

放射線の健康影響に係る研究調査事業 令和3年度年次報告書（詳細版）

研究課題名	不溶性セシウム粒子による生物影響の解明に向けた分野横断的共同研究 「不溶性セシウム粒子の性状解析と模擬粒子の作成」
研究期間	令和3年4月1日～令和4年2月28日

	氏名	所属機関・職名
主任研究者	鈴木 正敏	東北大学災害科学国際研究所・講師
分担研究者	二宮 和彦	大阪大学放射線科学基盤機構附属ラジオアイソトープ総合センター・准教授

研究要旨	東京電力（株）福島第一原子力発電所の事故では、不溶性セシウム粒子と呼ばれる、これまでの原子力事故では知られていない形態での放射性核種の放出が起こった。この粒子は事故時に炉内で形成したと考えられるが、その詳しい形成過程は不明である。本課題では形成過程を調べるために、粒子に微量含まれる放射性のストロンチウム、プルトニウムを初めて定量した。それぞれの放射性セシウムとの含有比から、不溶性セシウム粒子形成時における温度条件について考察した。さらに不溶性セシウム粒子による被ばく影響を明らかにするために、模擬粒子の作成を行った。不溶性セシウム粒子と同等の大きさを持つシリカの粒子に放射性セシウムを吸着させ、これらを本課題で連携する生物影響実験へ提供した。
キーワード	不溶性セシウム粒子、微量放射性元素分析、ストロンチウム、プルトニウム、模擬粒子

I 研究目的

2011年3月に起こった、東京電力（株）福島第一原子力発電所の事故により、大量の放射性物質が環境中に放出された。事故により、放射性セシウムがどのように放出されたのかについては、多くの研究がなされてきた。その中で、福島事故においては、イメージングプレートによるオートラジオグラフィで、スポット状に映る汚染が存在することが報告された。この汚染は水や酸に対して安定であり、可溶性のエアロゾルによる放出形態と全く異なった性質を持つことが明らかとなった。2013年になって、これは、不溶性の放射性セシウムを濃集した粒子（以下不溶性セシウム粒子）によるものであると同定された¹⁾。このような粒子はその後さまざまな環境試料から見つかっており、その性質によりいくつかのタイプに分類できることが分かっている。不溶性セシウム粒子は環境中では比較的安定して存在しており、今後の放射性物質の環境動態を考えるうえで重要である。また生体内でもある程度安定に存在すると考えられ、事故初期における吸引等による生物影響が懸念されている。本研究では、不溶性セシウム粒子による生物影響を明らかにすることを目的に、環境試料からの不溶性粒子の分離、不溶性セシウム粒子の生成過程の解明、模擬粒子の生成を行った。

II 研究方法

本計画研究では、以下の3つの研究テーマに基づいて、不溶性粒子の生成過程の検討と、生物影響を明らかにするための模擬粒子の生成実験を行った。

- (1) 環境試料からの不溶性セシウム粒子の探索
- (2) 不溶性セシウム粒子の微量元素分析
- (3) 不溶性セシウム粒子の模擬粒子生成

(1) 環境試料からの不溶性セシウム粒子の探索

不溶性セシウム粒子を土壌試料から分離する方法については、本課題における昨年度までの2年間の成果として最適化がなされた。その手順として、まずは土壌試料を薄く分散させイメージングプレートによるオートラジオグラフィにより、土壌中の放射能を可視化した。得られた放射能の濃集点の土壌の小さなフラクションを分離し、同様の操作を繰り返すことによりスケールダウンを行い、土壌一粒になるまで繰り返すことで粒子の単離を行った。また必要に応じて、放射性粒子を含む土壌を水中に分散させ、これを2分割して放射能の高い側について同様の操作を繰り返すことで粒子を単離した。この方法で粒子は大量に存在するマトリクス成分である土壌から完全に分離され、詳細な研究が可能となった。

得られた不溶性セシウム粒子については、カーボンテープ上に展開し、電子顕微鏡を用いてその性状観察を行った。またEDS分析により、主要元素の分析を行い、さらに放射性セシウムはゲルマニウム半導体検出器を用いて定量した。そして、放射性セシウムの同位体比(Cs-134およびCs-137)から、粒子を放出した原子炉(～0.9:1号機、～1.0:2、3号機のどちらか)の特定をおこなった。これらの粒子がどの土壌から分離されたかの情報を収集保存することで、定性的にはあるが粒子の多い土壌についての情報も得られ、環境中の不溶性粒子の分布の知見も得た。

