

海水中の低濃度放射性セシウムを迅速にモニタリング

—銅置換体プルシアンブルーを用いて 40 分で 20 L の海水中の放射性セシウムを捕捉—

平成 28 年 2 月 5 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

日本バイリーン株式会社

■ ポイント ■

- ・ 銅置換体プルシアンブルー担持不織布を用いた海水中の放射性セシウムの前処理技術を開発
- ・ 水 1 L あたり 0.01 ベクレル(Bq)という低濃度の放射性セシウムを約 40 分で濃縮可能
- ・ 海水中の放射性セシウムのモニタリングや動態評価、海産物への影響評価への貢献に期待

■ 概要 ■

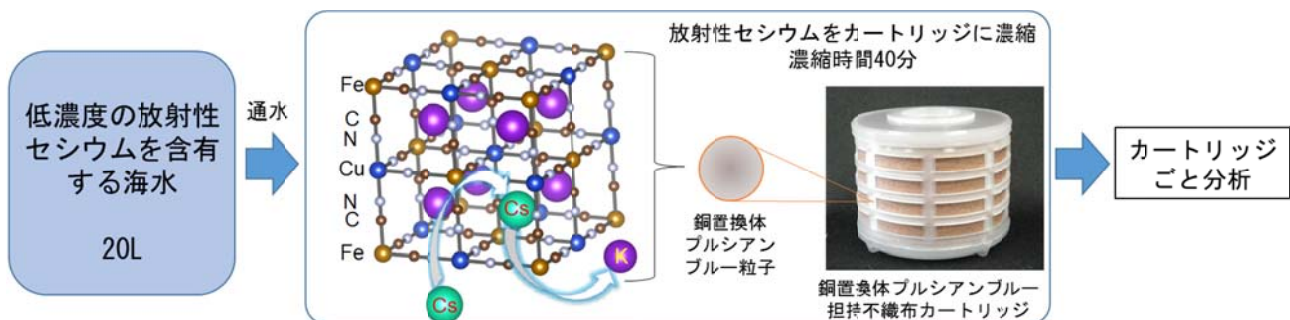
国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】(以下「産総研」という)地圏資源環境研究部門【研究部門長 中尾 信典】地圏環境リスク研究グループ 保高 徹生 主任研究員、宮津 進 元産総研特別研究員(現 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 農村工学研究所 研究員)、ナノ材料研究部門【研究部門長 佐々木 毅】ナノ粒子機能設計グループ 川本 徹 研究グループ長、高橋 顕 研究員は、日本バイリーン株式会社【代表取締役 吉田 俊雄】(以下「日本バイリーン」という)と連携し、銅置換体プルシアンブルーを使った不織布カートリッジ(Cu-C)を開発した。開発した Cu-C は、共存イオン濃度が高い水でも溶存態放射性セシウム(Cs)の回収率が高く、海水に含まれる放射性 Cs のモニタリングに適用できる。

現在の福島県近傍の海水中の溶存態放射性 Cs は 1 L あたり 0.01 ベクレル(Bq)未満と極めて低い。そのため、海水中の放射性 Cs 濃度の測定には、まず 20~100 L の水を汲み上げ、6 時間~数日程度かけて、水中の懸濁物質の除去や、リンモリブデン酸アンモニウム共沈法等を用いて溶存態放射性 Cs を濃縮するといった前処理が必要であった。今回開発した Cu-C は、海水でも高い回収率を示し、毎分 0.5 L で海水を通過させると 90 %以上の溶存態放射性 Cs を回収できる。その結果、20 L の海水中に含まれる放射性 Cs を僅か 40 分で濃縮でき、前処理時間を大幅に短縮できる。また、Cu-C は淡水中の放射性 Cs の回収性能も、従来型の亜鉛置換体プルシアンブルーを使った不織布カートリッジ(Zn-C)を大きく上回る性能を示す。本技術の活用により、海水中の放射性 Cs 濃度の測定、さらには長期的な環境への影響評価に大きく貢献することが期待される。

この成果の一部は、2016 年 1 月 28 日に *Journal of Nuclear Science and Technology* 誌電子版に掲載された。

(<https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1135302>)

は【用語の説明】参照



銅置換体プルシアンブルー担持不織布カートリッジとセシウム回収の概念図

■ 開発の社会的背景 ■

東京電力福島第一原子力発電所の事故から 5 年近くを経過した現在、海水中の放射性 Cs 濃度は、福島第一原子力発電所の近くを除く福島県湾岸内の多くの地域では、過去とほぼ同じレベルまで低下しているが、その長期的な動態評価の観点から、放射性 Cs 濃度の継続的な測定が求められている。

