎ足し、蒸発濃縮を続ける。試料液の入っていた水容器内を洗浄ビンと超純水でよく洗浄し、洗浄水を蒸発皿に入れる。
- (3) 液量が少なくなったら、蒸発皿内壁の付着物を試料液や洗浄ビンの超純水で濡らしながらヘラで何度もこすって取り（写真3-2-2-4）、試料液を一つの蒸発皿にまとめる（写真3-2-2-5）。空になった蒸発皿には超純水を加えて再び加熱し（写真3-2-2-6）、ヘラで内壁をよくこすり、少量になったら試料液を濃縮している蒸発皿に注入する。
- (4) 液量がさらに少なくなったら、容量100 mLのテフロンビーカーに試料液を移し（写真3-2-2-7）、ホ

ットプレート上で蒸発濃縮する。空になった蒸発皿には超純水を加えて再び加熱し、ヘラで内壁をよくこすり、少量になったらテフロンビーカーに注入する。超純水とヘラを用いて蒸発皿を十分に洗浄し、最終的に、試料の全量がテフロンビーカー内に集まるようにする。

- (5) テフロンビーカー内の水分が残り僅か（5~10 mL程度）になった時点で、テフロンビーカーを無風オーブンに移す（写真3-2-2-8）。オーブン内でのコンタミを防ぐため、テフロンビーカーにアルミホイルのフタを軽く乗せ、温度70℃で数日間以上加熱し、乾固させる。
- (6) ステンレスバットの中に薬包紙を置き、その上にテフロンビーカー内の乾固試料を薬さじで丁寧にほぐしながら掻き出す（写真3-2-2-9）。
- (7) 薬包紙上の試料をサンプルチューブ内に慎重に入れ、プラスチック棒で押し込みながら、均質に充填する（写真3-2-2-10）。試料重と充填高さを計測し、測定試料とする（写真3-2-2-11）。



写真3-2-2-2 試料液を静かに注ぐ



写真3-2-2-3 ドラフトチャンバー内のホットプレート上で蒸発濃縮する



写真3-2-2-4 内壁を試料液で濡らしながらヘラで良くこすり、付着物を試料液中に入れる



写真3-2-2-5 試料液量が少なくなったら、一つの蒸発皿に試料液を集める



写真3-2-2-2-6 空になった蒸発皿に超純水を入れて加熱し、洗浄ビンの超純水とヘラで内壁を十分に良くこすり、付着物等の取り残しができるだけ無いようにする



写真3-2-2-2-7 さらに少なくなった試料液をすべてテフロンビーカーに集める



写真3-2-2-2-8 テフロンビーカーにアルミホイルで軽くフタをして、70℃の無風オーブン内で数日間以上乾燥させる



写真3-2-2-2-9 ステンレスバットの中に薬包紙を敷き、テフロンビーカー内の乾固物を掻き出す



写真 3-2-2-2-10 プラスチック棒で押しながら、乾固物をサンプルチューブに均質に詰める



写真 3-2-2-2-11 サンプルチューブ内の乾固物の重さと充填高さを測定する

3.2.2.4. 分析方法

- (1) 測定器は、ウェル型のゲルマニウム半導体検出器を用いる。従来²⁾の方法に従って、測定する。
- (2) ウェル型ゲルマニウム半導体検出器の井戸内に、サンプルチューブを設置する。サンプルチューブ内の試料の上面が、検出器の上面よりも下の位置にあることを確認する。
- (3) ガンマ線スペクトルを解析し、核種 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs) を同定する。定量に当たっては、 γ 線の放出比及び検出器のピーク効率等から崩壊数を求め、さらに試料の形状等により補正を行い、試料中の放射性Cs濃度を算出する。

3.2.2.5. 注意点

- ・ 蒸発皿で蒸発濃縮を行う際、クロスコンタミを避けるため、異なる試料を同じドラフトチャンバー内で同時に加熱することはしない。
- ・ 蒸発濃縮中、ドラフトチャンバーの開閉扉は、広めに開けておく。狭くすると、開口部の空気の流速が高まり、周辺の塵などを吸い込みやすくなる。ドラフトチャンバー内では空気の流速が落ちるため、塵は蒸発皿内に落下し、コンタミの原因となりうる。
- ・ 水試料の容器1個あたりの重量が20 kg以上あるため、運搬やサンプリング時に腰等を痛めないように注意する。
- ・ 蒸発皿は使用する前にひびや汚れがないかを確認する。
- ・ ホットプレートの電源コードの配線や配置に気を配り、やけど等に注意する。
- ・ 使用前ビーカーの乾燥重量および乾固試料回収後のテフロンビーカーの重量を測定し、回収出来なかった残存試料重を算出する。筆者らの経験では、一般に0.01~0.03 g程度が残存する。放射性Cs濃度を算出する際は、この未回収重量を考慮して、もとの試料液中の放射性Cs濃度を求める。

3.2.2.6. 参考資料・文献

- 1) 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)
- 2) 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8月(3訂))

3.3. 蒸発濃縮法

(本節主執筆担当者：申文浩)

3.3.1. 手法の概要

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¹⁾⁻¹⁰⁾。3.1.で述べたとおり、水中の溶存態放射性 Cs を分析するためには、蒸発濃縮を行う前にろ過等の前処理が必要であるが、本節では、固液分離後のろ液試料から出発して測定容器に入れるまでの処理方法について述べる。

本方法は、放射性 Cs の沸点が水の沸点と比べて高いことを利用し、試料を加熱することで水を蒸発させ、放射性 Cs を濃縮する方法である。使用する器具等は、一般的な科学実験で使用するもので対応できるため、多くの機関において、低コストで容易に実施可能である。

濃縮作業時間は、使用する資機材、季節などによって異なる。たとえば、スクラバー付のドラフトチャンバー（Dalton 製，DF-11AK）内にホットプレート（AS-One 製，EC-1200N）を設置し、2L ビーカー（Hario 製，硼珪酸ガラス 2L）3 つを用いて、20L の試料を蒸発濃縮時に試料の温度を 70℃～80℃で行った場合、濾過などの前処理を除き加熱時間のみで約 72 時間が必要である⁶⁾。

3.3.2. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。

- ・ 磁製蒸発皿
- ・ ビーカー
- ・ ガスバーナー
- ・ 電熱器
- ・ ホットプレート
- ・ ポリスマン
- ・ シリコン製ヘラ
- ・ 蒸留水
- ・ マリネリ容器
- ・ 内袋
- ・ 外袋
- ・ ポリ容器
- ・ はかり
- ・ ガラス棒
- ・ 手袋等



写真 3-3-2-1 磁製蒸発皿・ステンレス製ビーカー・ガラス製ビーカー



写真 3-3-2-2 マリネリ容器、内袋、ガラス棒、はかりなど

3.3.3. 濃縮手順

蒸発濃縮法を用いて水試料の加熱濃縮手順を示す。

- (1) コンタミが少ないドラフトチャンバー内のような場所にガスバーナー・電熱器・ホットプレートを設置する。
- (2) コンタミを防ぐため、手袋を着用し試料の一部を磁製蒸発皿またはビーカーに移す。
- (3) ガスバーナーまたは電熱器を用いて突沸しないように気をつけながら穏やかに加熱する。
- (4) 加熱温度は、たとえばガラス製ビーカーとホットプレートの場合、加熱中に手でビーカーを触っても熱くないように設定する。
- (5) 液量が約半分程度になったら残っている試料を加え、加熱を続ける。
- (6) 濃縮試料が少量になったなら、小さい磁製蒸発皿・ビーカー等に移し替えてさらに加熱する。最初から複数の小さい磁製蒸発皿・ビーカーを用いた場合は、一つにまとめる。
- (7) 濃縮に使用した磁製蒸発皿・ビーカーは、少量の蒸留水あるいは試料の一部で洗浄し濃縮液に加え

る。また、塩類が析出している場合には、ポリスマンまたはシリコン製ヘラなどを用いてよくこすり、洗浄して濃縮液に加える。

- (8) 2L 程度になれば、濃縮された試料を冷まし、すぐ測定する場合はマリネリ容器に、測定しない場合はポリ容器に入れて冷蔵保管する。
- (9) 冷蔵保管されていた試料は結露するため、マリネリ容器に入れる前に常温に戻す。
- (10) コンタミが起きない場所を選定し、測定試料、マリネリ容器、内袋、外袋、手袋、蒸留水、ガラス棒、はかりなどを準備する。
- (11) マリネリ用の内袋を裏返し、内袋をマリネリに入れる。
- (12) ビーカーやポリ容器の試料を十分に混合した後、マリネリ容器に入れる。
- (13) マリネリ容器と内袋の隙間が生じた場合は、ガラス棒などを用いてマリネリ容器と内袋の間を押しながら、徐々に隙間を減らす。
- (14) さらに濃縮の必要があれば、赤外線ランプ等を使用した加熱濃縮、あるいは約 60℃で熱風乾燥濃縮を実施する。最初から 2L 以下にの場合は、蒸留水を加えて、マリネリ容器内の試料を 2L までメスアップする。
- (15) マリネリ容器の蓋を締めて密封し、測定試料とする。

本方法を用いる濃縮例の手順を示す。



写真 3-3-3-1 ドラフトチャンバー内のホットプレート 写真 3-3-3-2 試料をビーカーに移す

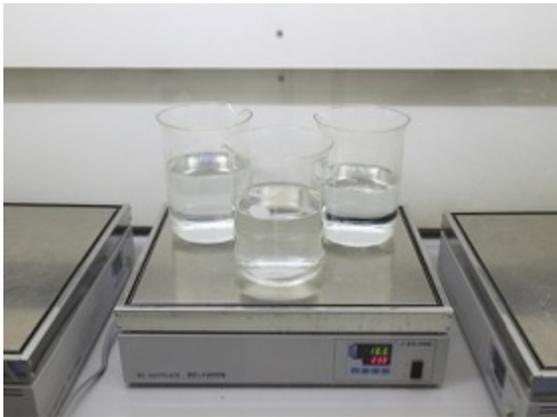


写真 3-3-3-3 2L ビーカー3 つで加熱

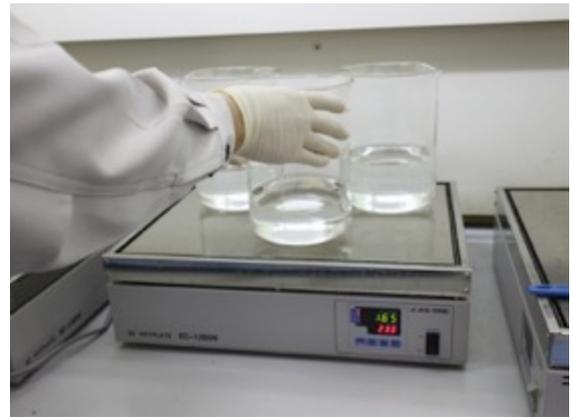


写真 3-3-3-4 手で触れる程度の温度



写真 3-3-3-5 試料の追加



写真 3-3-3-6 ビーカー1 つにまとめる

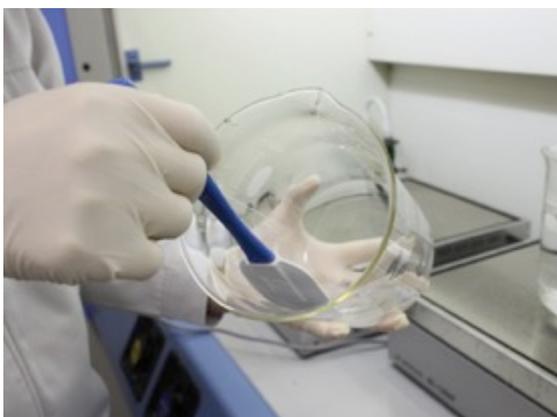


写真 3-3-3-7 シリコン製ヘラで壁面をこする

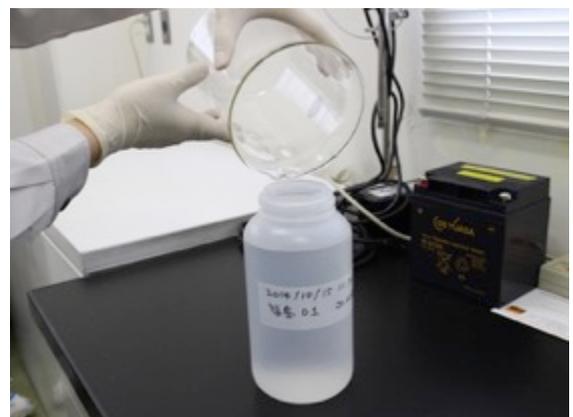


写真 3-3-3-8 ポリ容器に移す



写真 3-3-3-9 マリネリ容器の準備



写真 3-3-3-10 内袋を裏返す



写真 3-3-3-11 内袋をマリネリに入れる



写真 3-3-3-12 試料を内袋の中に移す

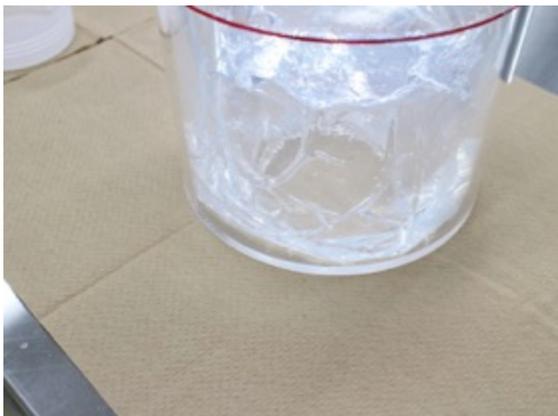


写真 3-3-3-13

マリネリと内袋の隙間の様子



写真 3-3-3-14

マリネリと内袋の間をガラス棒で押す



写真 3-3-3-15 徐々に隙間を減らす



写真 3-3-3-16 隙間が少なくなった様子



写真 3-3-3-17

2L 線まで足りない場合蒸留水で調整する



写真 3-3-3-18

マリネリの蓋を閉め測定試料とする

3.3.4. 分析方法

準備された試料は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射能核種を分析し以下の式で元の濃度に計算する。

$$\text{水中 Cs 濃度 (Bq/kg)} = \text{分析結果 (Bq/kg)} \times \text{分析時の重量 (kg)} \div \text{濃縮前の水量 (kg)}$$

溶存態放射性 Cs の測定時間は、検出器の種類によってことなるが、ゲルマニウム半導体検出器 (Canberra 製、GC2520-7500SL、CGGC4020-7500SL)、2L マリネリ容器を用いて測定した場合の検出限界と予想時間を表 3-3-4-1 に、濃縮前後の濃度と測定時間を表 3-3-4-2 に示す。

表 3-3-4-1 測定時間と検出限界の推定値 (^{137}Cs)

| 測定時間 (秒) | 検出限界 | 測定時間 (秒) | 検出限界 |
|----------|------|-----------|-------|
| 1,000 | 0.85 | 86,400 | 0.059 |
| 3,600 | 0.40 | 150,000 | 0.042 |
| 5,000 | 0.32 | 300,000 | 0.028 |
| 10,000 | 0.21 | 500,000 | 0.021 |
| 43,200 | 0.09 | 1,000,000 | 0.014 |

表 3-3-4-2 相対標準偏差 10%時の濃縮前後濃度と測定時間の推定値 (20L の濃縮, ^{137}Cs)

| 濃縮前濃度 (Bq/kg) | 測定時間 (秒) | 濃縮後濃度 (Bq/kg) | 測定時間 (秒) |
|---------------|-----------|---------------|----------|
| 1.0 | 5,000 | 10.0 | 400 |
| 0.5 | 12,000 | 5.0 | 1,200 |
| 0.1 | 150,000 | 1.0 | 5,000 |
| 0.05 | 350,000 | 0.5 | 12,000 |
| 0.01 | 1,000,000 | 0.1 | 150,000 |

3.3.5. 注意点

- ・ 磁製蒸発皿やビーカーなどの種類、大きさ、使用する数は、作業環境（加熱器具の能力、作業可能時間）等に応じて効率が良いものを選択する。
- ・ 磁製蒸発皿は、耐熱温度が高く外径が広いことから蒸発が速いが、皿の高さが低いので、液量が低下すると突沸しやすくなるため、注意が必要である。
- ・ ビーカーは、熱に強くないものもあるので、耐熱温度が高いものを選択する。耐熱温度が 250°C 以上の硼珪酸ガラスであれば、ホットプレートで使用可能である。また、ステンレス製のビーカーは、ガラス製より蒸発速度が早いですが、塩類が析出している時に目視で確認できない場合がある。
- ・ 電熱器などの設置場所は、ドラフトチャンバー内に設置するのが望ましいが、無い場合には、長時間加熱を行うことから火災やコンタミが生じない安全な場所を選定する。また、蒸発により実験室内の湿度が高くなるので、換気が良くできる場所に設置する。
- ・ 水中の溶存態放射性 Cs 濃度は、濃縮後においても、土壌や植物より低濃度であるため、実験室を変えるなどコンタミが起きないように十分に配慮をする必要がある。特に、土壌や植物中の放射性物質の研究者とともに実験室を共同利用する場合は注意が必要である。
- ・ 試料の加熱濃縮時に、液量が少なくなった際に試料を加えることを忘れてしまうとビーカーの中で飛び散ることや底面に塩類が析出する場合がある。析出物は残っている試料または蒸留水を添

加すれば、シリコン製のヘラで削り取ることができるが、回収するためには時間と手間がかかるので注意が必要である。

- ・ 液量が少なくなった際には、酸が蒸発する可能性があるため、試料に硝酸、硫酸、塩酸などを入れる場合は、液量の管理にも注意が必要であり、スクラバー付のドラフトチャンバー内での加熱濃縮が望ましい。

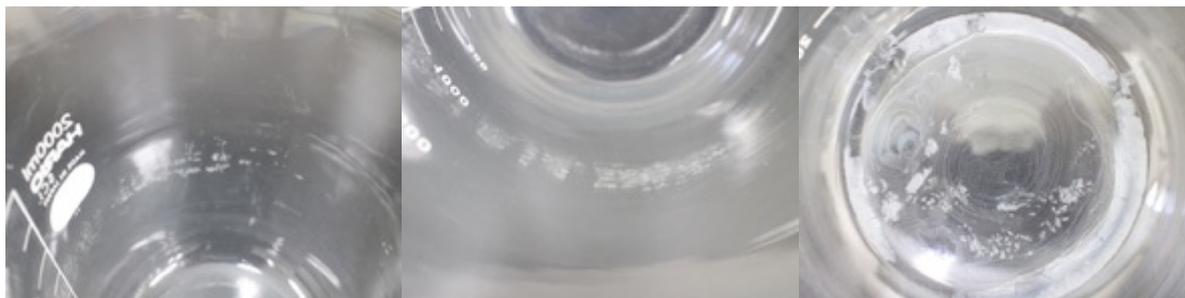


写真 3-3-5-1 析出物が残った様子

- ・ 本方法は、低コストで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ため、多数のサンプルを短時間で測定する必要がある場合には時間と手間を必要とする。
- ・ 固液分離後、試料中に溶存有機物が多く含まれている場合は、加熱時にビーカー等の壁面に付着が生じる可能性があることから、硝酸、硫酸、塩酸などを入れて pH1-2 まで下げれば、溶存有機物が分解され、壁面への付着を減らすことができるとされている。一方、申らの研究によれば、水中の溶存態放射性 Cs の分析のための前処理時に硝酸添加の有無の差は、相対標準偏差 10% では確認されず、2.5% で測定した場合でも軽微（添加した方がやや高い傾向）であると報告されている。そのため、硝酸などの添加は有機物や析出物が多い場合に有効と推察されるが、更なる知見の蓄積が必要である。