(2) 不溶性セシウム粒子の微量元素分析

不溶性セシウム粒子の元素分析研究は多く行われているが、そのほとんどは電子顕微鏡や放射光を用いた非破壊的な分析である。この分析法は、微小な空間での元素の濃集点を特定することは可能であるが、低い濃度で微量に含まれている元素の定量はできない。不溶性セシウム粒子は原子炉建屋内で生成したと考えられており、これらに含まれる微量元素、特に燃料に由来する微量放射性核種の定量は粒子の生成過程、具体的には放射性核種の揮発の様子を明らかにするうえで重要な意味がある。

本課題では、初年度に不溶性セシウム粒子中の微量な長寿命放射性核種（ストロンチウムおよびプルトニウム）の定量に成功した。両核種は、クロマトグラフィーの技術を用いて化学的に分離し、それぞれベータ線測定、質量分析により定量した。これにより不溶性粒子中の微量放射性元素定量法の妥当性については示すことができた。昨年度は、この方法をより多くの粒子に対して適用し、2年間で計6個の粒子について定量値を得た（このうちストロンチウムの定量値が得られたものは4個、プルトニウムについては6個）。今年度はこの研究をさらに進めるとともに、放射性セシウム、ストロンチウム、プルトニウムの含有率の相関を取ることで粒子の生成過程、具体的には温度の情報についての考察を行った。

(3) 不溶性セシウム粒子の模擬粒子生成

不溶性セシウム粒子による詳細な生物影響を検討するためには、大量の不溶性セシウム粒子を準備する必要がある。しかしながら環境試料から大量の粒子を分離することは現実的ではなく、また粒子自身の性質のばらつきからも環境試料を使つての評価は難しい。そこで本研究では、放射性セシウムを導入した模擬粒子の作成を行うことにした。本課題の初年度の成果として、シリカゲルに対して非放射性的のセシウムを吸着させることで、不溶性粒子と同じ SiO_2 を主成分としてセシウムを含んだ模擬粒子を製作することができた。昨年度は非放射性的のセシウム試薬をキャリアフリーのCs-137に置き換えることで放射性的の模擬粒子の生成を行った。これらの実験を基に、今年度はCs-137を用いた実験のスケールアップを行い、生物影響を明らかにするための実験への供給を行った。

(倫理面への配慮)

本研究では福島県内において、不溶性セシウム粒子の採取を行った。フィールド実験実施に当たっては、地権者、地元自治体との連絡を密に取り、試料採取の許可を得た上で実施した。

III 研究結果

本課題では福島県双葉町で採取した土壌試料から、20以上の粒子を分離しその性質を調べた。今年度新たに数個の粒子を分離したが、その性質は昨年度までに報告したものとよく一致していた。まず見つかった不溶性粒子はCs-137で100~4500 Bqであった。Cs-134 /Cs-137は、福島事故においては1、2、3号機で異なる値を示すことが知られており、本研究ではおよそ0.9となっておりこれらの粒子はすべて1号機に由来していると考えられる。電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析装置による測定から、これらの粒子は直径0.1 μm オーダーの大きさを持っており、 SiO_2 を主成分としていることが分かった。これらの性質は、先行研究で論じられている不溶性粒子の性質とよく一致していた²⁾。

これらの見つけた粒子の一部（6個）について、ストロンチウムとプルトニウムの分析を実施した。今年度分析値が得られた粒子のSr-90、Pu-239+240、Sr-90/Cs-137、Pu-239+240/Cs-137について表1に示す。Sr-90に関しては、β線測定の結果0.16～1.83 Bqであり、Sr-90/Cs-137は 10^{-4} のオーダーであった。これらの数値は昨年度までに報告した4つの不溶性粒子の性質ともよく一致した。Pu-239+240については、その放射能は 10^{-4} Bqオーダーであった。そしてPu-239+240/Cs-137については、ばらつきはあるもののおおよそ 10^{-8} のオーダーであり、Sr-90と比べて4桁程度低いことが分かった。昨年度も報告したように、不溶性粒子中のこのような微量なプルトニウムの検出は、本研究グループの一連の研究により初めて明らかとなったものである。

表1 今年度分析した不溶性粒子の ^{90}Sr 、 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$