現在の福島県近傍の海水中の放射性 Cs 濃度は水 1 L あたり 0.1 Bq 未満であり、さらにその中でも溶存態放射性 Cs 濃度は水 1 L あたり 0.01 Bq 未満と極めて低い。低濃度の放射性 Cs を正確に測定するには、予め前処理を行う必要がある。従来は、20~100 L の海水を、6 時間~約 3 日かけて懸濁物質を分離した後、3 日程度かけてリンモリブデン酸アンモニウム共沈法により溶存態放射性 Cs を濃縮する方法が一般的であったが、時間がかかり操作手順が煩雑であることが課題であった。

産総研では 2012 年より淡水中の放射性 Cs を迅速にモニタリングする技術の開発を進めており、2014 年 4 月には、溶存態放射性 Cs を効率よく回収するための亜鉛置換体プルシアンブルーを用いた Zn-C を開発した。この Zn-C を用いた観測モニタリングシステムでは、20 L の淡水中の放射性 Cs のろ過と濃縮を 8 分程度で行えるが、共存イオンが多い海水の場合や 100 L 以上の大量の水を連続して流す場合には、放射性 Cs の回収率が低下する。そのため、海水の場合や大量通水した場合でも放射性 Cs を効率的に回収できる技術が求められていた。

■ 研究の経緯 ■

産総研は、これまでにプルシアンブルーのナノ粒子化や銅置換体等の材料開発や、これらの材料を用いた放射性 Cs のモニタリングや除染等に関する技術を持っていた。日本バイリーンは、不織布に様々な物質を担持させて、新たな用途を開発する研究に取り組んでいた。また、産総研と日本バイリーンは、これまでにプルシアンブルーを用いた淡水中の放射性 Cs の除染技術やモニタリング技術を開発してきた(2014 年 4 月 7 日 JST・日本バイリーン・産総研共同プレス発表)。特に、産総研は、被災自治体のニーズに即したこれらの開発技術を提供する一環として、地元自治体などと連携して放射性 Cs のモニタリング技術の開発や水中の放射性 Cs のモニタリング技術の国内標準化に取り組んできた。

今回は産総研の材料技術や環境モニタリングへの応用技術と日本バイリーンの不織布への物質の担持技術を組み合わせて、海水中の溶存態放射性 Cs の迅速分析ができる技術の開発を目指すこととした。

なお、本研究開発は、国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の研究開発事業(先端計測分析技術・機器開発プログラム(実用化タイプ)(平成 24~平成 25 年度))、独立行政法人 日本学術振興会の科学研究費助成事業(課題番号:26241023)、農林水産省の「食料生産地域再生のための先端技術展開事業」による支援を受けて行った。

■ 研究の内容 ■

図 1 に今回開発した Cu-C が溶存態放射性 Cs を回収する仕組みを示す。銅置換体プルシアンブルーは、格子内の空間にアルカリ金属を取り込む形で溶存態の放射性 Cs を取り込むと考えられており、内部に存在するカリウムを追い出してセシウムを取り込む。Cu-C に通水することで、溶存態放射性 Cs は不織布に担持された銅置換体プルシアンブルーに捉えられ、カートリッジ内に蓄積する。

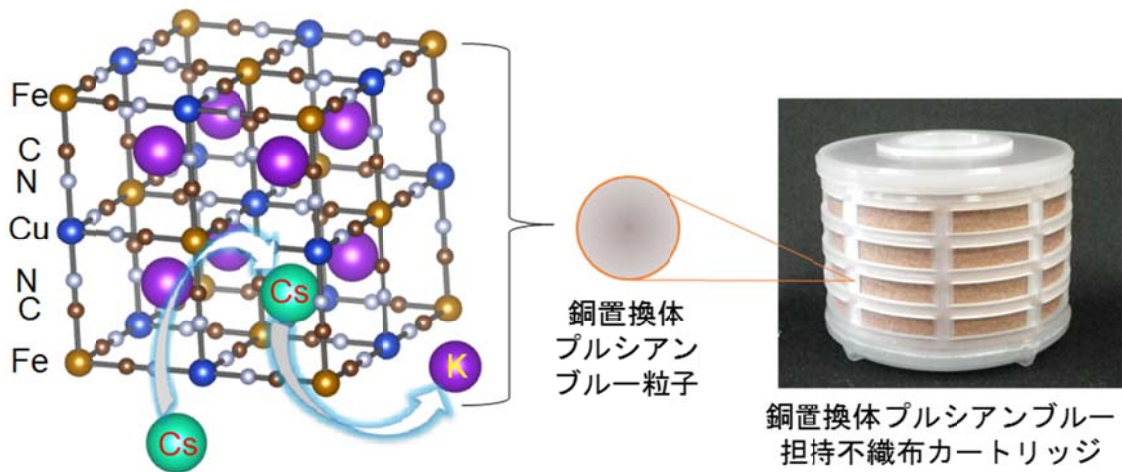


図 1 銅置換体プルシアンブルーの放射性 Cs の取り込み構造の概念図(左)と開発したカートリッジ「Cu-C」(右)