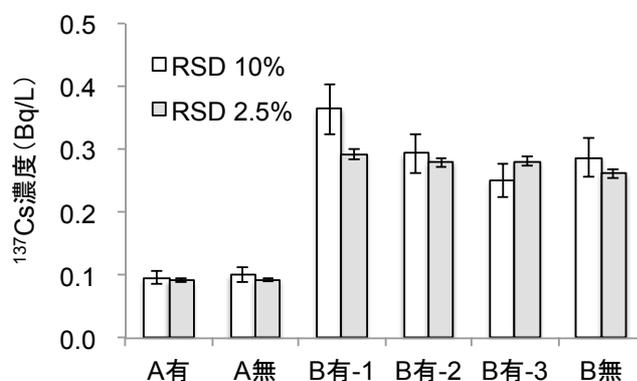


図 3-3-5-1 酸添加の有無による ^{137}Cs 濃度測定結果の比較⁶⁾

3.3.6. 参考資料・文献

- 1) 北島枝織, 鼻山雅人, 土屋貴史, 保高徹生. (2013) 高濃度懸濁物質を含む環境水中の放射性セシウム定量へのゲル化法の適用, *BUNSEKI KAGAKU*, 62(6), 513-519
- 2) 久保田富次郎, 申文浩, 濱田康治, 人見忠良. (2015) 阿武隈高地に立地する N ため池における水中の放射性セシウムのモニタリング, *農工研技報*, 217, 85-100
- 3) 文部科学省 (1982) ゲルマニウム半導体検出器等を用いる危機分析のための試料の前処理法, (オンライン), 入手先<<http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No13.pdf>>
- 4) 日本原子力研究開発機構 (2014) 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, 91-270
- 5) 日本原子力研究開発機構 (2013) 「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) , 85-380
- 6) 申文浩, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良. (2015) 農業用水の放射性 Cs のリアルタイム予測と水管理への展開, *農業農村工学会誌*, 83(1), 35-38
- 7) 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. (2015) 農業用水中の溶存態放射性セシウムの分析における前処理方法の検討, *農業農村工学会大会講演会講演要旨集*, 64, 584-585
- 8) Tsuji H., Kondo Y., Suzuki Y. and Yasutaka, T. (2014) Distribution of dissolved and particulate radiocesium concentrations along rivers and the relations between radiocesium concentration and deposition after the nuclear power plant accident in Fukushima, *Water Research*, **60**, 15-27
- 9) Yasutaka, T., Kawabe, Y., Kurosawa, A. and Komai, T. (2012) Monitoring dissolved radioactive cesium in Abukuma River in Fukushima Prefecture, International Symposium on Environmental monitoring and dose estimation of residents after accident of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Kyoto
- 10) Yoshikawa, N., Obara, H., Ogasa, M., Miyazu, S., Harada, N. and Nonaka, M. (2014) ¹³⁷Cs in irrigation water and its effect on paddyfields in Japan after the Fukushima nuclear accident. *Science of the Total Environment*, **481**, 252-259

3.4. リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) 法

(本節主執筆担当者：青野辰雄)

3.4.1. 手法の概要

水中の溶存態 Cs に対して、リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) が特異的に Cs に吸着することを利用した方法である。AMP は水溶液に可溶性のため、比較的溶解速度が遅い、pH1 以下の酸性溶液において溶存 Cs を吸着した後、ろ過を行い、Cs-AMP 化合物を回収し、この試料を測定する方法である。特徴は、淡水のみならず海水にも適応できる方法である。放射能測定シリーズの「放射性 Cs 分析法」においては、陸水や海水のみならず、土壌や降下物などの様々な試料についても、前処理法についても記載されている。福島原発事故以前は、環境中の放射性 Cs は、低濃度でかつ ^{137}Cs しか検出することができなかった。そのために試料中の放射性 Cs を AMP に吸着後に溶解し、 ^{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 β 線カウンターで測定を行った。なお福島原発事故後は、 ^{134}Cs と ^{137}Cs を分別して測定する必要があることや、Cs-AMP 化合物試料でもゲルマニウム半導体検出器で測定できるため、本法を摘要した。

3.4.2. 溶存態 Cs の回収率

水中には溶存態 Cs が存在しているため、過剰の溶存 Cs (^{133}Cs) を添加し、Cs-AMP 化合物を回収後のろ液中の溶存 Cs を測定し、回収率を求める。

3.4.3. 資機材

- ・ポリ容器
- ・カプセルカートリッジフィルター (ADVANTEC 製 CCFH-020-E1B)
- ・攪拌機
- ・ブーナーロート
- ・No.5C ろ紙
- ・吸引瓶およびアスピレーター
- ・重量計
- ・デシケーター
- ・低バックグラウンド用 AMP
- ・塩化 Cs 溶液 (0.002 mol/mL)
- ・有害金属測定用硝酸溶液

3.4.4. 濃縮手順・分析方法

- (1) カプセルカートリッジフィルター (ADVANTEC 製 CCFH-020-E1B) を用いて試料水のろ過を行う (写真

3-4-5-1)。

- (2) ろ過後の試料水は分析に供する試料量を測定するために、天秤を用いて重量を測定する。
- (3) 秤量した試料水(～10 kg)に、12M 硝酸(20 mL)と塩化 Cs 溶液(0.8 mL)を添加して2時間攪拌する(写真 3-4-4-2、3-4-4-3)。
- (4) 秤量した AMP(2.4g 程度)を添加して、1時間攪拌する。
- (5) 攪拌子を取り出し、一晩放置して、AMP を静置する(写真 3-4-4-4)。
- (6) No.5C ろ紙をセットしたブフナー漏斗を用いてアスピレーターで吸引ろ過を行う(写真 3-4-4-5)。
- (7) 試料水が海水の場合には AMP に付着した塩分を除去するために、pH1 に調整した硝酸溶液 50 mL でろ紙上の AMP を洗浄する。
- (8) このブフナー漏斗はホコリ等が入らないようにろ紙で蓋をして、室温のデシケーターに入れ約 1 週間乾燥する(写真 3-4-4-6)。
- (9) 乾燥後、ろ紙をブフナー漏斗から取り出し、AMP を U-8 容器に移し(写真 3-4-4-7)、ゲルマニウム半導体検出器で測定する。



写真 3-4-4-1 ろ過操作



写真 3-4-4-2 攪拌操作
(蓋なし)



写真 3-4-4-3 攪拌操作
(蓋あり)



写真 3-4-4-4 沈殿静置



写真 3-4-4-5 ろ過操作



写真 3-4-4-6 乾燥



写真 3-4-4-7 測定試料の調整

3.4.5. 注意点

- ・ AMP は酸性溶液でも溶解するため、沈殿静置は一晩以上、20 時間以内にろ過を行う。

3.4.6. 参考文献

- 1) Aoyama, M. and Hirose, K. (2008) Radiometric Determination of anthropogenic radionuclides in seawater samples. *Radioact. in the Environ.* **11**, 137–162,
- 2)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、文部科学省、財団法人日本分析センター発行

3.5. 固相ディスク抽出法

(本節主執筆担当者：塚田祥文、山口裕顕)

3.5.1. 手法の概要

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り、共存イオンの影響が少ないのが特徴である。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。



写真 3-5-1-1 固相ディスク

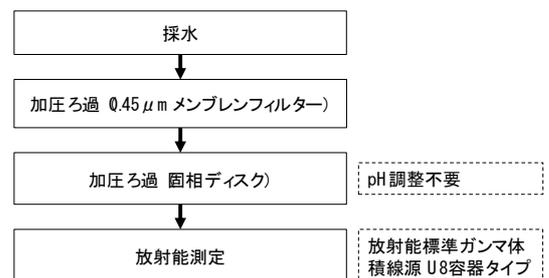


図 3-5-1-1 分析フローチャート

3.5.2. 溶存態放射性 Cs の回収率

1 mM CaCl₂ + 5 μM KCl 溶液 (200 μS/cm) の溶液中に ¹³⁷Cs (キャリアフリー) を添加した溶液を用いて実験した結果、添加量に対し 95%の回収率であった。河川や用水路の採水試料に安定同位体 Cs (¹³³Cs) を添加して求めた回収率は、(a) Cs 負荷量が 10 mg/disk 以下、(b) 通水速度が 400 mL/min 以下、(c) 試料水の pH 2~9 の範囲及び 2M HNO₃ 溶液、(d) K 負荷量が 125 mg/disk 以下のとき約 100%であったことが報告されている¹³⁾。

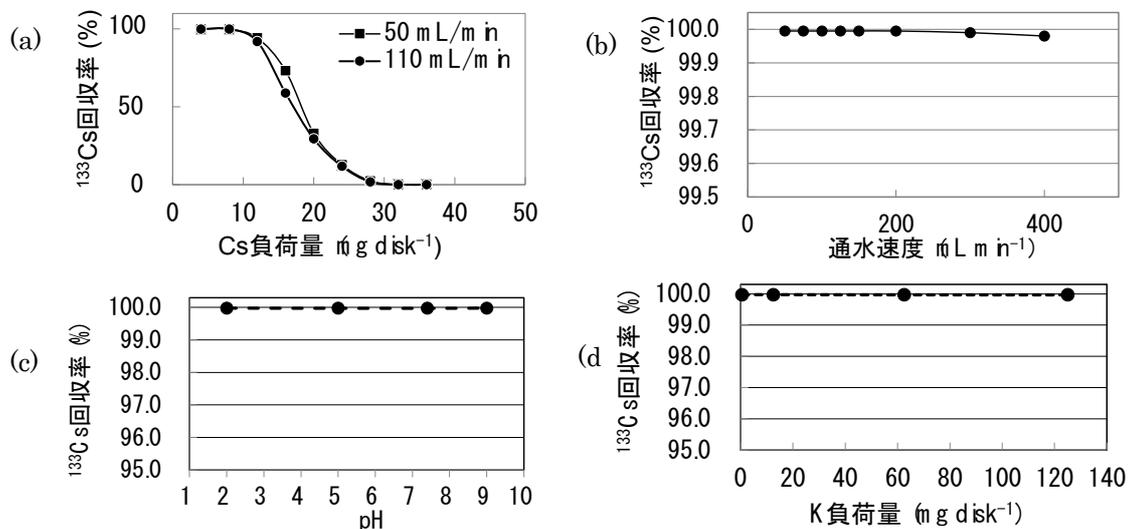


図 3-5-2-1 固相ディスクへの溶液中 ¹³³Cs 回収率の条件検討結果¹³⁾

3.5.3. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。

- ・ ポンプ（例えば、ダイヤフラムポンプ イワキ EHN 型 脈動緩衝器（AQ 型）付き、送液ポンプ Masterflex L/S、ペリスタリックポンプ）、または窒素ガスや圧縮空気（エアーコンプレッサーも使用できる）を加圧源とする
- ・ フィルターホルダー（例えば、3M™ ラボスケールフィルターディスク用ハウジング INLINE47-TL-S、3M™ エムポア™ ディスクサンプラー-911DSA、メルク インラインフィルターホルダー XX4304700）
- ・ 加圧用ステンレススチール製タンク（例えば、3M™ エムポア™ ディスクサンプラー-981DSA(5L タンクユニット)、985DSA(20L タンクユニット)）
- ・ ポンプチューブ（例えば、ヤマト科学 96410-15）

また、これらの資機材を一式にしたモニタリング装置も販売されている。（例えば、3M™ エムポア™ ディスクサンプラー 900DSA-P1）

- ・ 固相ディスク（3M™ エムポア™ ラド ディスク セシウム）
- ・ 懸濁態ろ過用 0.45 μm メンブレンフィルター（例えば、LifeASSURE™ PES メンブレンフィルター ディスク NM04708 BNA045）
- ・ 懸濁態ろ過用フィルターディスク（例えば、3M™ ラボスケールフィルターディスク LB047-103 5P）

また、これら懸濁態ろ過用ディスクと固相ディスクを一式にした製品も販売されている（3M™ エムポア™ ラド ディスクパック CS 47MM）



写真 3-5-3-1 加圧通水装置



写真 3-5-3-2 懸濁態ろ過用ディスクと固相ディスクのセット



図 3-5-3-1 本方法に関わる資機材と接続方法

3.5.4. 濃縮手順

- (1) 固相ディスクをフィルターホルダーに装着し、親水性を向上し通水をスムーズに行うため、エチルアルコールまたはメチルアルコールでディスク全体に含浸させる。
- (2) 純水 300 mL を通過させた後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した試料水を通水する。通水速度は、使用するポンプによっても異なるが、以下を参考として示す。加圧最大値として 0.4 MPa 程度を目安とする。
 - 送液ポンプ (Masterflex L/S) : 約 20 mL min⁻¹•disk⁻¹
 - ダイアフラムポンプ : 約 50 mL min⁻¹•disk⁻¹
 - 窒素ガスや圧縮空気を加圧源とする場合 : 約 50 mL min⁻¹•disk⁻¹
- (3) ろ液の通水量を測定する。

※ 懸濁態を含む水試料を直接固相ディスクに通水する場合は、固相ディスクの上流側に 0.45 μm メンブレンフィルターと 1 μm プレフィルター（および 10 μm プレフィルター）を配置すると良い。その際、水試料の入ったタンクに小型マグネティックスターラーを使用して通液すると通水中の水試料の懸濁物沈降を抑制することができる。

3.5.5. 分析方法

- (1) 試料水の通水が終了後、固相ディスクをフィルターホルダーから取り外し、風乾または 70°C で一晩乾燥する。
- (2) 乾燥が終わった試料は、重量を測定後 U-8 容器底に密着するように配置し、上から 47 mm ϕ アクリル板等で、高さが変わらないように固定し高さを測定する。
- (3) 固相ディスクの素材を有機物として設定し、ゲルマニウム半導体測定器で測定する。（校正用線源として放射能標準ガンマ体積線源 U8 容器タイプ（公益社団法人日本アイソトープ協会）が利用でき、特別な校正用線源は不要である。）
- (4) 水中の溶存態放射性 Cs 濃度の計算は、以下の式で計算する。

$$\text{水中溶存態放射性 Cs 濃度 (Bq/L)} = \text{分析値 (Bq/kg)} \times \text{固相ディスク重量 (kg)} \div \text{通水量(L)}$$

3.5.6. 注意点

- ・ ステンレススチール製の加圧タンクやフィルターホルダーを使用する場合は、タンクの加圧上限値以下に設定して使用する必要がある。
- ・ フィルターホルダーの締め付けが不十分の場合、水試料が固相ディスクの面を通してではなく脇から漏れてる液に混入し、測定精度低下の原因になるので注意する。
- ・ 放射性 Cs の回収率を向上させるため、固相ディスクを 2 枚使用することも可能である。

- ・ 固相ディスクがフィルターホルダーに貼り付いて取り外しにくい場合は、孔径が大きめ（例えば 0.5 μm メンブレン（ナイロン製）やスクリム（ポリプロピレン製）をろ液側に配置する。放射能測定の際これらのメンブレンやスクリムは除去する。
- ・ 常に安全操作を心がけ、安全メガネ等の適切な保護具を着用する。
- ・ 資機材の廃棄については、国や各自治体等の規則に従う。溶剤や他の化学物質を使用する際は、製造元の注意、使用手順、また廃棄方法に従う。

3.5.7. 参考資料・文献

- 1) 藤村恵人, 山口裕顕, 梅原孝之, 武藤景子.(2013)固相抽出ディスクを用いた農業用水の放射性セシウム濃度測定, RADIOISOTOPES, 62-11, 841-845
- 2) 伊藤健一, 宮原英隆, 氏家 亨, 武島俊達, 横山信吾, 中田弦太郎, 永野哲志, 佐藤 努, 八田珠郎, 山田裕久(2012)湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討, 日本原子力学会和文論文誌, 11-4, 255-271
- 3) スリーエム ジャパン株式会社 : 3MTM エムポアTM ラドディスク セシウム技術資料, (2011)1-2
- 4) 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(2012)セシウム吸着ディスクと GM サーベイメータを用いた水試料中の放射性セシウム濃度のモニタリング法, 日本放射線安全管理学会誌 11, 2,139-145
- 5) 中野和典, 手塚公裕, 長林久夫, 亀田豊, 玉田将文(2014)低線量地域における水中放射性セシウム濃度の計測, 生物工学, 92, 217-221
- 6) 佐藤圭輔, 菊地綾華, 棚橋弘(2013)夏井川流域における放射性 Cs の発生源と動態予測に関する研究, 土木学会論文集 G(環境) 69, 7 III_175-III_186
- 7) 亀田豊(2013)選択性吸着ディスクを応用した河川環境試料中の放射性セシウムの超迅速極微量分析手法を組み合わせた河川水中放射性セシウムの次世代型パッシブモニタリング手法の確立, 河川整備基金助成事業成果報告書, 公益社団法人河川財団 24-1211-005.
- 8) 緒形季之, 川村信吾, 佐藤宏樹, 大野浩一, 小坂浩司, 浅見真理, 寺田宙, 秋葉道広(2013)セシウムイオン選択型固相抽出ディスクを用いた低濃度溶存態放射性セシウムの濃縮測定と浄水プロセスにおける挙動, 日本水道協会平成 25 年度全国会議(第 83 回総会・水道研究発表会)口頭発表, 福島, 8-31
- 9) 大野 浩一(2013)水道における放射性物質について, 第 58 回日本水環境学会セミナー「東日本大震災後の水環境における放射性物質の挙動」口頭発表
- 10) 青林 諒, 栗原雄一, 小池裕也, 野川憲夫, 児玉龍彦(2012)河川水及び池水中の放射性セシウムの定期観測, 日本放射線安全管理学会第 11 回学術大会ポスター発表, 大阪, P-16
- 11) 田中敦, 竹内章記, 苅部甚一, 神田裕子, 柴田康行, 東博紀(2012)東日本沿岸域での二枚貝及び海水中の放射性物質の濃度分布と経時変化, 第 21 回環境化学討論会口頭発表,愛媛, 1A-05

- 12) Yamaguchi,H., Ota,S., Tomita,S.(2012)Application of SPE-Cesium disks to environmental monitoring of radiocesium in aqueous suspensions, SETAC Asia/Pacific 2012, Kumamoto, Poster No. 1P-13-2
- 13) Yamaguchi,H., Ota, S., Tsukada,H. (2014)Development of Low-Level-Radiocesium Concentration Analysis System For Irrigation Water Using Solid Phase Extraction Disks, 20th World Congress of Soil Science, ICC Jeju, Korea, Poster No. P1-17
- 14) D. M. Beals. et al. (1998)Radionuclide analysis using solid phase extraction disks, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **236**, 1-2,187-191
- 15) D. M. Beals, K. J. Hofstetter, V. G. Johnson, G. W. Patton, D. C. Seely (2001)Development of field portable sampling and analysis systems, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **248**, 2, 315-319

3.6. プルシアンブルー（PB）フィルターカートリッジ法

（本節主執筆担当者：保高徹生）

3.6.1. 手法の概要

水中の溶存態放射性 Cs を、亜鉛置換体プルシアンブルー（PB）を担持した不織布に吸着させて回収する方法である。亜鉛置換体 PB 担持不織布はカートリッジ上に加工されており、市販のハウジングに接続可能である。特徴は、97%以上の放射性 Cs を 2.5 L/min 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。

本方法においては、懸濁物質の回収は、4.3 カートリッジフィルター法や 4.5.多段式フィルター法、4.6.遠心分離法を用いることで、懸濁物質の分離・溶存態の回収が同時に実施可能である。



写真 3-6-1-1 亜鉛置換体プルシアンブルー担持不織布カートリッジ
（Yasutaka et al.(2015)より引用）¹⁾

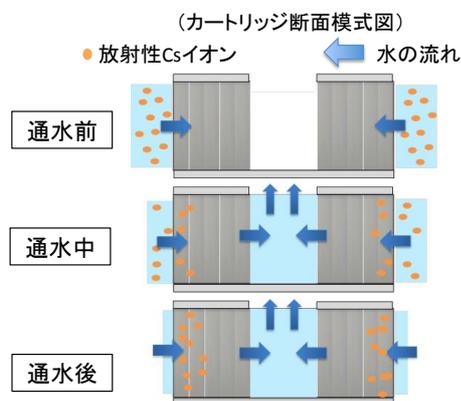


図 3-6-1-1 カートリッジ内の放射性セシウム回収の概念図

3.6.2. 溶存態放射性 Cs の回収率

Yasutaka et al. (2015) によると、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 L/分で 99%以上、2.5L/分で 97%以上、5.0L/min で約 90%と報告されている。また、pH 3～10 の範囲で同レベルの回収率が確保されている。