	^{90}Sr [Bq]	$^{239+240}\text{Pu}$ [Bq]	$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
SP1-1	0.336 ± 0.024	$(7.64 \pm 0.52) \times 10^{-5}$	$(3.24 \pm 0.23) \times 10^{-4}$	$(7.35 \pm 0.51) \times 10^{-8}$
SP1-2	1.83 ± 0.11	$(1.00 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(3.80 \pm 0.24) \times 10^{-4}$	$(2.08 \pm 0.09) \times 10^{-7}$
SP1-3	0.0156 ± 0.0019	$(1.35 \pm 0.19) \times 10^{-5}$	$(5.99 \pm 0.75) \times 10^{-5}$	$(5.11 \pm 0.72) \times 10^{-8}$
SP1-4	0.204 ± 0.014	$(1.22 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	$(3.91 \pm 0.26) \times 10^{-4}$	$(2.34 \pm 0.16) \times 10^{-7}$
SP2-1	0.918 ± 0.058	$(1.42 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	$(4.85 \pm 0.31) \times 10^{-4}$	$(7.49 \pm 0.47) \times 10^{-8}$
SP3-1	0.105 ± 0.012	$(2.37 \pm 0.33) \times 10^{-5}$	$(2.18 \pm 0.26) \times 10^{-4}$	$(4.92 \pm 0.68) \times 10^{-8}$

不溶性粒子の模擬試料の生成実験においては、昨年度までに、100 kBqオーダーのCs-137を使い、直径数 μm のシリカゲル粒子に対する吸着実験を実施していた。今年度はこれをスケールアップし、2 MBqのCs-137を使って吸着実験を行った。その結果、数度の洗浄を繰り返しても0.5 mg程度の粒子に500 kBqのCs-137が吸着した試料を準備することができた（図1）。この試料については、本課題における生物影響の実験への供給を行った。



図1 生物影響実験に供給した500 kBqの不溶性粒子の模擬試料（左）と同条件で非RIで実験した時に得られた模擬粒子の電子顕微鏡像（右）

IV 考察

今年度の不溶性粒子のSr-90、Pu-239+240の定量実験の結果から、不溶性粒子の性質について議論することができるようになった。図2に、Sr-90とPu-239+240について、Cs-137で比をとっ

たものの相関図を示す。これより Sr-90 は 1 桁以上のばらつきを示しているのに対して、Pu-239+240 についてはばらつきが比較的小さかった。昨年度はデータが少ないこともあり、Sr-90/Cs-137 は 10^{-4} のオーダーで一定であると報告したが、より多くの粒子を分析することでそのばらつきが明瞭に現れた。ストロンチウムは揮発性の低い元素であるが、Sr-90 が揮発して粒子に取り込まれたとすると、本研究で得られた不溶性粒子の Sr-90/Cs-137 の中心値が 10^{-4} オーダーであることを考えると粒子の生成温度は 2000 K 程度になると考えられる。これは東電が見積もった事故時の炉内温度ともよく整合している。一方でプルトニウムについては、揮発性はストロンチウムよりもさらに低くなっている。Sr-90 で得られた 2000 K の炉内温度が正しいとすると、Pu-239+240 が揮発によって粒子に取り込まれたとした場合、Pu-239+240/Cs-137 は 10^{-12} 程度になる。これは実験値よりも数桁低く、Pu-239+240 の不溶性粒子への取り込み過程は元素の揮発以外の過程を考える必要があることが分かった。

すでに述べたように、我々の研究によって不溶性粒子に Sr-90、Pu-239+240 が含まれていることが初めて明らかになった。一方でこれらの放射性核種が本当に原子炉に由来しているのかについては、十分に検討する必要がある。Sr-90 に関しては直接的にそれを調べる方法はないが、セシウム (Cs-134、Cs-137) とプルトニウム (Pu-239、Pu-240) については、同位体比から事故に由来した放射性核種であることは明らかである。すなわち事故前に ^{134}Cs はほとんど存在していないため、Cs-134/Cs-137 が 0.9 程度であるということはこの不溶性粒子が福島事故に由来していることを明確に示している。さらに粒子中には Cs-134、Cs-137 が非常に高い濃度で含まれていること、このような粒子に環境中で Cs-134、Cs-137 が濃集する過程は考えられないことから、これらの粒子は原子炉から直接放出されたと結論付けた。プルトニウムについても同様に、その同位体比 Pu-240/Pu-239 は 0.35 であった。これは過去の核実験等に由来するグローバルフォールアウトの北半球の平均値である 0.18³⁾ のおよそ 2 倍であり、さらに福島原発における燃料中のプルトニウム同位体比の計算値⁴⁾ともよく一致している。以上のことから、本研究で分析した微量な放射性核種は福島事故において、原子炉から粒子として直接放出されたと結論付けた。