今回開発した Cu-C と、従来の Zn-C を用いた海水中の溶存態放射性 Cs の回収率を測定した結果を図 2 に示す。Cu-C の場合、海水 20 L を毎分 0.1 L の速さで通水した場合には 97 % 以上、毎分 0.5 L の場合には 95 % 以上の溶存態放射性 Cs を回収できる。従来の Zn-C よりも、回収率が高いことがわかる。現地で観測するためのモニタリングシステムや懸濁物質を回収するカートリッジと組み合わせて用いれば、海水 20 L 中の低濃度放射性 Cs の分離・濃縮を 40 分程度で行える。リンモリブデン酸アンモニウム共沈法に比べて、放射性 Cs の濃縮に要する時間が 50～100 分の 1 にまで短縮できる。この技術により、今までより高い頻度で、また多くの地点で、環境水のモニタリングを行うことが可能となる。

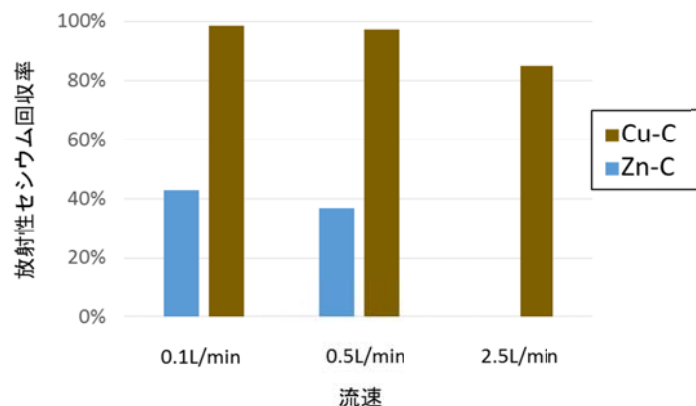


図 2 湾岸域海水中の放射性 Cs の回収率の比較結果
(Zn-C での 2.5L/min の流量での試験は未実施)

開発した Cu-C を用いて、2014 年 9 月に国立環境研究所 林 誠二 室長、辻 英樹 研究員、有田 康一 特別研究員と協力して汽水・湾岸域海水中の放射性 Cs 濃度のモニタリング試験を行った。その結果、一つのカートリッジだけで 92 % 以上の放射性 Cs を回収できることを確認できた(表 1)。さらに、福島大学 環境放射能研究所 青山 道夫 教授と協力して福島県内の複数地点で改良型リンモリブデン酸アンモニウム共沈法と Cu-C 法で放射性 Cs を測定したところ、両者の値は測定誤差の範囲内に収まっていた(図 3)。

調査日	放射性セシウム濃度 (^{137}Cs) (mBq/L)		1 st カートリッジの回収率	塩分濃度 (PSU)
	1st Cu-C	2nd Cu-C		
2014/9/23	36.1 ±1.6	<2.93	>92%	27.4
2014/9/23	35.9 ±1.5	<2.55	>93%	29.0
2014/9/23	47.2 ±1.6	3.65 ±0.84	93%	28.3
2014/9/23	61.3 ±2.0	4.21 ±0.90	94%	27.4
2014/9/23	54.8 ±2.0	<2.42	>95%	27.6
2014/9/23	54.8 ±1.8	3.47 ±0.92	93%	27.0
2014/9/23	37.4 ±1.4	2.70 ±0.83	93%	28.6

表 1 福島県内で実施した湾岸域の海水モニタリングの結果

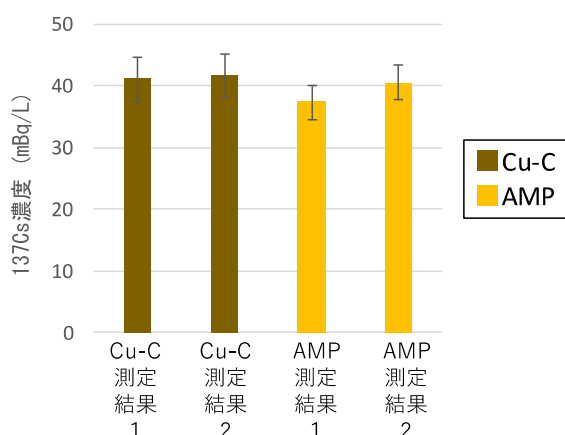


図 3 Cu-C 法と改良リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) 共沈法の測定結果の比較

(エラーバーは測定誤差を示す。)