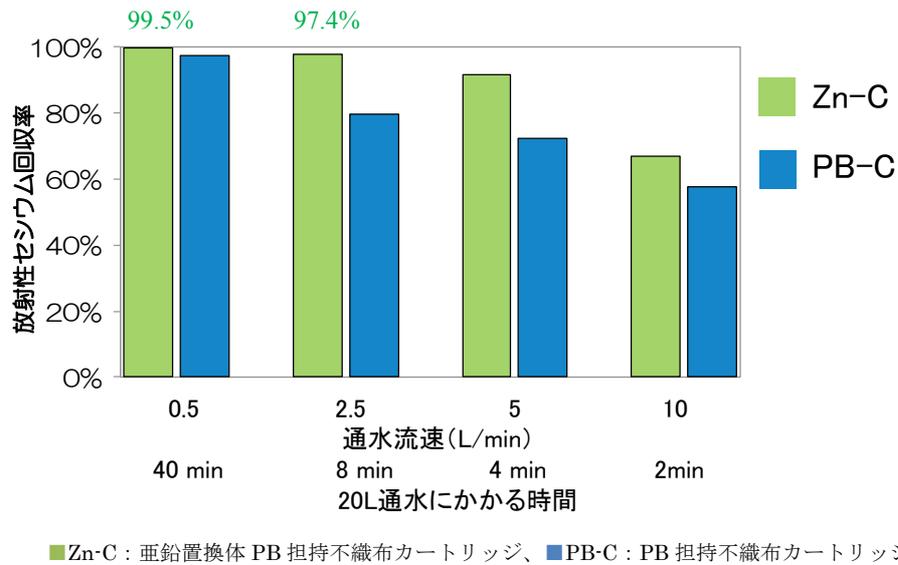


図 3-6-2-1 PB および亜鉛置換体 PB 担持不織布カートリッジの性能例 1 (Yasutaka et al. (2015)より作成¹⁾)

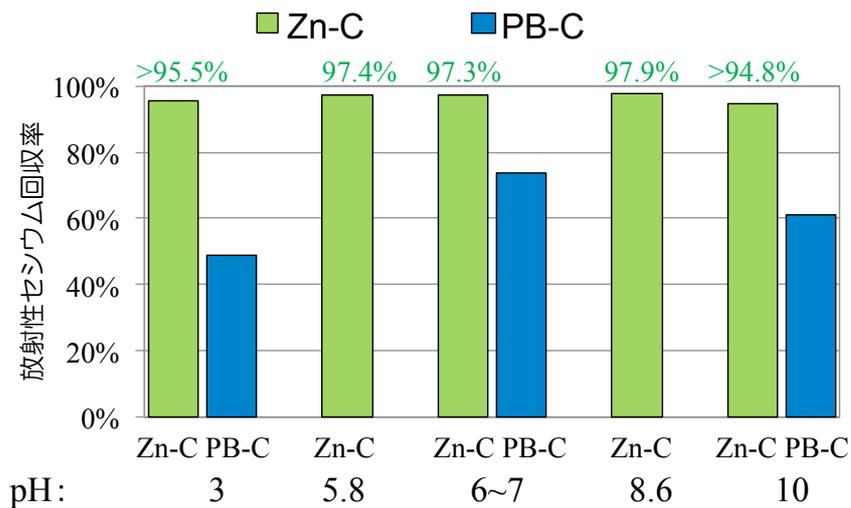


図 3-6-2-2 PB および亜鉛置換体 PB 担持不織布カートリッジの性能例 2 (Yasutaka et al. (2015)より作成¹⁾)

3.6.3. 資機材

本方法に使用する資機材の例を以下および図 3-6-3-1 に示す。

- ・ サンプル水を入れるタンク
- ・ ペリスタティックポンプ（例えば、Model-410, Solinst 100 Canada, Ltd., Canada）
- ・ ハウジング（例えば、PSF-500P, Advantec Co., Ltd. Japan）
- ・ 懸濁物質回収のためのカートリッジ（（日本バイリーン（株） R P 1 3 - 0 1 1 ）（以下、SS-カートリッジもしくは SS-C、懸濁物質をカートリッジフィルターで回収する場合のみ使用）
- ・ 溶存態放射性 Cs 回収のための亜鉛置換体 PB 担持不織布カートリッジ（日本バイリーン（株） C S - 1 3 Z N : 以下、Zn-カートリッジもしくは Zn-C）
- ・ 流量計（例えば、DigiFlow 6710M, MRT Co., Ltd., or OF10ZZWN, Aichi Tokei Denki Co., Ltd. Japan）
- ・ 処理水を入れるタンク

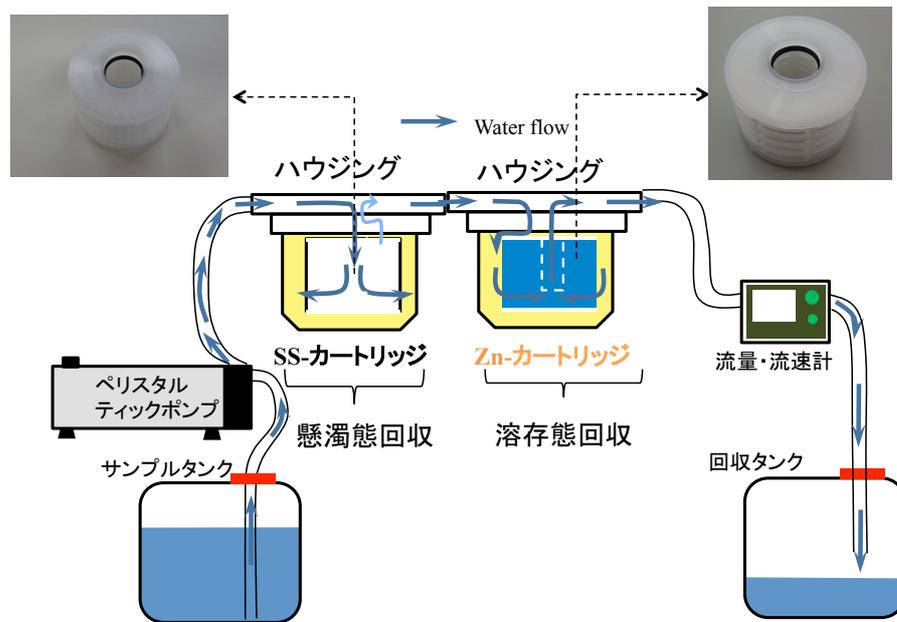


図 3-6-3-1 本方法に関わる資機材と接続方法 ^{1),2),4)}

また、これらの資機材を一式にしたモニタリング装置も販売されている。

（例えば、（株）藤原製作所 AFC-550、（株）オクトサイエンス Model JSK-N/B 等）

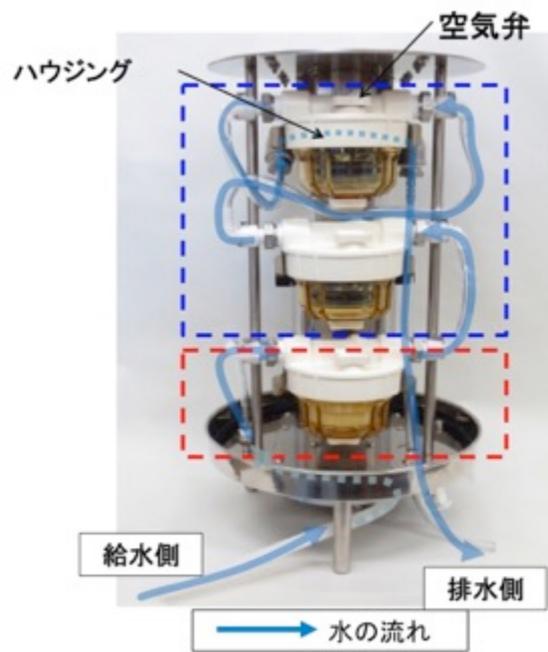


図 3-6-3-2 モニタリングシステムの写真

3.6.4. 濃縮手順

以下の手順は、懸濁物質の事前同時回収を、4.3.に示すカートリッジフィルター法により実施することを前提として記載している。溶存態放射性 Cs のみの回収をする場合には、(SS-C)と記載された部分は濃縮手順に関係ない。詳細は文献 7) (モニタリングシステム「迅速くん」マニュアル【現場測定編】)を参照されたい。

(1)通水前

- ① (SS-C) SS-C を使用する場合には、事前に SS-C の乾燥重量 (95°C で 48~72 時間乾燥) を 0.01g 未満の精度で測定すること。
- ② 対象水の pH、EC を測定し、評価対象範囲内であるか確認を行う。(Zn-C の pH 範囲は 3-10 である。)
- ③ 供試水重量を測定する。
- ④ モニタリング機材一式は、事前に洗浄をしたものを使用する。
- ⑤ ハウジングに、懸濁物質を SS-C (孔径 1 μm) で回収する場合には、1 段目に SS-C を 1 個接続し、2 段目に Zn-C を接続し、ハウジングをしっかりと閉める。

(2)通水時

- ⑥ 給水チューブの先端をサンプル水が入ったタンクに入れる。
- ⑦ 排水チューブの先端をシアン排水回収容器に入れる。
- ⑧ エア抜き：モニタリング装置に付属のポンプ等で、2.5 L/分の通水速度で通水を行う。その際、ハウジングの空気弁を開放し、空気弁から水が出たら閉める。
- ⑨ (Zn-C) シアン含有水回収：通水直後の水をシアン排水用容器に回収する (Zn-C 1 個の場合の回収量は 0.5 L を基本とする。これらは環境基準以下であるケースもあるため、必要に応じて分析を実施して廃棄の必要性を検討すること)。所定量の水を回収後、排水チューブをシアン回収タンクから取り出し、通常の水として処理をする。

(3)通水終了後

- ⑩ 通水重量測定：通水終了後、水容器の重量を測定し、1)で測定した水重量との差分から、通水重量を計算する。また、排水を全量回収し、排水の重量を測定してもよい。
- ⑪ ハウジングからカートリッジを取り出す。SS-C は穴に専用のゴムキャップをはめ、天地無用で保管する。カートリッジは全てジップロックなど密閉袋内に入れる。

3.6.5. 分析方法

カートリッジの分析は、カートリッジ直接分析法、カートリッジ破壊分析法の2つがあるが、ここでは一般的に用いられている直接分析法の概要についてのみ示す。詳細は文献 1)および文献 8) (モニタリングシステム「迅速くん」マニュアル【カートリッジ分析編】)を参照されたい。

(1) Zn-C の直接分析法

- 1) 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の上に設置し、直接測定する方法である。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を確認している。
- 2) カートリッジの専用容器は、内径 62 mm、厚さ 3.5 mm、高さ 53.5 mm のポリアセタール樹脂製（例えば、藤原製作所製）等を用いる。
- 3) ゲルマニウム半導体検出器の設定は、検体：水、容器設定：U-8(100 mL)、高さ：49.5 mm、密度 Zn-C・SS-C 湿潤重量(g)/127.17 cm³(Zn 体積)とする。
- 4) 放射性 Cs 濃度の計算は、以下の式で計算する。

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

表 3-6-5-1 Zn-C の補正係数¹⁾

| カートリッジ | 処理流量 (標準条件) | 溶存態 Cs 回収率 (20 L 通水時) | 非破壊測定時の Cs 検出割合 | 補正係数 (検出割合の逆数) |
|--------|----------------|--------------------------|--------------------|-------------------|
| Zn-C | 0.5 L/min | 99.5%以上 | 63% | 1.59 |
| | 2.5 L/min | 97.3%以上 | 67% | 1.50 |
| | 5 L/min | 91% | 68% | 1.47 |
| | 10 L/min | 79% | 70% | 1.42 |

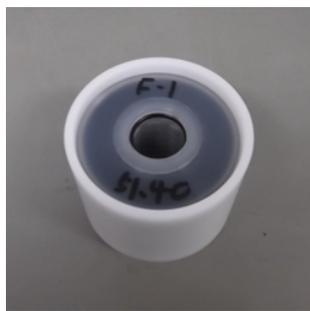


写真 3-6-5-1 Zn-C の直接分析状況 (Yasutaka et al.(2015)より引用)¹⁾

3.6.6. 注意点

- ・ 通水初期にはシアンが溶出することから、所定量 (Zn-C の場合 0.5 L) を回収した上で、適切に処

理をする必要がある。これらは環境基準以下であるケースもあるため、必要に応じて分析を実施して廃棄の必要性を検討すること。

- ・ 使用後の Zn-C の保管は、80℃程度で乾燥した上で冷暗所で保管をし、関連諸法令に基づいて処分をする必要がある。

3.6.7. 参考資料・文献

- 1) Yasutaka, T., Tsuji, H., Kondo, Y., Suzuki, Y., Takahashi, A., and Kawamoto, T. (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.
- 2) Tsuji, H., Kondo, Y., and Suzuki, Y., Yasutaka, T. (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
- 3) Yasutaka, T., Kawamoto, T., Kawabe, Y., Sato, T., Sato, M., Suzuki, Y., Nakamura, K., Komai, T. (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.
- 4) 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.
- 5) Tsuji, H., Yasutaka, T., Kawabe, Y., Onishi, T., Komai, T. (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*. **60(1)**, pp.15-27.
- 6) 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/>
- 7) 産業技術総合研究所 HP, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル：～現場測定編～, <https://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/index.html>
- 8) 産業技術総合研究所 HP, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル：～カートリッジ分析編～,
- 9) 保高 徹生、辻英樹(2014) 水中の低濃度放射性セシウムの迅速濃縮技術、計測と制御 **53(6)**, pp.511-516
- 10) 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 (2015) 農業用水中の溶存態放射性セシウムの分析における前処理方法の検討, *農業農村工学会大会講演会講演要旨集*, **64**, 584-585

3.7. イオン交換樹脂法

(本節主執筆担当者：末木啓介)

3.7.1. 手法の概要

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 L/min 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。



写真 3-7-1-1 Na 型陽イオン交換樹脂

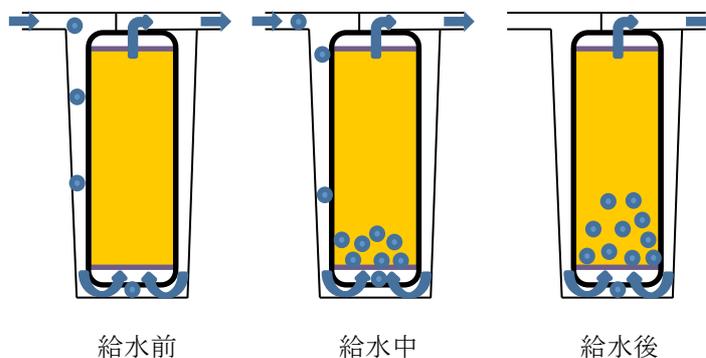


図 3-7-1-1 カートリッジ内の放射性セシウム回収の概念図

3.7.2. 溶存態放射性セシウムの回収率

^{137}Cs 約 35 Bq を 20 L の純水および水道水に添加して吸着実験を行った。陽イオン交換樹脂は 100 mL 毎に層状にハウジング内に入れておき、それぞれを U 8 容器に入れてガンマ線測定で定量した。純水および水道水どちらも 3 段目までで約 99% が回収されていることが確認された。また別に南相馬の用水を現場において、溶存態の採取を行った。初段に懸濁物質を取り除くための 0.4 ミクロンセディメントを導入して、その後段に陽イオン交換樹脂カートリッジを 2 段導入して、河川水を 2 L/min で 500 L を流す実験を行った。この結果は 1 段目に 99% 回収できることを確認した。

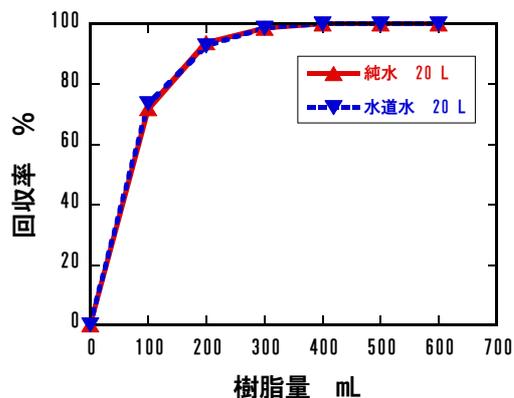


図 3-7-2-1 Na 型陽イオン交換樹脂の吸着挙動

3.7.3. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。

- ・ サンプル水を入れるタンク（河川から直接採取が可能）
- ・ 給排水ポンプ（例えば、DDP5800, Water Quality）
- ・ハウジング（例えば、Interlifil 9.75”X2.75” bottle in KEMFLO）
- ・ 懸濁物質回収のためのカートリッジ（例えば、福島大学で開発した多段式フィルターハウジングで 0.45 μm のメンブレンフィルターで回収）
- ・ 溶存態放射性 Cs 回収のための陽イオン交換樹脂（例えば 住化ケムテック 型番：KC210 Na 型を 700 mL ハウジングに詰める）
- ・ 流量計
- ・ 処理水を入れるタンク（河川に直接戻すことが可能）



写真 3-7-3-1 装置のハウジング例

3.7.4. 濃縮手順

(1)通水前

- ① 陽イオン交換樹脂は純水で2度洗浄して使うこと。
- ② ハウジングにセット後 約 10 L の純水でコンディショニングする。

(2)通水時

給水はポンプ等で、2.0 L/分の通水速度で通水を行う。

(3)通水終了後

- ① 通水重量測定：通水終了後、水容器の重量を測定し、1)で測定した水重量との差分から、通水重量

を計算する。また、排水を全量回収し、排水の重量を測定してもよい。河川から直接給水する場合には給水量は計算で求める。

- ②ハウジングからカートリッジを取り出す。一旦ポリ袋に移してよくかき混ぜてから保管しておく。

3.7.5. 分析方法

分析は、カートリッジから陽イオン交換樹脂を取り出し 700 mL マリネリ容器に移して測定を行う。この時にカートリッジから一旦ポリ袋に移してよくかき混ぜてからマリネリ容器に移すことで疑似均一試料を作る。

- ① 陽イオン交換樹脂を 700 mL マリネリ容器に入れ、ゲルマニウム半導体検出器のヘッドに載せるように設置し、直接測定する方法である。
- ② 放射性 Cs 濃度の計算は、以下の式で計算する。

$$\text{水中 Cs 濃度(Bq/L)} = \text{分析結果(Bq)} \div \text{補正係数} \div \text{通水量(L)}$$



写真 3-7-5-1 マリネリ容器にセットした状態

補正係数は、河川水 500 L を通水しても 1.00 を用いて良いことを確認している。ただし、塩分濃度が高い水質などでは、2 段目のイオン交換樹脂を準備して確認を行うことが必要である。

3.7.6. 注意点

イオン交換樹脂をマリネリに移す際には、純水を使って洗浄しながら移す。この時に樹脂内に水が収まるようにする。700 mL マリネリ容器の容積標準線源を別途準備する必要がある。

3.7.7. 参考資料・文献

特になし（イオン交換樹脂を用いた軟水化技術を利用している）

第4章 水中の懸濁態放射性セシウムの回収およびモニタリング手法

4.1. 概論

(本節主執筆担当者：保高徹生)

4章では、水中の懸濁態放射性セシウム (Cs) の回収およびモニタリング手法について説明する。懸濁態放射性Csの前処理とは、①固液分離、懸濁態放射性Csの測定およびろ液の溶存態放射性Csの測定への利用が可能な方法、②懸濁物質の大量収集を主目的とするが、ろ液の溶存態放射性Cs (濃縮) 測定への利用が可能なもの、③懸濁物質そのものを大量に収集することを目的とした方法、の3種類に分類される。

①には、4.2.ろ過法、加圧および減圧ろ過法、4.3.カートリッジフィルター法、4.4.多段式フィルター法が該当し、②には、4.5.クロスフローフィルター法、4.6.連続遠心分離法、③には4.7.浮遊砂サンプラー法が該当する。それぞれの方法で、目的、回収できる懸濁物質の粒径、回収速度、回収可能懸濁物質質量が異なるため、それぞれの目的に応じた選択が必要である。