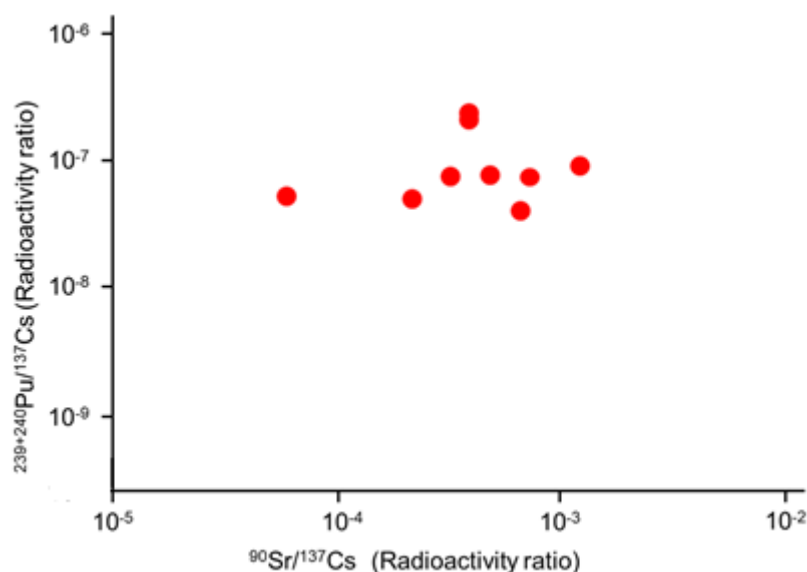


図2 本課題で分析した $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ の相関図

V 結論

本研究課題では、環境試料（土壌）中から 20 を超える不溶性粒子を分離した。その一部について微量含まれる放射性元素であるストロンチウム、プルトニウムの分析を行った。これらの核種は、Cs-137 に対してそれぞれ 10^{-4} 、 10^{-8} オーダー含まれていることが分かった。ストロンチウムについてはばらつきが大きかったが、プルトニウムについてはばらつきが小さく、さらにその値についてもストロンチウムは事故時の核燃料からの揮発過程で説明できる一方、プルトニウムについてはそれ以外の過程が関与していることが明らかになった。不溶性粒子の生成過程の考察を基にした模擬試料の作成についても並行して行い、シリカゲルの粒子に放射性セシウムを吸着させる方法により粒子の作成を行い、生物影響実験への提供を行った。

この研究に関する現在までの研究状況、業績

（原著論文等）

- 1) Watanabe A, Kajino M, Ninomiya, K, et al., Eight-year variations in atmospheric radiocesium in Fukushima city, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022; 1; 675-692.

（学会発表）

- 1) 村上 貴士、二宮 和彦、五十嵐 淳哉、吉村 崇、篠原 厚、箕輪 はるか、吉川 英樹、福島事故で放出された放射性粒子の性状解析と微量放射性核種の分析、日本放射化学会第 65 回討論会（ポスター）

引用文献

- 1) K. Adachi et al. *Sci. Prep.* 3, 2554, 2013
- 2) Y. Satou et al. *Geochem. J.* 52, 137-143, 2018
- 3) J. Kelly et al. *Sci. Total. Environ.* 238, 483-500, 1999
- 4) K. Nishihara et al. *JAEA-Data/code.* 2012-018, 65-117, 2012

Analysis of trace radioactive isotopes in insoluble cesium particles and production of simulated particles

Kazuhiko Ninomiya¹

¹ *Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Osaka, Japan*

Keywords: Insoluble cesium particles, trace radioactive element analysis, strontium analysis, plutonium analysis, simulated particles

Abstract

A large amount of radioactive materials have been released by the accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plants. The main component of the radioactive materials was released by attaching with aerosol. However, a part of them was released with a form of particulate substances that are never known in the previous nuclear accidents. Due to high specific radioactivity, it is considered that these particles were formed in the nuclear reactor at the accident, however, the detail formation process is still unknown. In this research, to investigate the formation process of the particles, radioactive strontium and plutonium isotopes contained in the particles were quantified. From the content of $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ and $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, the temperature condition at the formation of the particles can be investigated, because these radionuclides have characteristic boiling points by elements. Furthermore, in order to clarify the effects of exposure to insoluble cesium particles, the condition of production of simulated particles were studied. Radioactive cesium was adsorbed on silica particles having the same size as the insoluble cesium particles, and these were provided for the biological effect experiment linked in this research project.