また、Cu-C は、Zn-C より多くの溶存態放射性 Cs を吸着することができる。福島県農業総合センターとともに、従来型の Zn-C と今回開発した Cu-C を用いて淡水中の放射性 Cs の回収試験を行ったところ、Zn-C では 100 L 程度までしか濃縮できなかったが、Cu-C では 2000 L を通水しても 80 % の回収率が確保できており、Cu-C は Zn-C の 10 倍以上の濃縮が可能であった。これらの結果から、Cu-C は淡水中の溶存態放射性 Cs の濃度が 0.1~1 mBq/L などの低濃度の場合でも、放射性 Cs のモニタリングのために使用できると考えられる。

■ 今後の予定 ■

今回開発したカートリッジ Cu-C を用いた放射性 Cs のモニタリング方法について関連研究機関と協力して、海水中の放射性 Cs のモニタリング技術として実用化・標準化を進める。

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室
〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1
つくば本部・情報技術共同研究棟 8F
TEL:029-862-6216 FAX:029-862-6212 E-mail:press-ml@aist.go.jp

日本バイリーン株式会社
〒104-8423 東京都中央区築地五丁目 6 番 4 号
浜離宮三井ビルディング
TEL:03-4546-1112 FAX:03-4546-1106 E-mail:p-relations@vilene.co.jp

【用語の説明】

◆プルシアンブルー

1704 年に初めて人工的に合成された青色顔料。紺青とも呼ばれる。一般的な組成式は $A_xFe[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ (A はセシウムイオンなどの陽イオン) である。金属錯体や配位高分子と呼ばれる物質群の一種で、内部に空隙を持つジャングルジムのような構造で、その空隙に放射性セシウムを取り込むと考えられている。

◆銅置換体プルシアンブルー

プルシアンブルー錯体構造中の窒素と結合している鉄を銅に置換した化合物であり、フェロシアン化銅とも呼ばれる。一般的な組成は $A_xCu[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ であり、今回の開発に用いた組成は $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ である。プルシアンブルーと同様に結晶構造は立方晶であり、格子内の空間にアルカリ金属を取り込む性質がある。

◆亜鉛置換体プルシアンブルー

プルシアンブルー錯体構造中の窒素と結合している鉄を亜鉛に置換した化合物であり、フェロシアン化亜鉛とも呼ばれる。一般的な組成は $A_xZn[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ であり、Zu-C に用いた組成は $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ である。

◆共存イオン濃度

水中に存在するナトリウムやカリウム、塩化物など、対象物質(今回はセシウム)以外のイオンの濃度。海水は淡水に比べて共存イオン濃度が高い。

◆溶存態

水に溶けてイオンとなっている状態のこと。溶存態のセシウムは主に 1 価の陽イオンで存在する。粘土鉱物や砂、有機物等の懸濁物質に付着した放射性セシウム(懸濁物質付着態)と比較して、植物に吸収されやすく、水中での移動性が高いという特徴がある。

◆放射性セシウム(Cs)

放射壊変を起こし、放射線を発するセシウム原子の総称。東京電力福島第一原子力発電所の放射性物質漏洩事故による半減期の長いセシウム 134(半減期約 2 年間)とセシウム 137(半減期約 30 年間)が、特に長期間にわたり放射線を発している。

◆懸濁物質

浮遊物質、SS(Suspended solid)とも呼ばれ、水の濁りの原因となる物質。一般には孔径 $0.45 \mu m \sim 1 \mu m$ のフィルターを通過しない物質。

◆リンモリブデン酸アンモニウム共沈法

海水試料の分析方法の一つ。今回の研究開発では、文部科学省 放射能測定法シリーズに掲載されているリンモリブデン酸アンモニウム共沈法を改良した方法を用いた。海水をろ過したのち、硝酸で pH1.6 に調整し、

安定体セシウムをリンモリブデン酸アンモニウムの当量の 75 %を加え、リンモリブデン酸アンモニウムと混合し、放射性セシウムと共沈させる。その後、ろ過をして放射性セシウムと共沈したリンモリブデン酸アンモニウムを取り出し分析することで、放射性セシウム濃度を定量する方法である。