なお、本章では、参画機関において実際に実施されている方法の情報提供を目的としている。そのため、記載された各方法についてのマニュアルではないことに注意されたい。

表4-1-1 各種法の特徴

| | 目的 | 特徴 |
|--------------|----|---|
| ろ過法、加圧・減圧ろ過法 | ① | 現地もしくはラボにて、加圧もしくは減圧によりフィルターに通水し、ろ過をする方法。フィルター孔径は、ユーザーが任意に選択可能。一般的には、1 μm、0.45 μm等が使用される。汎用的な機材で適用可能であり、懸濁物はフィルター上に回収される。ろ液は溶存態の濃縮に使用可能。 |
| カートリッジフィルター法 | ① | 現地もしくはラボにて、カートリッジフィルター (1 μm) に通水してろ過をする方法。懸濁物はカートリッジフィルターに回収される。ろ液は溶存態の濃縮に使用可能。 |
| 多段式フィルター法 | ① | 現地もしくはラボにて、フィルター (0.45 μm) に通水してろ過をする方法。懸濁物はフィルター上に回収される。ろ液は溶存態の濃縮に使用可能。 |
| クロスフローフィルター法 | ② | 現地もしくはラボにて、クロスフローフィルターにろ液のみを通過させ、懸濁物は高濃度の懸濁液として回収される。ろ液は溶存態の濃縮に使用可能。 |
| 連続遠心分離法 | ③ | 現地にて、ポンプ等で連続遠心分離機に通水を行い、懸濁物を分離・回収する方法。1m ³ ~2m ³ の環境水から懸濁物質を回収可能である。ろ液は溶存態の濃縮に使用可能。 |
| 浮遊砂サンプラー法 | ③ | 河川内に浮遊砂サンプラーを設置し(一般に、数日~数ヶ月間)、その期間のサンプラー内に回収される懸濁物質を回収する方法 |

4.2. ろ過法

(本節主執筆担当者：申文浩)

4.2.1. 手法の概要

ろ過法は、水中の懸濁態放射性 Cs の回収・モニタリング手法であり、試料をろ過することでフィルター上に水中の懸濁物質を回収し、フィルターの放射性 Cs 濃度を測定すれば、水中の懸濁態放射性 Cs 濃度を求めることができる。また、ろ過前の水中の全放射性 Cs 濃度とろ過後の溶存態放射性 Cs 濃度を測定し、これらの差し引きから水中の懸濁態放射性 Cs 濃度を分析することも可能である。

加圧式または減圧式ろ過器を用いれば、ろ過時間を短縮することができる。ろ過装置によっては、調査地点でのろ過作業も可能であり、ろ過時のフィルター類はメンブレンフィルター、カートリッジフィルター（4.3.で記述する）など様々である。本節では、試料を実験室に持ち帰り、メンブレンフィルターやろ紙を用いてろ過する場合の前処理方法について述べる。

4.2.2. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。

(1) 共通資機材

- ・ フィルター
- ・ ろ液回収容器（蓋付きバケツなど）
- ・ 蒸留水
- ・ U8 容器、マリネリ容器
- ・ はかり
- ・ ピンセット
- ・ 手袋等



写真 4-2-2-1 フィルター、手袋、ピンセットなど

(2) 加圧式

- ・ 加圧式ろ過器
- ・ コンプレッサー

- ・ スターラー
- ・ 回転子



写真 4-2-2-2 加圧式ろ過器, コンプレッサー、回転子など

(3) 減圧式

- ・ 減圧式ろ過器
- ・ ろ過瓶またはろ過鐘
- ・ 吸引ポンプまたは真空ポンプ



写真 4-2-2-3 減圧式ろ過器、ろ過鐘、ろ過瓶、吸引ポンプ、真空ポンプなど

4.2.3. 加圧ろ過法

加圧式ろ過器（3M 製，900DSA-P1）を用いて固液を分離する手順を示す。

- (1) 懸濁態回収用のフィルターをインラインホルダーに装着し3つの蓋を閉める。
- (2) インラインホルダーの空気抜き口と空気抜き用チューブで接続する。
- (3) 回転子を加圧タンクに入れてスターラーの上に乗せる。
- (4) コンプレッサーを加圧タンクに接続する。
- (5) 加圧タンクとインラインホルダーを1次側チューブで接続する。
- (6) ろ液回収用の容器またはコンテナを準備する。
- (7) 加圧タンク内側にある気体の出口を超えないように注意しながら試料をタンクに入れて蓋を閉める。
- (8) すべてのバルブが閉じていることを確認し，スターラーの電源を入れて回転子を回しタンク内の試

- 料を攪拌させる。
- (9) 加圧タンクの圧力計レギュレーターを回しタンク内の圧力を少し高くしてから加圧タンクのパルプを少し開けて試料をインラインホルダー側に送る。
 - (10) 空気抜き用チューブに試料または蒸留水を少量入れてからインラインホルダーの空気抜き用のバルブを少し開けてチューブ内の空気を抜く。
 - (11) 加圧タンクのパルプを全開してから、圧力計レギュレーターを回し設定圧力に調整する。試料をろ過する際に流量が一定にすることは難しいので毎回同じ圧力に設定する。
 - (12) 1次側チューブに試料がないことを確認できれば加圧タンク内には試料がないので、加圧タンクの圧力を下げ、すべてのバルブを閉める。
 - (13) 試料をさらにろ過する場合は加圧タンクに試料を追加し、手順通りにろ過する。
 - (14) ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出し U8 容器に入れて測定試料とする。

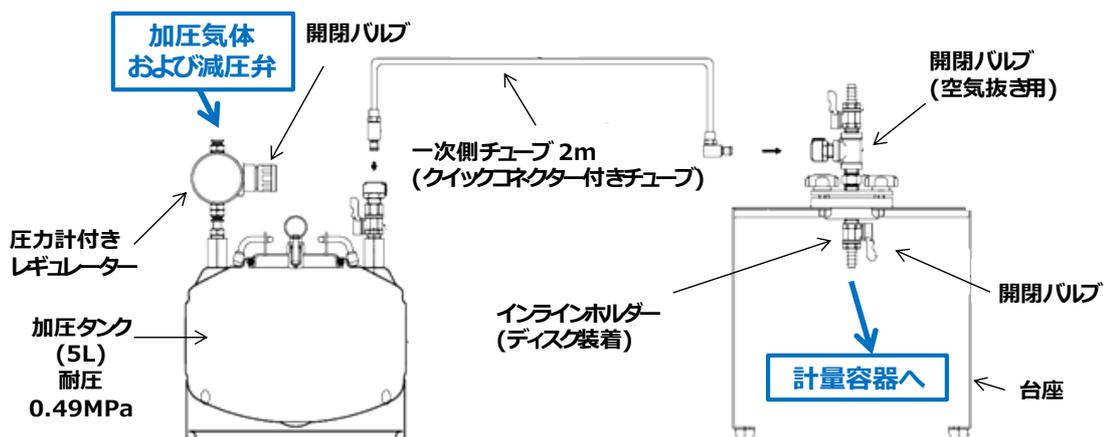


図 4-2-3-1 減圧式ろ過器 (3M 製, 900DSA-P1) の概略図

加圧式ろ過法を用いる例の手順を示す。



写真 4-2-3-1 フィルターの装着

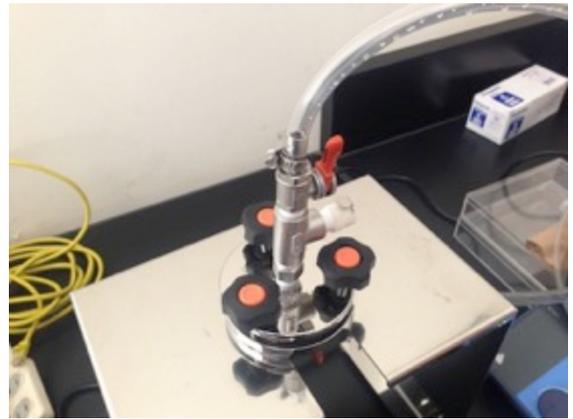


写真 4-2-3-2 空気抜きチューブを接続する

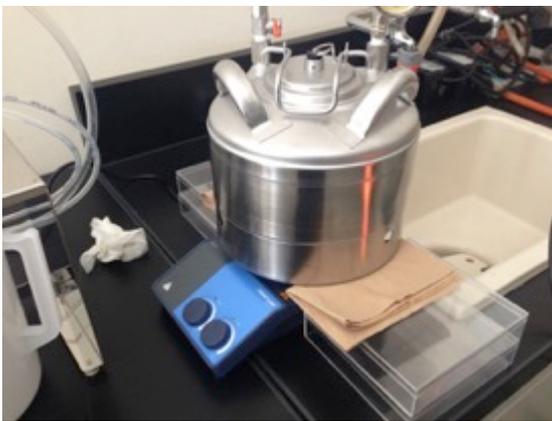


写真 4-2-3-3
加圧タンクをスターラーに乗せる

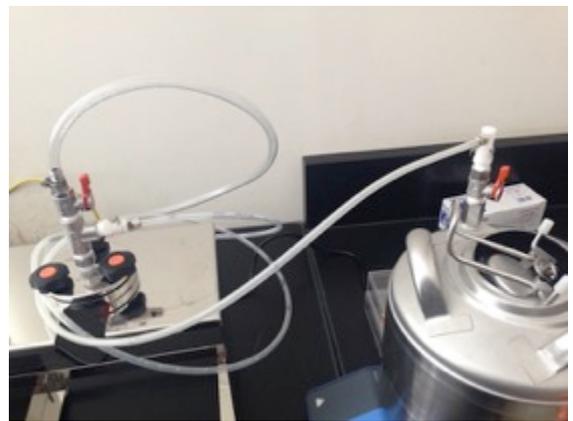


写真 4-2-3-4
加圧タンクとインラインホルダーを接続する



写真 4-2-3-5
コンプレッサーと加圧タンクを接続する

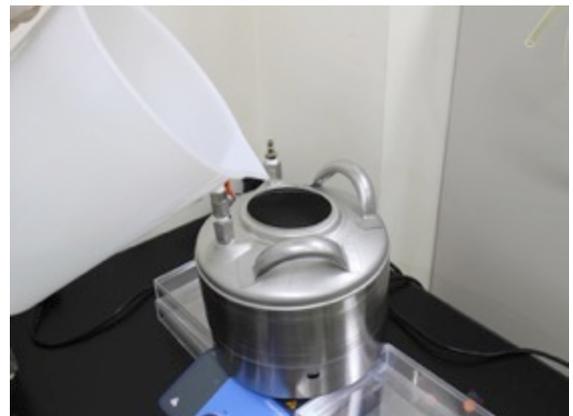


写真 4-2-3-6
加圧タンクに試料を入れて蓋を閉める



写真 4-2-3-7

加圧タンクの圧力を少し高め試料を送る

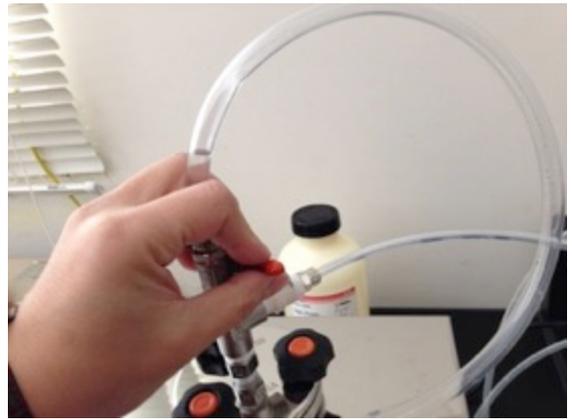


写真 4-2-3-8

インラインホルダー内の空気を抜く



写真 4-2-3-9

設定圧力に調整する



写真 4-2-3-10

バルブを全開しろ過を開始する



写真 4-2-3-11

チューブに試料がないことを確認する



写真 4-2-3-12

圧力を下げ、すべてのバルブを閉じる

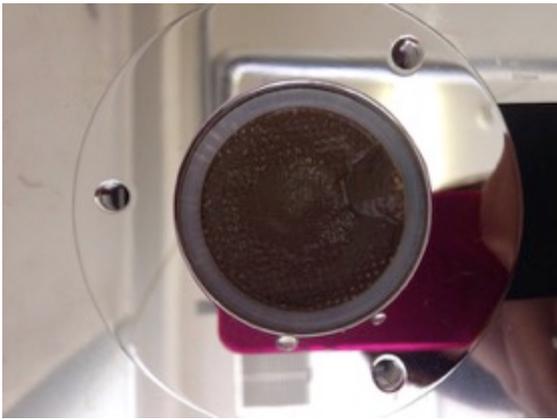


写真 4-2-3-13

インラインホルダーの蓋を開ける

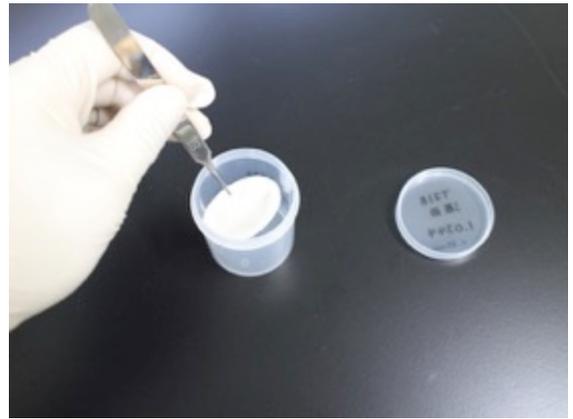


写真 4-2-3-14

ピンセットでU8 容器に入れて測定試料とする

4.2.4. 減圧式ろ過法

減圧式ろ過器（Advantec 製、KS-47、KS-90）を用いる手順を示す。

- (1) 減圧式ろ過器のロート部分をろ過瓶（またはろ過鐘）に接続する。
- (2) 懸濁態回収用のフィルターをろ過器に装着しホルダーで固定する。減圧ろ過器の種類によってガラス繊維濾紙とメンブレンフィルターを重ねてろ過することも可能である。
- (3) ろ過瓶と吸引ポンプ（または真空ポンプ）をチューブで接続する。
- (4) フィルターが損傷しないように注意しながら、試料をろ過器の上段に入れる。
- (5) フィルターの通りが悪くなったら、吸引ポンプを用いてろ過瓶の中を減圧させる。フィルターを通過する流量を均等にすることは難しいので毎回圧力を固定してろ過する。
- (6) ろ過瓶の中に試料が多くなれば、吸引ポンプの電源を切り瓶の中の圧力を通常に戻し、ろ液を取り出しながら、ろ過器上段の受け皿の試料量が半分以下になったら、試料を追加する。
- (7) ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。



写真 4-2-4-1

ロートをろ過瓶に装着する



写真 4-2-4-2

フィルターの装着し固定する



写真 4-2-4-3

ろ過瓶と吸引ポンプをチューブで接続する



写真 4-2-4-4

試料をろ過器の上段に入れる

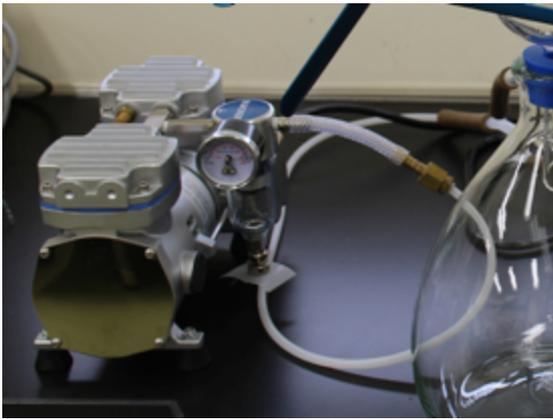


写真 4-2-4-5

ろ過瓶の中を減圧させる



写真 4-2-4-6

試料を追加する



写真 4-2-4-7

ろ過瓶のろ液を取り出す



写真 4-2-4-8

ピンセットでフィルターを取り出す

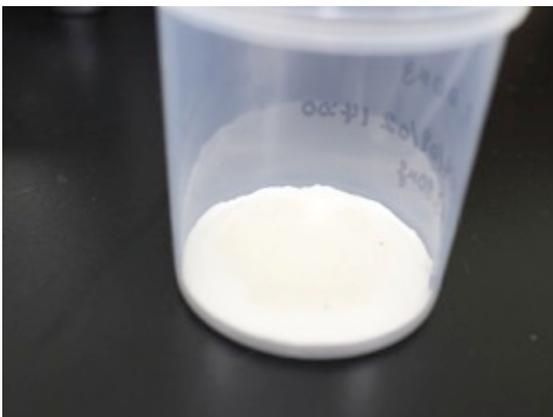


写真 4-2-4-9

U8 容器に入れて測定試料とする

4.2.5. 分析方法

4.2.5.1. フィルター分析方法

ろ過したフィルターが直径 47mm であれば U8 容器に直接入れ、直径 47mm 以外の場合、乾燥させてから均一になるようにはさみで約 2mm になるように切断し U8 容器に入れて測定試料とする。準備された試料は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射能核種を分析し以下の式で元の水中の懸濁態放射性 Cs 濃度に換算する。

水中の懸濁態放射性 Cs 濃度 (Bq/kg) = 分析結果 (Bq/kg) × 分析時の重量 (kg) / ろ過前の水量 (kg)



写真 4-2-4-10 47mm 以外のはさみで切断し U8 に入れる

4.2.5.2. 差し引き法

固液分離前の試料または試料の一部をマリネリ容器とゲルマニウム半導体検出器を用いて、水中の放射性 Cs 濃度を測定し、水中の全放射性 Cs 濃度とする。

3.3 節の蒸発濃縮法を参考に前処理し、固液分離後のろ液中の放射性 Cs 濃度をマリネリ容器とゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射性 Cs 濃度を分析し水中の溶存態放射性 Cs 濃度とする。

以下の式で元の水中の懸濁態放射性 Cs 濃度に換算する。

水中の懸濁態放射性 Cs 濃度 (Bq/kg) = 全放射性 Cs 濃度 (Bq/kg) - 溶存態放射性 Cs 濃度 (Bq/kg)

4.2.5.3. ろ紙上残渣回収法

(本小節主執筆担当者：農業環境技術研究所 江口定夫、平野七恵)

調査研究の目的によっては、ろ過後のろ紙（メンブレンフィルター）から懸濁物質のみを分離して回収し、ガンマ線スペクトロメトリー以外の分析に供する場合がある。ここでは、Advantec 社製の減圧式

ろ過装置（フィルターホルダーKGS-90、減圧容器 VC-2000、電動式吸引ポンプ EP-01）を用いてろ過を行った後、懸濁物質をろ紙から分離・回収すると共に、懸濁態の放射性 Cs 濃度を求める例を示す。

- (1) 試料液量が例えば約 20 L の場合、減圧式ろ過装置（VC-2000 内にはろ液を受ける容器として容量 3 L のポリビンが設置可能）を 7 台並べ、一度に全量がろ過できるようにする。
- (2) 試料液の入っていた水容器に超純水を入れて十分にすすぎ、水容器を超音波洗浄機にかける。容器内壁の付着物などは、必要に応じて容器を切り開き、内壁をヘラで良くこすって取る。これらをピッチャー内に集める。
- (3) ろ過終了後、フィルターホルダーを外す。ピンセットでろ紙を取り出し、上記(2)のピッチャー内に入れる。ただし、ろ紙上の懸濁物が多い（容易に採取できる）場合には、ヘラを用いて懸濁物の多くをすくい取りステンレス皿に入れた後、ろ紙をピッチャー内に入れる。洗浄ビン等でろ紙上の懸濁物を慎重に洗い流した後、およそ 1 分間程度の短時間、ろ紙が分解しない程度に超音波をかけて、ろ紙に付着した懸濁物を分離する。洗浄ビンでろ紙を良く洗い、ピンセットで取り出す。フィルターホルダーを分解し、部品毎にピッチャーに入れ、超音波をかけた後、洗浄ビンで十分に洗い流す。装置 7 台分の懸濁物をすべて一つのピッチャー内に集める。
- (4) ピッチャー内の懸濁液（著者らの経験では、通常、合計 2~3 L になる）をろ過装置 1 台でろ過し（以下、2 回目のろ過、と呼ぶ）、懸濁物とろ液に分離する。ろ紙上の懸濁物を、ヘラを使って丁寧にステンレス皿上に集める。
- (5) 2 回目のろ過のろ液を蒸発皿に入れ、ホットプレート上で蒸発濃縮し、容量 100 mL のテフロンビーカーに集める。テフロンビーカー内の液量が 5~10 mL 程度になるまで蒸発濃縮を続ける。
- (6) この蒸発濃縮液中に含まれる物質は、上記(1)の最初のろ過で分離された懸濁物に含まれていたものである。したがって、この蒸発濃縮液は、上記(4)の 2 回目のろ過で分離した、ステンレス皿上の懸濁物に添加する。
- (7) ステンレス皿上の懸濁物とサランラップで軽く覆ったろ紙（2 回目のろ過で使用したもの）を減圧デシケーター中に入れ、十分に乾燥させる。乾燥後のろ紙の重さを測定し、回収出来なかった懸濁物の重さを求める。
- (8) 乾燥後、懸濁物をプラスチック棒で押し込みながら均質にサンプルチューブ内に入れる。ステンレス皿やステンレスバット内にこぼれた懸濁物を根気よく丁寧に集め、サンプルチューブ内に入れる。
- (9) サンプルチューブ内の試料重と充填高さを計測し、ガンマ線スペクトロメトリーに供試する。上記(7)で求めた、回収出来なかった懸濁物の重さを考慮して、試料原液の懸濁物質（SS）濃度や懸濁態放射性 Cs 濃度を算出する。



写真 4-2-5-3-1 7台のろ過装置によるろ過実施状況



写真 4-2-5-3-2 ろ過装置から取り外したフィルターホルダー



写真 4-2-5-3-3 水容器内に超純水を入れて良くすすぎ、超音波洗浄機にかける。必要に応じて、水容器を切り開き、内壁の付着物をヘラで良くこすり取る。これらをピッチャーに入れる。

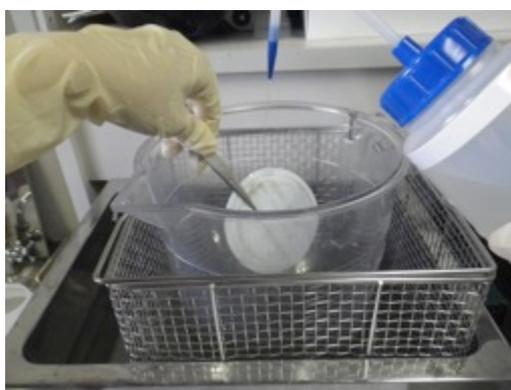
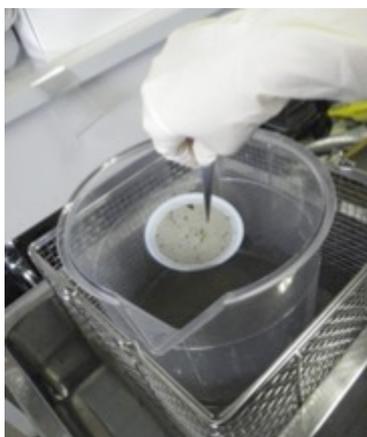


写真 4-2-5-3-4 ピンセットでろ紙を取り出し、洗浄ピンで洗い流した後、約1分間、超音波にかけて、ろ紙に付着した懸濁物を分離する。ろ紙を洗浄ピンで良く洗い流し、ピッチャー内から取り出す。

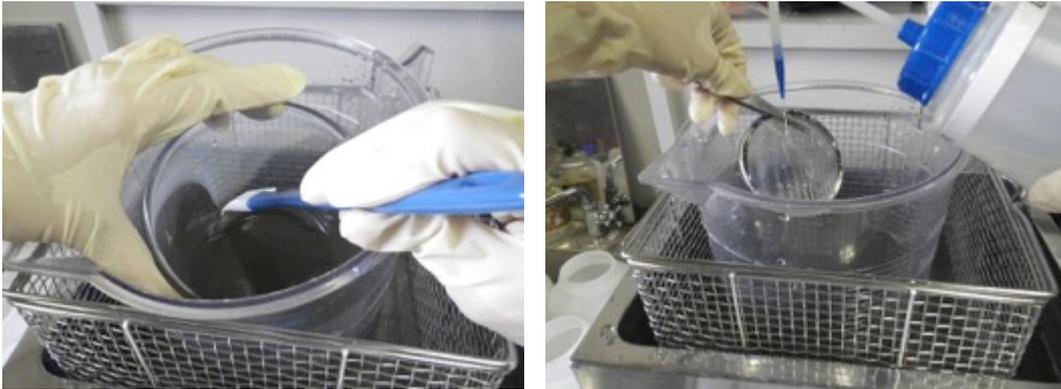


写真 4-2-5-3-5 フィルターホルダーの部品をピッチャー内に入れて超音波にかけた後、洗浄ビンで良く洗い流す。

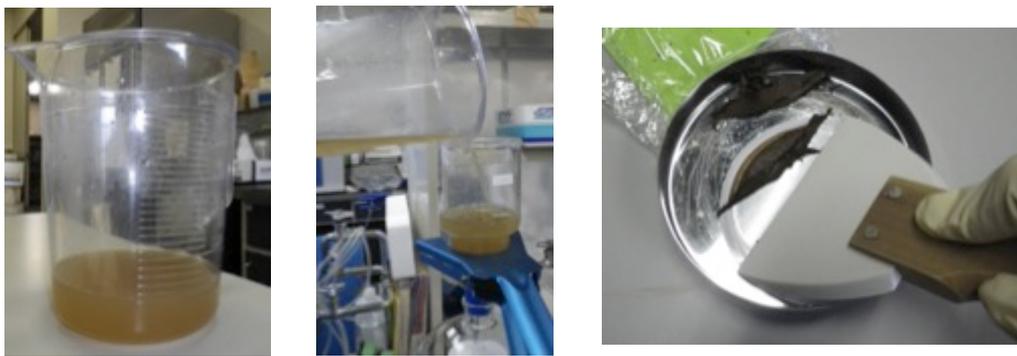


写真 4-2-5-3-6 ピッチャー内の懸濁液をろ過装置 1 台でろ過する（以下、2 回目のろ過、と呼ぶ）。2 回目のろ過のろ紙上の懸濁物を、ヘラを使って慎重にステンレス皿上に移す。

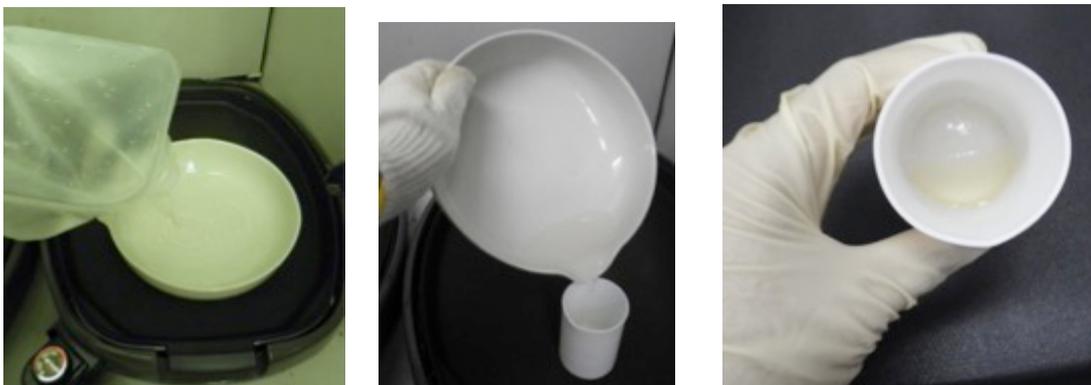


写真 4-2-5-3-7 2 回目のろ過のろ液を蒸発皿に移し、ホットプレート上で加熱する。蒸発濃縮した液をテフロンビーカー内に移し、液量が 5~10 mL 程度になるまで蒸発濃縮を続ける。洗浄ビンやヘラを使って、水容器内や蒸発皿内に取り残しがないように良く洗浄し、すべてをテフロンビーカー内に集める。



写真 4-2-5-3-8 蒸発濃縮した液をステンレス皿上の懸濁物に添加する。2 回目のろ過のろ紙とステンレス皿に軽くラップをして、減圧デシケーター内で一晩以上、乾燥させる。



写真 4-2-5-3-9 乾燥した懸濁物をサンプルチューブ内に均質に詰める。プラスチック棒を利用して、強く押し込みながら、少しずつ充填する。ステンレスバット上で作業を行い、こぼれた懸濁物も丁寧に回収してサンプルチューブ内に詰める。

4.2.6. 注意点

- ・ 水試料をサンプリング後、すぐろ過ができない場合は冷蔵庫に保管する。しかし、長時間冷蔵保管すると、固相と液相の間での放射性 Cs 濃度の分配比が変わる可能性があるため、できるだけ速やかにろ過する。
- ・ 3M 社の加圧式ろ過器は、5 L 以下の試料を用いることが推奨されている。また、濁りによっては 1 次側のチューブが懸濁物質で詰まることもあるため、濁度が高い試料は減圧式が効率的である。
- ・ 直径 47 mm 以外のフィルターでろ過し、はさみで切断する際には、細断されたフィルター片の塊を均質な一つの試料として取り扱うことが可能となるように、注意しながら切断する必要がある。直径 47 mm のフィルターを用いると、直径 90 または 142 mm のフィルターよりもろ過に時間を要するという欠点があるが、U8 容器に直接入れることができるという利点もある。実験の目的や必要性に応じて、フィルターの直径を選択する。

- ・ 固液分離の基準となるフィルターの孔径を例えば 0.45 μm とした場合、試料の濁りによっては、すぐにろ過ができなくなることがある。この場合、より孔径の大きいフィルターでろ過してから孔径 0.45 μm でろ過すると良い。例えば、JIS K0102 14.1 によると、SS 濃度は孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙などを用いることとあることから、孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙を 0.45 μm のフィルターの前に設置することも考えられる。
- ・ ろ過器によっては、ガラス繊維ろ紙とメンブレンフィルターを重ねてろ過することができる。ただし、Advantec 製の KS シリーズは、これら 2 枚を重ねてろ過する場合、圧力が高くなると試料が漏れることがあるので注意が必要である。
- ・ 差し引きで水中の懸濁態放射性 Cs 濃度を求める場合は、全放射性 Cs 濃度を測定した後、ろ過をすることも可能であるが、一部の試料を用いて全放射性 Cs 濃度の測定し、残りの試料でろ過すると試料の量を増やして全放射性 Cs 濃度を測定時にも蒸発濃縮を用いることができ、測定時間も短縮できる。
- ・ 全放射性 Cs 濃度を測定する際に、試料の濁度が高い場合は、マリネリ容器の中での懸濁物質の沈降が生じるなど、試料によっては過大または過小評価になる可能性がある。この場合、ゲル化法（北島ら，2013）等により析出物を固定した後に測定する方法もある。
- ・ Advantec 社製のフィルターホルダー（KGS-90）は、3 つの部品から成るが、購入時の 3 つのセットを維持して使用すること。他のセットと部品を交換すると、ろ過時の水漏れの原因となりうる。
- ・ ろ紙上残渣回収法では、直径 90 mm のろ紙（メンブレンフィルター）を用いた場合、回収出来ない残渣の乾燥重量は、多くの場合、0.01 g 以下である。

4.2.7. 参考資料・文献

- 1) 藤村恵人，山口裕顕，梅原孝之，武藤景子(2013)固相抽出ディスクを用いた農業用水の放射性セシウム濃度測定，RADIOISOTOPES, 62-11, 841-845
- 2) 亀田 豊，中野和典(2014)福島県湖沼におけるパッシブサンプラーによる溶存態放射性セシウムの鉛直分布調査，第 23 回環境化学検討会ポスター発表，京都，P-163
- 3) 北島枝織，鼻山雅人，土屋貴史，保高徹男（2013）高濃度懸濁物質を含む環境水中の放射性セシウム定量へのゲル化法の適用，BUNSEKI KAGAKU, 62(6), 513-519
- 4) 伊藤健一，宮原英隆，氏家 亨，武島俊達，横山信吾，中田弦太郎，永野哲志，佐藤 努，八田珠郎，山田裕久(2012)湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討，日本原子力学会和文論文誌，11-4，255-271
- 5) 住友スリーエム株式会社(2011)3MTM エムポア TM ラドディスク セシウム技術資料，1-2
- 6) 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，(2012)セシウム吸着ディスクと GM サーベイメータを用いた水試料中の放射性セシウム濃度のモニタリング法，日本放射線安

全管理学会誌 第 11 卷 2 号(139-145)

- 7) 中野和典, 手塚公裕, 長林久夫, 亀田豊, 玉田将文,(2014)低線量地域における水中放射性セシウム濃度の計測, 生物工学 第 92 卷 217-221
- 8) 佐藤圭輔, 菊地綾華, 棚橋弘,(2013)夏井川流域における放射性 Cs の発生源と動態予測に関する研究, 土木学会論文集 G(環境) Vol.69 No.7 III_175-III_186
- 9) 亀田豊(2013)選択性吸着ディスクを応用した河川環境試料中の放射性セシウムの超迅速極微量分析手法を組み合わせた河川水中放射性セシウムの次世代型パッシブモニタリング手法の確立, 河川整備基金助成事業成果報告書, 公益社団法人河川財団 24-1211-005.
- 10) 緒形季之, 川村信吾, 佐藤宏樹, 大野浩一, 小坂浩司, 浅見真理, 寺田宙, 秋葉道広,(2013)セシウムイオン選択型固相抽出ディスクを用いた低濃度溶存態放射性セシウムの濃縮測定と浄水プロセスにおける挙動, 日本水道協会平成 25 年度全国会議 (第 83 回総会・水道研究発表会) 口頭発表, 福島, 8-31
- 11) 大野 浩一,(2013)水道における放射性物質について, 第 58 回日本水環境学会セミナー「東日本大震災後の水環境における放射性物質の挙動」口頭発表
- 12) 青林 諒, 栗原雄一, 小池裕也, 野川憲夫, 児玉龍彦,(2012)河川水及び池水中の放射性セシウムの定期観測, 日本放射線安全管理学会第 11 回学術大会ポスター発表, 大阪, P-16
- 13) 田中敦, 竹内章記, 荻部甚一, 神田裕子, 柴田康行, 東博紀,(2012)東日本沿岸域での二枚貝及び海水中の放射性物質の濃度分布と経時変化, 第 21 回環境化学討論会口頭発表,愛媛, 1A-05
- 14) Yamaguchi,H., Ota,S.,Satoru T. (2012)Application of SPE-Cesium disks to environmental monitoring of radiocesium in aqueous suspensions, SETAC Asia/Pacific 2012, Kumamoto, Poster No. 1P-13-2
- 15) Yamaguchi,H., Ota,S., Tsukada, H. (2014)Development of Low-Level-Radiocesium Concentration Analysis System For Irrigation Water Using Solid Phase Extraction Disks, 20th World Congress of Soil Science, ICC Jeju, Korea, Poster No. P1-17
- 16) D. M. Beals. Et al. (1998) Radionuclide analysis using solid phase extraction disks, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. **236**, Nos 1-2 187-191
- 17) D. M. Beals, K. J. Hofstetter, V. G. Johnson, G. W. Patton, D. C. Seely (2001) Development of field portable sampling and analysis systems, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. **248**, No. 2315.319
- 18) 住友スリーエム株式会社: 3MTM エムポア TM ラドディスク セシウム技術資料 (2013): (B-1) 検出限界/ラドディスクと水試料のゲルマ測定比較
- 19) 申文浩, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良 (2015): 農業用水の放射性 Cs のリアルタイム予測と水管理への展開, 農業農村工学会誌, 83(1), 35-38
- 20) 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 (2015): 農業用水中の溶存態放射性セシウムの分析における前処理方法の検討, 農業農村工学会大会講演会講演要旨集, 64,

584-585

- 21) 松波寿弥, 申文浩, 高橋義彦, 北島枝織, 土屋貴史, 信濃卓郎(2015): ゲル化法を用いた懸濁物質を含む農業関連水試料中の放射性セシウムの定量, RADIOIOTOPES (受理)

4.3. カートリッジフィルター法

(本節主執筆担当者：保高徹生)

4.3.1. 手法の概要

水中の溶存態放射性 Cs を、1 μm 孔径の不織布が入った懸濁物質回収カートリッジ(SS カートリッジ、SS-C) にトラップさせて回収する方法である。SS カートリッジは市販のハウジングに接続可能である。特徴は、96%以上の 1 μm 以上の懸濁物質を 2.5 L/min の通水速度で回収が可能であり、20 L のろ過が 8 分程度で可能なことである。

本方法においては、溶存態放射性 Cs の回収は、3.6 PB カートリッジフィルター法を用いることで、懸濁物質の分離・溶存態の回収が同時に実施可能である。



写真 4-3-1-1 SS カートリッジ

4.3.2. 懸濁物質の回収率

Tsuji et al. (2015) によると、JIS11 種粉体の懸濁物質を用いた試験によると、SS カートリッジは 2.5 L/分の通水速度で 1.0-1.1 μm の懸濁物質を 96.1-99.8 %、0.4-0.5 μm の懸濁物質を 81.0-98.8 % 回収できることが確認されている。

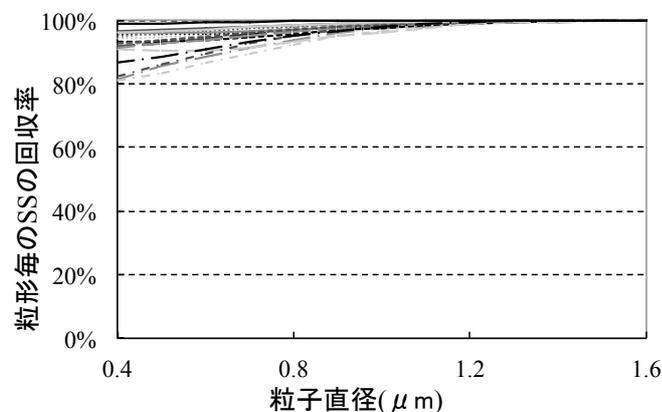


図 4-3-2-1 JIS11 種粉体を対象とした SS カートリッジの性能 (Tsuji et al.(2015)より作成¹⁾)

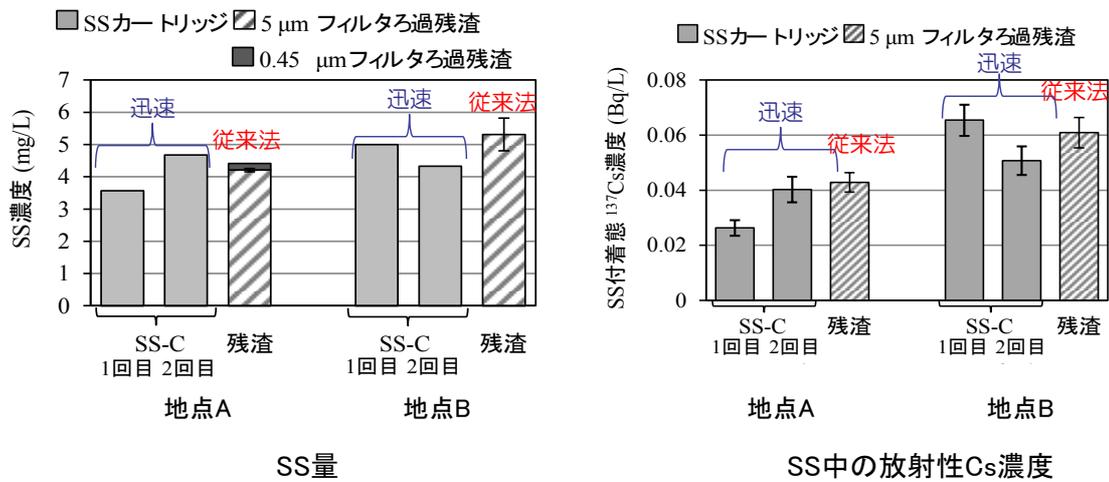


図 4-3-2-2 メンブレンフィルターろ過法(従来法)とカートリッジフィルター法(迅速法)の現地適用性試験結果 (Tsuji et al.(2014)より作成²⁾)

4.3.3. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。使用機材は3.6のPBカートリッジフィルター法と同様である。

- ・ サンプル水を入れるタンク
- ・ ペリスタルティックポンプ (例えば、Model-410, Solinst 100 Canada, Ltd., Canada)
- ・ハウジング (例えば、PSF-500P, Advantec Co., Ltd. Japan)
- ・懸濁物質回収のためのカートリッジ ((日本バイリーン (株) RP13-011) 以下、SS-C、懸濁物質をカートリッジフィルターで回収する場合のみ使用)
- ・溶存態放射性Cs回収のためのZn-C (日本バイリーン (株) CS-13ZN)
- ・流量計 (例えば、DigiFlow 6710M, MRT Co., Ltd., or OF10ZZWN, Aichi Tokei Denki Co., Ltd. Japan)
- ・処理水を入れるタンク
- ・

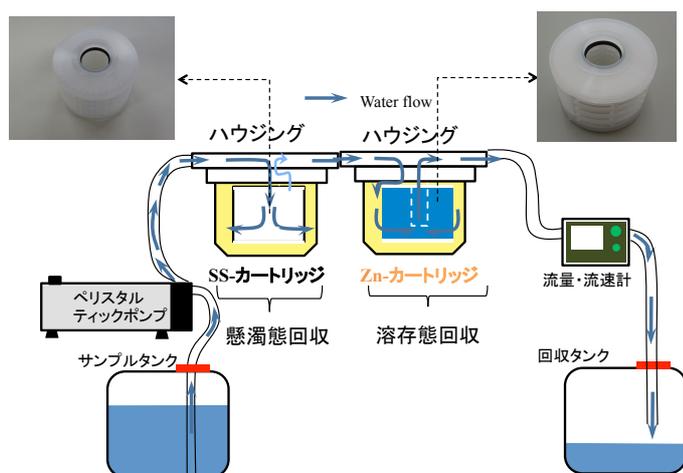


図 4-3-3-1 本方法に関わる資機材と接続方法

また、これらの資機材を一式にしたモニタリング装置も販売されている。

(例えば、(株) 藤原製作所 AFC-550、(株) オクトサイエンス Model JSK-N/B 等)

4.3.4. 濃縮手順

濃縮手順は、3.6.4 の PB カートリッジフィルター法と同じのため、3.6.4 を参照されたい。懸濁物質のみを回収する場合には、3.6.4 の (Zn-C) と記載された部分は濃縮手順に関係ない。なお、濃縮手順の詳細は、文献 3) (モニタリングシステム「迅速くん」マニュアル【現場測定編】) も参照されたい。

4.3.5. 分析方法

カートリッジ直接分析法、カートリッジ破壊分析法の 2 つがあるが、ここではカートリッジ直接分析法について示す。分析方法の詳細は、文献 4) (モニタリングシステム「迅速くん」マニュアル【カートリッジ分析編】) も参照されたい。

(1) SS-C の直接分析法

- ① 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の上に設置し、直接測定する方法である。
- ② カートリッジの専用容器は、内径 62 mm、厚さ 3.5 mm、高さ 53.5 mm のポリアセタール樹脂製 (例えば、藤原製作所製) 等を用いる。
- ③ ゲルマニウム半導体検出器の設定は、検体：水、容器設定：U-8(100 mL)、高さ：49.5 mm、密度 Zn-C・SS-C 湿潤重量(g)/127.17 cm³ (Zn, SS-C 体積) とする。
- ④ 放射性 Cs 濃度の計算は、以下の式で計算する。

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

表 4-3-5-1 SS-C の補正係数¹⁾

| カートリッジ | 処理流量 (標準条件) | Cs 回収率 (20 L 通水時) | 非破壊測定時の Cs 検出割合 | 補正係数 (検出割合の逆数) |
|--------|----------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| SS-C | 0.5-2.5L/min | 98%以上 | 0.88 | 1.14 |



写真 4-3-5-1 SS-C の直接分析状況 (Yasutaka et al.(2015)より引用)³⁾

(2)SS-C による懸濁物質濃度分析法

SS 濃度の測定のための手順である。

③ 放射性 Cs 濃度測定後、Cs 濃度分析後、**95°C 48 時間**乾燥し、重量測定する。念のため、さらに 24 時間の乾燥で重量変化がない (水分が十分なくなっている)ことを確認する。

④ 以下の式で、水中 SS 濃度(mg/L)を計算する。

$$\text{水中 SS 濃度(mg/L)} = \text{SS-C 乾燥重量増加(mg)} \div \text{通水量(L)}$$

なお、SS-C の測定における注意点を以下に示す。

| | |
|--------------|--|
| <p>—注意点—</p> | <p>カートリッジ穴の部分にSSが多数蓄積した場合、放射性Cs測定値の補正係数(上記)が推奨値から外れる恐れがあります。 この場合は、</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. スポイト等で取り出せる限り除去する 2. 余分なSSを除去したSS-Cを分析、 取り出したSSは蒸発皿に移して重量を測定する <p>の手順に従って、SS-C中のSS重量と除去分の重量から元のサンプル水中の放射性Cs量を計算することを推奨します。</p> |
|--------------|--|

※図中の補正係数 (上記) とは、表 4-3-5-1 を指す。

4.3.6. 参考資料・文献

- 1) Tsuji, H., Kondo, Y., Kawashima, S., and Yasutaka, T. (2015) Non-destructive detection of particulate radiocesium using a non-woven fabric cartridge filter for rapid preprocessing. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Volume **303**, Issue 3, pp 1803-1810.
- 2) Tsuji, H., Kondo, Y., and Suzuki, Y., Yasutaka, T. (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
- 3) Yasutaka, T., Tsuji, H., Y Kondo, Y., Suzui, Y., Takahashi, A., and Kawamoto, T. (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.
- 4) 産業技術総合研究所産業技術総合研究所 HP, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル：～現場測定編～,
- 5) 産業技術総合研究所産業技術総合研究所 HP, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル：～カートリッジ分析編～,
- 6) 錦織 達啓, 伊藤祥, 子, 辻英樹, 保高徹生, 林 誠二 (2015) 林床被覆の違いが土壌侵食に伴う放射性セシウムの移動に及ぼす影響、*日本森林学会誌*, 97(1), 63-69
- 7) 山本理恵, 小林達明, 江幡知紗, 篠崎敬太, 小嶋大地, 太田祥子, 宮本ウルルマ, 高橋輝昌, 鈴木弘行, 関崎益夫, 星澤保弘, 小竹守敏彦, 保高徹生, 辻 英樹(2014) 原発事故被災地の丘陵地広葉樹斜面林における林床放射能低減試験とその後の水土流出, *日本緑化工学会誌*, 40(1), pp.130-135.

4.4. クロスフローフィルター法

(本節主執筆担当者：南公隆、川本徹)

4.4.1. 手法の概要

環境水中の固体浮遊物(SS)を、クロスフローフィルターにてろ過・濃縮し、固体浮遊物表面に付着の懸濁態放射性 Cs を回収する方法である。

特徴は、100 mg/L 以上の SS 濃度の懸濁態でも、0.3 L/min の通水速度で 95 %以上の SS 回収が可能であり、通水量にもよるが、20 - 100 倍の濃縮が可能となる。ろ過後のろ液はそのまま PB フィルターカートリッジ法などにより溶存態放射性 Cs の濃縮も可能である。

4.4.2. 懸濁態放射性セシウムの回収率

南ら(2014)が実施した試験によると、福島県ため池にて 25 mg/L ほどの懸濁態を含む原水を 20 L 回収し、同時に本装置にて 20 L を 440 mL まで SS 濃縮・回収した。現地において、SS 濃縮液を回収するとともに、装置内を洗浄した液 960 mL およびクロスフローフィルター内を洗浄した液 180 mL も回収し、濃縮液および洗浄液あわせて回収液とした。

回収液を実験室にて 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、回収される SS の重量を比較した。その結果、原水から回収される SS 重量とほぼ同じ量の SS が回収液から回収された。(表 4-4-2-1 参照)回収液中の SS 回収量分布および放射性 Cs 分布(全回収量基準)はともに、濃縮液に約 82 %、装置洗浄液に約 17 %、フィルター洗浄液に 1 %以下であった。

さらに一般的な市販の土(荒木田土)中の沈降速度 1 mm/min 以下の粒子で 50 ppm および 100 ppm、50 L の試料を作成し、回収実験を行ったところ、すべての試験で回収液から回収できる SS 量が 95 %以上であった。(図 4-4-2-1 参照)さらに原水と回収液に存在する SS の粒度分布を比較したところ粒子径 0.1 ~ 60 μm の範囲で ± 0.1 %で一致した。(図 4-4-2-2 参照)

表 4-4-2-1 ため池 20 L における原水中および濃縮液中の SS 重量

| ため池 20 L | SS 重量 (mg) |
|----------|------------|
| 原水中 | 516 |
| 回収液中 | 526 |

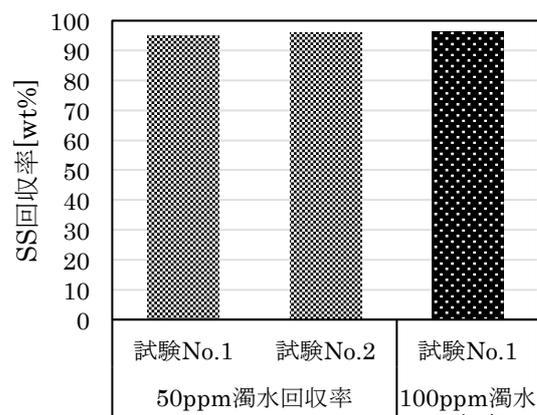


図 4-4-2-1 荒木田土を用いた SS 回収における回収率評価

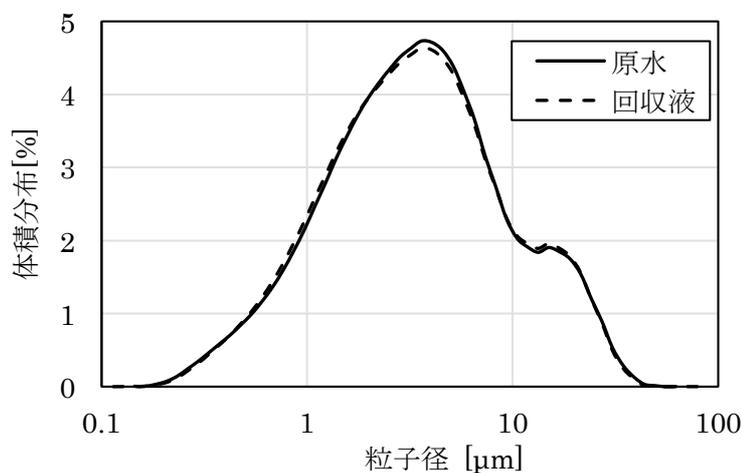


図 4-4-2-2 荒木田土を用いた SS 回収における粒度分布

4.4.3. 資機材

本方法に使用する資機材の例を示す。

- ・ 気液分離器
- ・ 逆洗用バッファ(逆洗によりクロスフローフィルターを長寿命化するときのみ使用)
- ・ 採水ポンプ (例えば、WP1100, WELCO Co., Ltd.)
- ・ クロスフローフィルター (例えば、ULP-143, Asahi Kasei Chemicals Co.)
- ・ 循環ポンプ(例えば、FLOJET-4325, NHK MEC Co.)
- ・ 逆洗用ろ液タンク(逆洗によりクロスフローフィルターを長寿命化するときのみ使用)
- ・ コンプレッサー (例えば、0.8 MPa, 12V, 10A でタンク容量 2.2 L。逆洗によりクロスフローフィルターを長寿命化するときのみ使用)

- ・ 流量計（例えば、VN05, Aichi Tokei Denki Co.）
- ・ 溶存態放射性 Cs(DS)濃縮部（例えば、CS-13ZN, 日本バイリーン(株)（3.1 参照）、溶存態放射性 Cs を濃縮・回収するときのみ使用）
- ・ バッテリー(現地にて電源の供給が困難なときのみ使用)

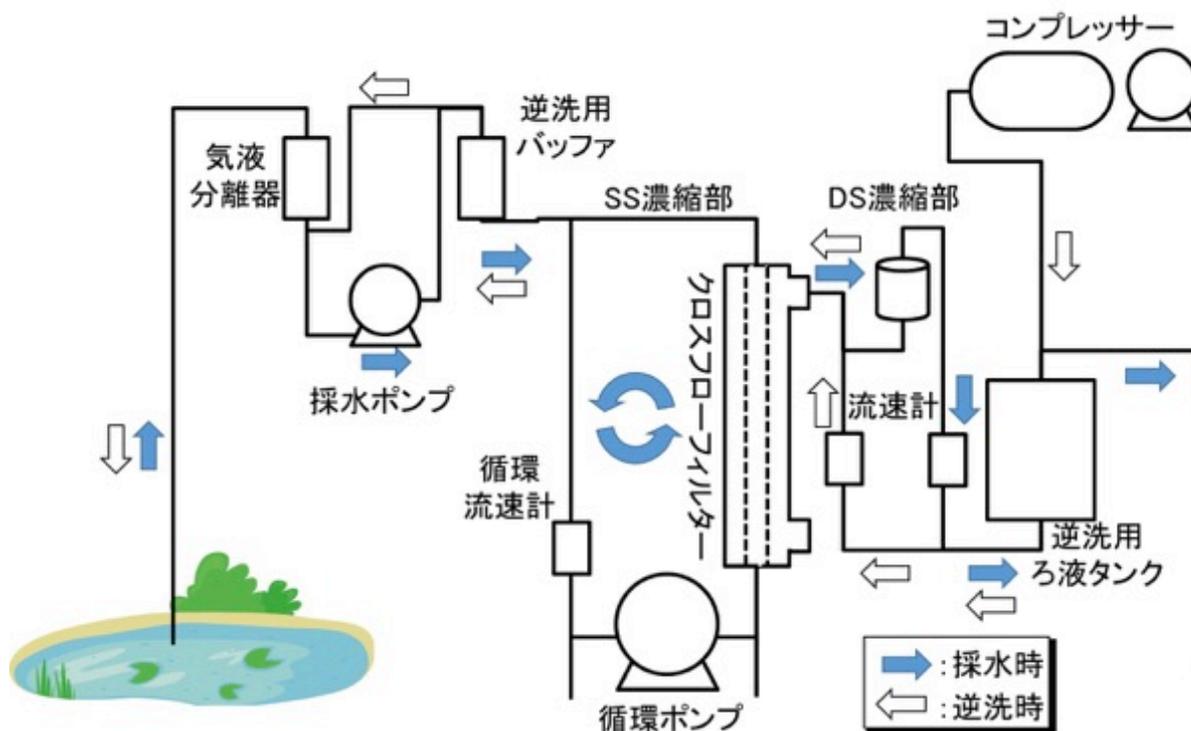


図 4-4-3-1 本方法に関わる資機材と接続方法

また、これらの資機材を一式にしたモニタリング装置も販売されている。

(例えば、(株) オクトサイエンス Model DBW-24、BU-1000/2000(バッテリーユニット))

4.4.4. 濃縮手順

通水前

- (1) 溶存態放射性 Cs 用の濃縮カートリッジ等を使用する場合には、事前に対象水の pH、EC 等を測定し、評価対象範囲であるか確認を行う。
- (2) 機材一式は、事前に洗浄したもとを使用する。
- (3) 現地での直接回収も可能だが、予め実験室などで対象水がある場合、可能であれば対象水の重量を測定する。
- (4) それぞれの機材の接続にゆがみ等が無い確認する。また、接続フローに間違いが無い確認する。

通水時

- (1) 給水チューブの先端を対象水が入ったタンクもしくは、現地の環境水に入れる。
- (2) 例えば溶存態放射性 Cs の回収のために、PB フィルターカートリッジ法を用いる場合、排水チューブの先端をシアン排水回収容器等に入れる。
- (3) エア抜き：装置に付属のポンプ等で、1 L/min の通水速度で通水を行う。その際、循環ポンプを起動・停止を繰り返し、SS 濃縮部の空気を抜く。SS 濃縮されないようろ過のラインは閉じておく。
- (4) 装置内の空気が抜け、対象水で満たしたことを確認したら、濃縮(ろ過)を開始する。
- (5) 所定量の水を通水後、装置を停止する。

通水終了後

- (1) 通水重量測定：予め実験室などで対象水がある場合、通水前後で対処水の重量を測定し、その差分から、通水重量を計算する。もしくは、装置付属の流量計から通水流量と逆洗流量を測定し、その差を通水量としてもよい。
- (2) 装置から濃縮液を取り出す。逆洗用のコンプレッサーがある場合、内部を空気で押し出しても良い。濃縮液は濃縮部の体積程度(例えば、DBW-24 の場合、配管含め約 440 mL)回収できることを確認する。その後、ろ液を 1 L 用いて、装置内部に洗浄水を導入し、フィルターを逆洗しながら洗浄する。洗浄に用いた液はすべて適切なボトルに回収し、密封する。
- (3) 溶存態放射性 Cs の回収を行った場合、適切な方法で回収し保管する。

4.4.5. 分析方法

SS は濃縮した回収液として回収される。分析には、直接分析法、フィルターろ過分析法の 2 つがある。

(1) 直接分析法

- ① 回収液(もしくは濃縮液、洗浄液)をすべて 2 L マリネリに入れ、蒸留水等を用いて容器壁面に付着した固体浮遊物を洗浄しながらマリネリ内の試料を 2 L(もしくは 2 kg)までメスアップ(マスアップ)し、ゲルマニウム半導体検出器に設置し、直接測定する方法である。
- ② 固体浮遊物の沈降速度、濃度によっては、測定中にマリネリ内に濃度分布ができる可能性がある。その場合、固体浮遊物が沈降しない対策を取る必要がある。例えば、ゲル化法(北島ら, 2013)などで、固体浮遊物の沈降を抑え均一な状態で測定する。

(2) フィルターろ過分析法

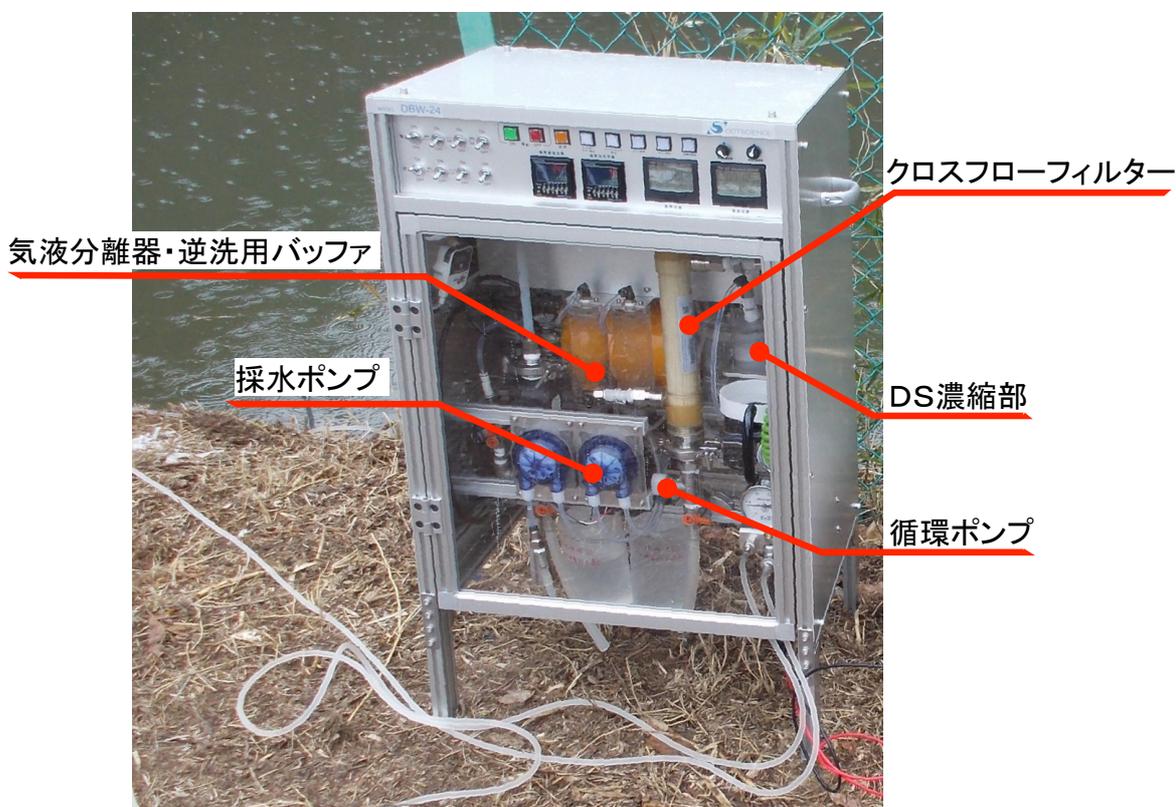
- ⑤ 回収液(もしくは濃縮液、洗浄液)をフィルターでろ過し、ろ紙に回収された固体浮遊物を乾燥させた

後、ゲルマニウム半導体検出器に設置し、測定する方法である。

- ⑥ この場合の注意点や操作方法は4. 2. ろ過法に従う。
- ⑦ ろ過後の試料の分析の例として、強熱減量や結晶構造解析など、放射性 Cs 濃度以外への利用が可能である。たとえば、ため池の SS 濃度が 17.6 mg/L(懸濁態放射性 Cs 濃度 0.62 Bq/L)と低濃度でも 168 L を濃縮することで、2.96 g の SS が回収可能である。そのため、SS の強熱減量測定が可能となる。結果、福島県のため池において、強熱減量による有機含有量を評価したところ、有機物質が底泥中には 16%含まれるのに対し、SS 中には 45%含まれることがわかった。

4.4.6. 注意点

- ・ 回収目的の懸濁態のサイズを考慮し、クロスフローフィルターの細孔は選定する必要がある。クロスフローフィルターの細孔の変更をした場合、処理速度(ろ過速度)に注意する必要がある。特に、後段に溶存態放射性 Cs の回収を行う場合、その回収処理速度との互換性を確認する必要がある。
- ・ 回収時、濃縮液や洗浄液が飛び散らないよう注意して回収する。
- ・ 回収する固体浮遊物の性状によっては、ろ過がうまく進まない場合があるので注意する。



4.4.7. 参考資料・文献

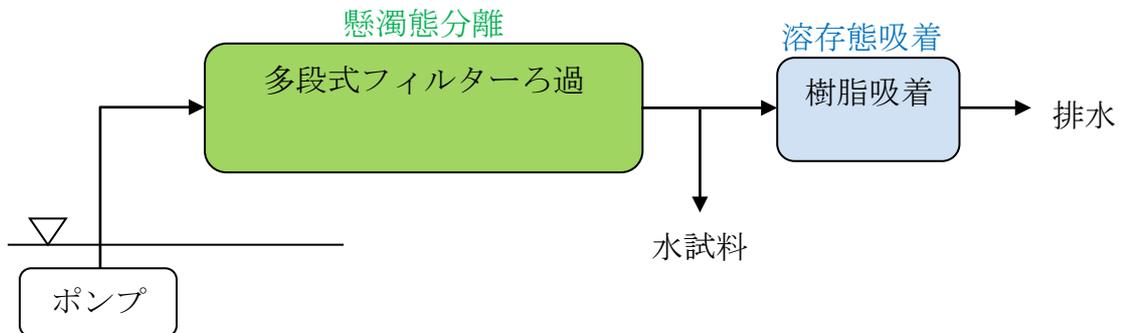
- 1)南公隆, 保高徹生, 田中寿, 川本徹, 本田和行, 植村和人, 土屋勇太郎, 宮井勝平, 船橋孝之, 佐藤秀一, 上村竜一 (2013) 環境水中の放射性セシウムの形態分離分析, 第3回環境放射能除染研究発表会,
- 2)北島枝織, 島山雅人, 土屋貴史, 保高徹生 (2013)高濃度懸濁物質を含む環境水中の放射性セシウム定量へのゲル化法の適用, 分析化学, 62(6), pp.513-520

4.5. 多段式フィルター法

(本節主執筆担当者：難波謙二、恩田裕一)

チェルノブイリ事故のロシア、ウクライナをはじめとする周辺国においては、懸濁態と溶存態別に河川水中の放射性 Cs を測定する技術が開発され、それぞれの形態で存在する放射性 Cs の経時的な変化を監視することに利用されてきた。多段式フィルター（フィルターブロック）法は、ウクライナ水文気象研究所（UHMI）がロシア（SPA、Typhoon）と共同開発したもので、原位置で河川水中から懸濁態と溶存態を分離することができる。

この機器は、既存機器（UHMI）を発展させたものである。下図に示すように懸濁態分離を行う多段式フィルター（ろ過部）と、溶存態放射性 Cs を吸着する樹脂吸着部に分けられる。



多段式フィルターは市販の規格品である直径 150 mm または 142 mm のフィルターを 2 段～10 段セットできる。「段」といっても、構造図にあるとおり、ポンプで加圧された、同じ流路から枝分かれした原水がいずれかのフィルターを 1 度だけ通過する並列配置になっている。フィルターの枚数分の面積を水が通過するので、0.45 μm 孔径のフィルター 10 段を使用した場合、原水の濁度にもよるが、通常の河川水や湖水で 100～数百リットルのろ過を 1 度を実施することが可能である。本技術については、既にロシア・ウクライナで実用化されており、日本においても、耐圧製を向上させる等の改良やその他の変更が施された、3D プリンタによる製品が福島大学で作成されており、製品化を準備中である。



写真 4-5-1 多段型フィルター 組立作業



写真 4-5-2 主要システム

(左：多段型フィルター、右：吸着材容器)

今後、日本において既存機器（UHMI）より追加・改良される予定の機能は、以下のとおりである。

- 日本の河川環境に最適化された多段型フィルターと遠心分離技術の追加適用
- 日本の河川環境に最適化された吸着材（素材・形状）
- 日本の河川環境に適応した運搬性と堅牢さ
- 圧力・流量制御、自動運転による操作性の大幅な向上。（UHMIの既存機器においては、圧力計・流量計を監視しながら、手動で流量をコントロールする必要があり、フィルター交換のタイミングも目視で決定する必要があった）

4.6. 連続遠心分離法

(本節主執筆担当者：難波謙二、恩田裕一)

現地のできる固液分離の方法の1つとして連続遠心分離法がある。連続遠心分離法は、連続遠心分離機をトラック等で現地に輸送し、ポンプ等で汲み上げた水を現地で連続遠心分離機を使って固液分離を行う方法である。この方法の特徴は、ろ過ではないため大量の水を高速に（例えば通水速度 12 L/min で、4m³を約 5.6 時間）に処理が可能であり、交換態や有機態の放射性 Cs の分析等に必要な量の懸濁物を集めることができる。また、ろ紙の交換等の手間なく連続運転が可能である。連続遠心の水タンク水量に連動した揚水ポンプ電源のリレー回路動作を付けておけば、開始と終了の処理の間は無人運転も可能である。福島大学では、連続遠心分離機を使用した固液分離および PB カートリッジフィルター法等を組み合わせることで、環境水中の放射性 Cs のモニタリングを実施している。



写真 4-6-1 サンプリングの様子



写真 4-6-2 高速遠心分離の様子

福島大学で使用している連続遠心分離機は Alfa Laval 製の MAB 103B-24 および MAB 104B-14/24 の二機種である。いずれも沈殿物は、回収ロータ（バケット）の壁面に付着した状態で回収される。MAB 103B-24 の回収ロータは回転半径 8 cm、容量 1.2 L であり、回転速度は 8570 rpm である。前述の 12 L/min の通水速度では、粒子密度を 2,650 kg/m³ とすると、水温が 25℃のとき、1.42 μm よりも大きな粒子が回収される計算になる。回収ロータのサイズが大型で回転速度も速い MAB 104B-14/24 で回収される粒子径は、同様の条件で 1.23 μm 以上となる。福島大学の観測では、原水と上澄みとについて、濁度およびクロロフィル a 濃度を光学的に測定し、濁度による回収率とクロロフィルによる回収率を求めている。増水時、濁りが著しいときには濁度による回収率が低下する傾向がある。このときの未回収懸濁物も回収するために、上澄み液の凝集沈殿による回収と測定も必ず行うようにしている。

注意点としては、遠心分離での固液分離のため、回収される粒子が、遠心の条件（ロータの回転半径と容量は機種で決まるとして、通水速度、懸濁物の真の形状と密度および電荷、水の粘性と密度（水温で変化）により変化する可能性があることが挙げられる。また、装置が高価で大型であること、3 相 200V の電源が必要であり、現地で用いる発電機もやや大型になるという欠点がある。

4.7. 浮遊砂サンプラー法

(本節主執筆担当者：村上道夫)

浮遊砂サンプラー法については、長期間河川中に設置をすることで、対象河川の懸濁物質を大量に回収することを目的としており、水自体は浮遊砂サンプラーを通過して河川に戻る。そのため、ここまで見てきたろ過法やフィルターカートリッジ固液分離とは異なる概念であるが、懸濁物質を大量に集める手法の1つであるため、紹介を行う。

4.7.1. 手法の概要

浮遊砂サンプラー法は、Phillips ら (2000) が河川水中の浮遊砂の時間積分試料のサンプリング方法として提案したものである。浮遊砂を浮遊物質と呼ぶ場合もある。一般に、河川中の放射性物質の流出は主に出水時に生じるが、雨天時に十分な量の試料を採取することは困難な場合がある。自動採水器などの適用例があるが、本手法には、放射性物質分析に必要な試料量を簡易に、安価で採取でき、かつ、試料を取り損ねることがないという特徴がある。一定期間の代表的サンプルを採取できることから、放射性物質のフラックス量の算定に用いた事例もある (Yamashita ら (2014) など)。

4.7.2. 資機材

浮遊砂サンプラーは、例えば、塩化ビニル管 (φ100mm×1m) の入り口と出口に蓋をし、穴をあけたプラスチックチューブ (φ4mm×15cm) を差し込んだものである (古賀ら (2004)、図 4-7-2-1)。浮遊砂サンプラーは河川に流向と並行となるように設置する。浮遊砂サンプラーに流入した SS 成分は、流速の低下とともに管内に沈降し、サンプラー内に捕集される。

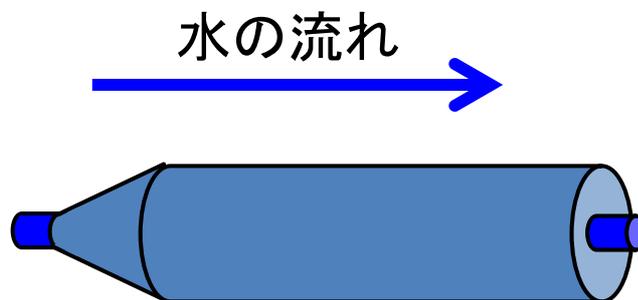


図 4-7-2-1 浮遊砂サンプラーの様子

4.7.3. 回収手順

補足された懸濁物質（SS）試料の回収は、よく混合した後に、ガラス製繊維ろ紙などで全量をろ過することで回収できる。ろ過の代わりに水分を蒸発させることで SS 試料を得ることもできる。

4.7.4. 注意点

- ・ 浮遊砂サンプラーは、流入してきた全ての SS 成分が回収できるわけではない。浮遊砂サンプラーによって採取した SS 成分の採取効率は、水路実験によって検証されている（古賀ら（2004）、小山内ら（2005））。これらの水路実験により、流速が速いほど、SS 濃度が高いほど、採取効率が低いことが明らかとなっている。一般に、出水時の河川において流速が高く、SS 濃度も高いことから、浮遊砂サンプラーは、出水時の SS 成分を比較的効率よく回収すると考えられる。一方で、実際に河川を流れている SS 成分と比べて、粗い粒子が捕捉されやすいことが報告されている（Phillips ら（2000））。放射性 Cs 濃度は、微細な粒子の方が高いため（He と Walling（1996）、Tanaka ら（2015））、浮遊砂サンプラーで採取された試料は、採取期間中に流出した SS 成分と放射性 Cs 濃度が異なる可能性がある。
- ・ 大堀川における調査によると、浮遊砂サンプラーで得られた試料の放射性 Cs 濃度は、同期間の晴天時に採取したグラブサンプルの放射性 Cs 濃度よりも高く、雨天時に採取したグラブサンプルの放射性 Cs 濃度よりも低かった（Yamashita ら（2015）、図 4-7-4-1）。フラックス量の推定など、浮遊砂サンプラーを用いて解析する際には、これらの特徴を理解した上で結果を解釈する必要がある。なお、採取された試料の粒径分布の差異を補正する方法として、試料の粒径分布から比表面積を算出し、放射性 Cs 濃度を補正する方法が提案されている（文部科学省原子力災害対策支援本部（2012））。

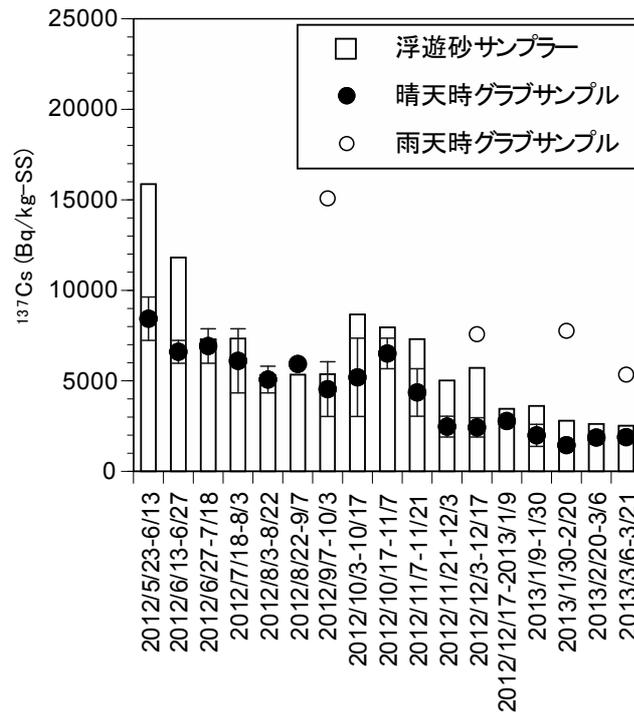


図 4-7-4-1 大堀川における浮遊砂サンプラーとGrabサンプルによる ^{137}Cs 濃度の比較
 晴天時Grabサンプルの値は、浮遊砂サンプラー採取開始と終了時のサンプルの濃度の算術平均値。エラーバーは標準誤差を示す。雨天時のGrabサンプルの値は、浮遊砂サンプラー採取期間中に採取したサンプルの値。Yamashita ら (2015) より作成。

4.7.5. 参考資料・文献

- 1) He, Q. and Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of Cs-137 and unsupported Pb-210 by mineral soils and sediments. *J. Environ. Radioactiv.* **30**, 117-137.
- 2) 古賀聡子, 恩田裕一, 飯島英夫, 2004. 長期浮遊砂サンプリングのための簡易サンプラーの実験的検証. 筑波大学陸域環境研究センター報告, 5, 109-114.
- 3) 文部科学省原子力災害対策支援本部, 2012. 放射線量等分布マップ関連研究に関する報告書 (第 2 編)
- 4) 小山内信智, 水野秀明, 浜中健起, 原楨利幸, 2005. Time-integrated sampler の浮遊砂採取効率に関する水路実験, 国土技術政策総合研究所資料, 266.
- 5) Phillips, J.M., Russell, M.A. and Walling, D.E. (2000) Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrol. Process.* **14**, 2589-2602.
- 6) Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Fan, Q. and Takahashi, Y. (2015) Size-dependent distribution of radiocesium in riverbed sediments and its relevance to the migration of radiocesium in river systems after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioactiv.* **139**, 390-397.

- 7) Yamashiki, Y., Onda, Y., Smith, H.G., Blake, W.H., Wakahara, T., Igarashi, Y., Matsuura, Y. and Yoshimura, K.(2014) Initial flux of sediment-associated radiocesium to the ocean from the largest river impacted by Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Sci. Rep.* 4.
- 8) Yamashita, R., Murakami, M., Iwasaki, Y., Shibayama, N., Sueki, K., Saha, M., Mouri, G., Lamxay, S., O, H., Koibuchi, Y. and Takada, H. (2015) Temporal variation and source analysis of radiocesium in an urban river after the 2011 nuclear accident in Fukushima, Japan. *J. Water Environ. Tech.*, **13**, 179-194.

第5章 水中の放射性セシウムのモニタリング手法の精度評価試験

(本章主執筆担当者：保高徹生、宮津進)

5.1. 背景と目的

3章に記載したように、水中の低濃度の溶存態放射性セシウム (Cs) のモニタリング技術は様々な方法があり、その濃縮理論もその手法も多様である。ろ過後の水中の放射性 Cs を全量濃縮する蒸発乾固法や蒸発濃縮法、Cs を選択的に吸着するプルシアンブルー (PB) やフェロシアン化物の吸着剤をフィルター状に加工して Cs イオンを回収する PB フィルターカートリッジ法や固相ディスク抽出法、Cs を特異的に吸着するリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) を用いて沈殿させる AMP 法、イオン交換樹脂で Cs を回収するイオン交換樹脂法など、濃縮理論や手順は大きく異なる。

これらの手法については、Cs の回収率や従来法との比較は個別には実施されているものの、共通試料を用いた測定精度確認等は実施されておらず、それぞれの前処理で濃縮した放射性 Cs の測定結果を同じ溶存態の分析結果として取り扱って良いのか、という課題があった。

そこで、本精度評価試験では、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過を実施して得られた試料 (以後、溶存態放射性 Cs という)、均一混合した試料から分取した試料を用いて、各種前処理方法を適用して分析結果を比較することで、前処理法が分析結果に与える影響を確認することを目的とした。具体的には蒸発乾固法、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 6 種類を対象として、5 つの環境試料を準備して、各試料 20-21 試験を実施した。

5.2. 試験概要

試験概要を表 5-2-1 に示す。試験は 2 回に分けて実施した。第 1 回試験ではイオン交換水に所定濃度の溶存態放射性 Cs（草木類からの溶出液から作成）を添加した試料を、第 2 回試験ではため池、河川からサンプリングした水試料を用いた。

また、参加機関・試験方法についても表 5-2-1 に示す。試験数は 20～21 試験／回であり、各試料について、各手法すくなくとも 1 試料以上は対象となっている。

表 5-2-1 精度評価試験のサンプル

| 試験名 | 第 1 回精度評価試験 | | 第 2 回精度評価試験 | | |
|--------------------------|-------------|------------|------------------|------------|------------|
| 試験実施時期 | 2014年8月～11月 | | 2014年11月～2015年2月 | | |
| サンプル名 | Sample 1-1 | Sample 1-2 | Sample 2-1 | Sample 2-2 | Sample 2-3 |
| 対象水 | イオン交換水 | イオン交換水 | ため池水 | 河川水 | 河川水 |
| $^{137}\text{Cs}^*$ Bq/L | 0.98 | 0.012 | 0.098 | 0.056 | 0.292 |
| 試験数 | 20 | 21 | 21 | 20 | 21 |
| 蒸発濃縮・乾固法 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 |
| AMP法 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 固相ディスク抽出法 | 5 | 5 | 3 | 3 | 1 |
| PB-FC法 | 4 | 4 | 4 | 3 | 5 |
| イオン交換樹脂法 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

* ^{137}Cs 濃度は、各機関の平均値を用いた。各分析機関には、事前に供試試料の放射性 Cs 濃度は知らせていない。

試験参加機関を以下に示す。

新潟大学、農研機構 東北農業研究センター、放射線医学総合研究所、国立保健医療科学院、筑波大学、産業技術総合研究所、農研機構 農村工学研究所、日本分析センター、農業環境技術研究所、国立環境研究所、環境管理センター、スリーエム ジャパン、福島県農業総合センター、日本原子力研究開発機構／東京都市大学、福島大学 環境放射能研究所、福島大学 うつくしまふくしま未来支援センター、国際原子力機関

5.3. 供試試料の準備

第1回、第2回の精度評価試験の供試試料の準備方法について以下示す。

5.3.1. 第1回精度評価試験サンプル作成方法

- (1) 500L タンク（スイコー製，写真 5-3-1-1）×2 をイオン交換水で洗浄後、イオン交換水を 20L 容器（アズワン ユニオンコンテナー2 型）を用いて、タンク A（Sample 1-1： ^{137}Cs 1Bq/L 試料用）、タンク B（Sample 1-2： ^{137}Cs 0.01Bq/L 試料用）それぞれに、499L、500L 注水（写真 5-3-1-2）。なお、タンクへの注水量は重量法によって計測して調整した。
- (2) 植物体から抽出し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した溶存態放射性 ^{137}Cs 含有水（ ^{137}Cs 濃度：463 \pm 2.8Bq/L）を、タンク A（Sample 1-1： ^{137}Cs 1Bq/L 試料用）に 943.4 mL、タンク B（Sample 1-2： ^{137}Cs 0.01Bq/L 試料用）に 9.4 mL 添加して供試原水（1 Bq/L・0.01 Bq/L）を調製。
- (3) イオン交換水で洗浄した混合用ポンプ（Masterflex 製，写真 5-3-1-3）および攪拌棒（塩ビ管）によって、4 時間攪拌（写真 5-3-1-4）。
- (4) タンク A（Sample 1-1： ^{137}Cs 1 Bq/L 試料用）から 2 L×3 検体分取し、ゲルマニウム半導体検出器で Cs 測定（4,000s/1 検体）し、 ^{137}Cs 濃度の混合状況を確認。
- (5) さらに、混合用ポンプおよび攪拌棒によって、一晚（18 時間）攪拌。
- (6) タンク A（Sample 1-1： ^{137}Cs 1 Bq/L 試料用）から 2L 分取し、ゲルマニウム半導体検出器で Cs 測定（60,000s/1 検体）し、 ^{137}Cs 濃度を確認。
- (7) 20L 容器（アズワン ユニオンコンテナー2 型）を当該供試原水 300 mL で共洗い後、供試原水をバケツを用いて 20L 容器に分取し、供試試料とした。なお、作製した各供試試料（Sample 1-1： ^{137}Cs 1Bq/L）から 2L ずつ分取し、それぞれの ^{137}Cs 濃度を測定した。



写真 5-3-1-1 500L タンク



写真 5-3-1-2 イオン交換水注水作業の様子



写真 5-3-1-3 混合用ポンプ



写真 5-3-1-4 タンク攪拌作業の様子

5.3.2.第 2 回精度評価試験サンプル作成方法

第 2 回精度評価試験試料は 2014 年 10 月 27～31 日に以下の 3 地点でサンプリングを行った。

Sample2-1 : 阿武隈高地内 ため池

Sample2-2 : 阿武隈高地河川

Sample2-2 : 浜通り河川



写真 5-3-2-1 Sample2-1 採水風景



写真 5-3-2-2 Sample2-2 採水風景



写真 5-3-2-3 Sample2-3 採水風景

以下にサンプルの採取・調整工程を示す。

- ① 200L ローリータンク（スイコー製、写真 5-3-2-4）をイオン交換水で洗浄後、各採取地点において、採水ポンプ（Masterflex 製、写真 5-3-2-5）を用いて、各地点 600L 程度採水した（写真 5-3-2-6）。



写真 5-3-2-4 200L ローリータンク



写真 5-3-2-5 採水ポンプ



写真 5-3-2-6 採水風景

- ② 現地採水時に懸濁物除去カートリッジ（孔径：1 μm 、10 インチ、日本バイリーン製、写真 5-3-2-7）に通水させた後、200L ローリータンクに注水した。



写真 5-3-2-7 懸濁物除去カートリッジ

- ③ 各地点の採水試料を、0.45 μ m メンブレンフィルター (Advantec 製) でろ過した後 (写真 5-3-2-8、9)、500L タンク (スイコー製、写真 5-3-2-10) に注水して、供試原水 (試料 Sample 2-1、2-2、2-3) を調製。
- ④ イオン交換水で洗浄した混合用ポンプ (Masterflex 製) および攪拌棒 (塩ビ管) によって、各 500L タンクを 4 時間攪拌後、混合用ポンプで一晩攪拌。
- ⑤ 20L 容器 (アズワン ユニオンコンテナ 2 型、写真 5-3-2-11) を当該供試原水 300 mL で共洗い後、供試原水を 20L 容器に分取し、供試試料とした。



写真 5-3-2-8 ϕ 142 mm のろ過器



写真 5-3-2-9 ϕ 90mm のろ過器



写真 5-3-2-10 500L タンク



写真 5-3-2-11 供試試料の分取作業の様子

5.4. 供試試料性状

精度評価試験の試料概要を表 5-4-1 に示す。イオン交換水をベースとしている Sample1-1 と 1-2 は、共存イオン濃度は極めて低く、環境水である sample2-1～sample2-3 はカリウム、カルシウム等の共存イオン濃度が高い傾向があった。

各 20L に小分けした供試試料から少量の水をサンプリングし、pH、EC、Ca イオン濃度を測定した結果、各試料についてはよく混ざっていることが確認された。

表 5-4-1 供試試料の性状

| 項目 | 単位 | 第1回精度評価試験 | | 第2回精度評価試験 | | |
|------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | Sample 1-1 | Sample 1-2 | Sample 2-1 | Sample 2-2 | Sample 2-3 |
| $^{137}\text{Cs}^{*1}$ | Bq/L | 0.98 | 0.012 | 0.098 | 0.055 | 0.291 |
| pH | | 5.5 | 5.2 | 7.2 | 7.5 | 7.1 |
| EC | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 1.8 | 1.7 | 50.3 | 94.1 | 45.9 |
| K^+ | mg/L | 0.03 | <0.02 | 0.5 | 1.3 | 0.5 |
| TOC | mg/L | <0.5 | <0.5 | 0.9 | 1.7 | 1 |
| Ca^{2+} | mg/L | 0.13 | <0.05 | 4 | 9.4 | 3.7 |
| NH_4^+ | mg/L | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 |
| ^{133}Cs | ng/L | <1000 | <1000 | <1000 | 4.5 | 11.6 |

*1 試料 2-1～2-3 は精度評価試験の結果の算術平均値を記載、試料 1-1～1-2 は調整濃度を記載。
pH、EC、 Ca^{2+} は全検体の平均値、 ^{133}Cs は2検体の平均値、それ以外は3検体の平均値である。

5.5. 評価方法

分析結果については、JIS Q 17043:2011 適合性評価-技能試験に対する一般要求事項 附属書 B (参考) 技能試験の統計手法の Z スコアを用いてパフォーマンスを評価した。

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

ここで、 x_i : サンプル i の濃度、 X : 付与値 (ロバストな平均値)、 σ : 技能評価の標準偏差 (ロバストな標準偏差)、である。

付与値、技能試験の標準偏差の算定方法については、JIS Z 8405 のアルゴリズム A1 を参考にして算定した。

以下にパフォーマンスの評価例を示す (本評価においても以下の評価を使用した。)

| | |
|------------------|---------------|
| $ Z \leq 2$ | : 満足なパフォーマンス |
| $2 < Z \leq 3$ | : 疑わしいパフォーマンス |
| $ Z > 3$ | : 不満足なパフォーマンス |

○注意点

・配布した供試料自体がある程度のバラツキを持っている可能性もあるため、本結果の取り扱いについては注意が必要である。

・Z スコアは、各機関・各方法の優劣をつけるためではなく、現状の比較、各機関の技能の向上を目的として付与している。先のサンプルのバラツキの可能性も含め、本結果が各機関・各方法の優劣を示すわけではない。

5.6. 結果

分析および統計解析の結果概要を表 5-6-1 に、試料 2-1 の ^{137}Cs の結果を図 5-6-1 に示す。第 1 回精度評価試験、第 2 回精度評価試験とも、Z スコア ± 2 の範囲内に総試験数の 80%以上の検体が入っていた。各分析において、特定機関、特定手法の Z スコアが低いわけではなく、試験毎に Z スコアが高い分析手法・分析機関は異なっていた。これらの結果から、本評価に用いられた多くの方法は、一定の精度を担保できていると考えられる。

詳細な結果については、現時点では学術論文として投稿中のため掲載しないものの、公表され次第、Appendix として追加をする予定である。

表 5-6-1 精度評価試験結果

| | | 全体平均 | 蒸発濃縮・ 蒸発乾固法 | AMP法 | 固相ディスク 抽出法 | PB-FC法 | イオン交換樹脂 法 |
|--------------------------|-------------------|-------|----------------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| Sample 1-1 0.98 Bq/L | 試験数 | 20 | 7 | 3 | 5 | 4 | 1 |
| | 濃度 (Bq/L) | 0.98 | 0.642-1.15 | 0.965-1.03 | 0.866-1.15 | 0.959-1.16 | 1.06 |
| | Zスコア | - | -2.59~1.26 | -0.16~0.34 | -0.91~1.23 | -0.20~1.33 | 0.56 |
| | Zスコア ± 2 以内の数 | 19/20 | 6/7 | 3/3 | 5/5 | 4/4 | 1/1 |
| Sample 1-2 0.012 Bq/L | 試験数 | 21 | 8 | 3 | 5 | 4 | 1 |
| | 濃度 (Bq/L) | 0.012 | 0.009-0.019 | 0.011 | 0.009-0.013 | 0.011-0.016 | 0.013 |
| | Zスコア | | -1.75~0.89 | -0.64~-0.37 | -1.75~0.88 | -0.18~4.83 | 0.70 |
| | Zスコア ± 2 以内の数 | 19/21 | 7/8 | 3/3 | 5/5 | 3/4 | 1/1 |
| Sample 2-1 0.098 Bq/L | 試験数 | 21 | 9 | 4 | 3 | 4 | 1 |
| | 濃度 (Bq/L) | 0.098 | 0.080-0.113 | 0.092-0.100 | 0.091-0.100 | 0.093-0.115 | 0.1 |
| | Zスコア | | -2.28~2.05 | -0.77~-0.29 | -0.83~0.34 | -0.10~2.35 | 0.34 |
| | Zスコア ± 2 以内の数 | 18/21 | 7/9 | 4/4 | 3/3 | 3/4 | 1/1 |
| Sample 2-2 0.055 Bq/L | 試験数 | 20 | 9 | 4 | 3 | 3 | 1 |
| | 濃度 (Bq/L) | 0.056 | 0.041-0.061 | 0.053-0.056 | 0.046-0.077 | 0.057-0.064 | 0.055 |
| | Zスコア | | -3.43~1.70 | -0.50~-0.42 | -2.22~0.54 | 0.54~2.31 | 0.06 |
| | Zスコア ± 2 以内の数 | 16/20 | 8/9 | 4/4 | 1/3 | 2/3 | 1/1 |
| Sample 2-3 0.291 Bq/L | 試験数 | 21 | 10 | 4 | 1 | 5 | 1 |
| | 濃度 (Bq/L) | 0.292 | 0.199-0.364 | 0.278-0.293 | 0.292 | 0.275-0.348 | 0.282 |
| | Zスコア | | -5.29~4.06 | -0.55~-0.36 | 0.27 | -0.72~3.66 | 0.31 |
| | Zスコア ± 2 以内の数 | 17/21 | 7/10 | 4/4 | 1/1 | 4/5 | 1/1 |

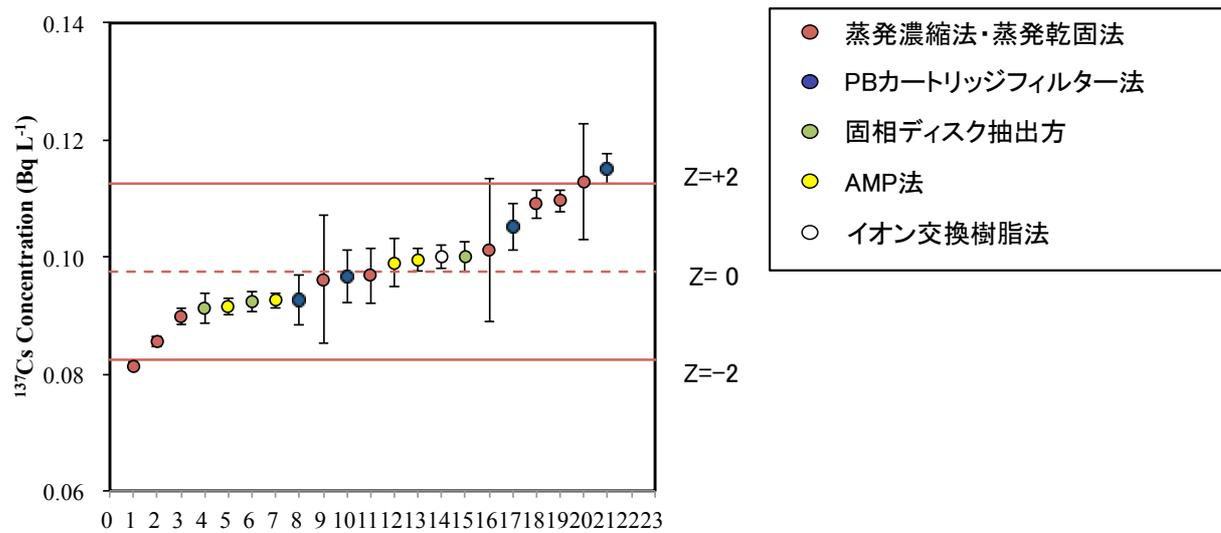


図 5-6-1 試料 2-1 の ^{137}Cs の分析：エラーバーは計測誤差を示す。

第6章 終わりに

本技術資料では、第3章にて「水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法」、第4章にて「水中の懸濁態放射性セシウムの回収・モニタリング手法」について、現時点での最新の知見を取りまとめた。これらの知見には、現に水中の放射性セシウムの前処理に携わる多数の研究者・技術者の知見が掲載されている。

また、水中の溶存態放射性 Cs の精度評価試験（第5章）では、各地点 600L 以上の共通試料の準備においては、水採取日と同日にろ過を実施し、その後、一晚攪拌混合をした後に冷蔵配布することで、本精度評価試験では供試試料のバラツキを一定レベル以下に抑えることに成功した。試料の採取および調整においては東北農業研究センター福島研究拠点の信濃委員、申委員および福島研究拠点の方々にも多大なご協力を頂いた。ここに記して感謝する。

精度評価試験においては、IAEA も含む国内外の 17 機関に参加を頂き、各手法の精度評価を実施した。IAEA の Proficiency test の担当者の一人である Sandor Tarjan 氏にも、2 回の精度評価試験、そして平成 27 年 1 月の第 3 回検討会にもオブザーバーに参加した。このような環境水中の低濃度の放射性 Cs を対象とした前処理方法も含む精度評価試験は、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。本技術資料が水中の放射性セシウムの前処理をする技術者や研究者にとって有用な情報になれば幸いである。

委員・オブザーバー・事務局名簿

◎委員長 ○副委員長：平成26年12月31日時点

| 所属 | 役職 | 氏名 |
|--------------------------------------|------------|--------|
| 放射線医学総合研究所 福島復興支援本部 環境動態・影響プロジェクト | サブリーダー | 青野 辰雄 |
| 日本原子力研究開発機構 福島技術本部 福島環境安全センター | サブリーダー | 飯島 和毅 |
| 福島大学 うつくしまふくしま未来支援センター | 特任准教授 | 石井 秀樹 |
| 放射線医学総合研究所 | 特別上席研究員 | 内田 滋夫 |
| 農業環境技術研究所 物質循環研究領域 | 主任研究員 | 江口 定夫 |
| 国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域 | 上席主任研究官 | 大野 浩一 |
| ◎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 | 教授・センター長 | 恩田 裕一 |
| 日本環境測定分析協会 放射能測定分析技術研究会 | 委員長 | 上東 浩 |
| 日本分析センター むつ分析科学研究所 | 所長 | 北村 清司 |
| 農村工学研究所 水利工学研究領域 | 研究統括・上席研究員 | 久保田富次郎 |
| 森林総合研究所 企画部 放射性物質影響評価監 | チーム長 | 小林 政広 |
| 福島県農業総合センター 生産環境部 環境・作物栄養科 | 科長 | 佐藤 睦人 |
| 福島県農業総合センター 生産環境部 環境・作物栄養科 | 主任研究員 | 齋藤 隆 |
| 農業・食品産業技術総合研究機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 | センター長 | 信濃 卓郎 |
| 農業・食品産業技術総合研究機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 | 任期付研究員 | 申 文浩 |
| 福島大学 環境放射能研究所 | 教授 | 塚田 祥文 |
| 森林総合研究所 | 研究コーディネータ | 坪山 良夫 |
| 福島大学 環境放射能研究所 | 教授・副所長 | 難波 謙二 |
| 福島大学 うつくしまふくしま未来支援センター | 特任教授 | 野川 憲夫 |
| ○国立環境研究所 地域環境研究センター | 室長 | 林 誠二 |
| 東京大学生産技術研究所 (現所属 福島県立医科大学医学部、准教授) | 特任講師 | 村上 道夫 |
| 新潟大学 農学部 | 准教授 | 吉川 夏樹 |
| 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 | グループリーダー | 山口 裕顕 |
| 日本環境測定分析協会 放射能測定分析技術研究会 | 企画運営 WG 長 | 吉田 幸弘 |

オブザーバー

| 所属 | 役職 | 氏名 |
|--|---------|---------------|
| 農林水産省 農村振興局 農村環境課 | 課長補佐 | 二平 聡 |
| 農林水産省 農林水産技術会議事務局 | 研究専門官 | 永田 修 |
| 環境省 水・大気環境局 水環境課(現、農林水産省) | 課長補佐 | 長澤 沙織 |
| 環境省 土壌環境課 地下水・地盤環境室 | 環境専門員 | 佐藤 孝行 |
| 原子力規制庁 長官官房放射線防護グループ 監視情報課 | 技術参与 | 上杉 正樹 |
| 原子力規制庁 長官官房放射線防護グループ 監視情報課 放射線環境対策室 | 解析評価専門官 | 及川 真司 |
| 国立環境研究所 地域環境研究センター | 任期付研究員 | 辻 英樹 |
| 国立環境研究所 地域環境研究センター (現、福島県生活環境部 環境創造センター整備推進室) | 特別研究員 | 錦織 達啓 |
| 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 | 教授 | 末木 啓介 |
| 大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻 | 教授 | 篠原 厚 |
| 福島県 生活環境部 水・大気環境課 | | 柏倉 晋 |
| 福島県 生活環境部 環境創造センター整備推進室 | | 五十嵐 俊則 |
| 東京都市大学 工学部 | 准教授 | 岡田 往子 |
| International Atomic Energy Agency | | Sandor Tarjan |

事務局：○取りまとめ担当

| 所属 | 役職 | 氏名 |
|---------------------------------|-------|-------|
| ○産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 | 主任研究員 | 保高 徹生 |
| 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門(現、農村工学研究所) | 特別研究員 | 宮津 進 |
| 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 | グループ長 | 川本 徹 |
| 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 | 主任研究員 | 南 公隆 |

水中の放射性 Cs モニタリング技術資料検討会 開催記録

第 1 回 平成 26 年 7 月 14 日 13 時 30 分～15 時

筑波大学 東京キャンパス文京校舎

第 2 回 平成 26 年 9 月 19 日 13 時～15 時

秋葉原 UDXUDX6 階 UDX Conference

第 3 回 平成 27 年 1 月 22 日 13 時～15 時

筑波大学 東京キャンパス 文京校舎

第 4 回 平成 27 年 9 月 14 日 10 時～12 時

筑波大学 東京キャンパス 文京校舎

発行日 : 平成 27 年 9 月 17 日

発行部署 : 国立研究開発法人
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

連絡先 : 保高 徹生
t.yasutaka@aist.go.jp

大量に印刷して配布する場合には、上記連絡先に一報を頂ますようお願いいたします。

Technical Report

A Comparison of the Radio Caesium Pretreatment and Analytical Methods in Water for Environmental Radioactivity Monitoring

September 2015

Investigative Committee of
Technical Report on Monitoring
Radio-Caesium in Water