



4. 環境監視に係わる技術小論

(1) 環境試料中 ^{14}C 測定法の開発

渡辺 均 住谷 秀一
圓尾 好宏 篠原 邦彦

東海事業所安全管理部

資料番号：81-18

4. Development of Technology on Environmental Monitoring
(1) Study on analytical methods of ^{14}C in environmental samples

Hitoshi Watanabe Shulchi Sumiya
Yoshihiro Maruo Kunihiro Shinohara
(Health and Safety Division, Tokai Works)

原子力施設周辺環境における ^{14}C のモニタリングを目的に、環境試料（大気中 CO_2 、精米、葉菜、牛乳）中の ^{14}C の測定法を開発した。 ^{14}C の測定法については、施設周辺環境中 ^{14}C モニタリング手法の確立の観点から、簡易測定法および精密測定法であるベンゼン合成法について検討した。また、環境試料の採取、前処理法について検討した。

ベンゼン合成法での ^{14}C 濃度の検出下限は、供試量2.5g・炭素、測定時間1,000分の場合、0.08 dpm/g・炭素であり、繰り返し測定における変動係数は0.85%であった。

本測定法による日本各地の水稲米を対象にした分析結果では、現在の環境中における ^{14}C 濃度は約16dpm/g・炭素であり、地域的な変動傾向は見られなかった。

1. はじめに

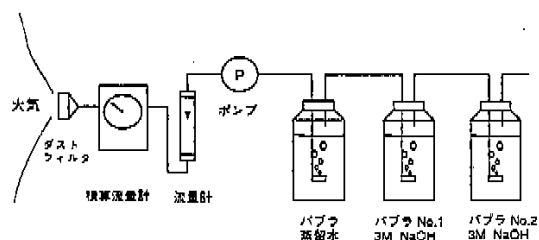
環境中に存在する炭素-14 (^{14}C) は、上層大気中で宇宙線による $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応から生成するもののほか、大気圏内核爆発実験および原子力発電等により人工的に生成されたものからなる。

大気中の ^{14}C 濃度（比放射能）は、1945年以前の大気圏内核爆発実験がまだ開始されていない時期では、その濃度は古代動植物等の年代測定に応用されるように平衡状態にあったと考えられる。しかし、その後大規模な大気圏内核爆発実験が行われたことにより、1963年には北半球高緯度地帯において天然レベルの100%増に達したと報告されている^{1),2)}。その後、大規模な大気圏内核爆発実験が中止されたことから、産業活動における化石燃料の消費に伴って放出された炭酸ガスによる希釈効果(Suess効果)³⁾および地球規模での炭素循環等により、大気中の ^{14}C 濃度は減少し現在に至っている。今後も、大気圏内核爆発実験が将来にわたり停止されるならば、人工的な放出源として原子力施設が注目される。原子力施設としては、原子炉および核燃料再処理施設が主要な施設である。

環境中に放出された ^{14}C は、安定炭素と同様の挙動をとり、光合成によって植物に取り込まれ、食物として人体内に摂取される。現在の環境中 ^{14}C 濃度は、線量当量評価上問題にならないレベルにあるが、炭素は人体の主要な構成要素であり、その半減期が5730年と長いことから長期的な環境影響を評価する上で重要な核種である。このため、施設周辺環境中の ^{14}C のモニタリングを目的とした測定法およびモニタリング手法を開発した。

低レベルの ^{14}C の測定法としては、一般的には考古学における年代測定を目的とした比例計数管による気体計数法が用いられていた。その後、測定器の発達から液体シンチレーションカウンタが広く用いられるようになり、また、特殊な方法として加速器質量分析計を用いた測定方法等が報告されている。

本研究では、原子力施設周辺環境のモニタリングの観点から、測定器の安定性が良く、比較的取り扱いが容易な液体シンチレーション測定法を用いることとし、測定試料の調整法として、①簡単な操作で試料調製ができる CO_2 吸収法（簡易測定法）、②高い精度での測定が可能なベンゼン合成法について検

図-1 大気中CO₂捕集装置

討した。また、大気中CO₂および炭素含有量の大きい精米、葉菜、牛乳について、試料の採取および前処理法を検討した。

2. 研究内容

2.1 機器および試薬

(1) 機器

- | | |
|---------------------------|-----|
| ① 大気中CO ₂ 捕集装置 | 図-1 |
| ② CO ₂ 吸収装置 | 図-2 |
| ③ 試料燃焼チェンバ | 図-3 |
| ④ ベンゼン合成装置 | 図-4 |
| ⑤ 液体シンチレーションカウンタ: | |

アロカ社製 LSC-LB1 100ml用、バックカード社製 2260XL

(2) 試薬

- ① 金属リチウム: Li (本城金属製 13φ×130mm Rod 約9g)
- ② 重合触媒: 三価クロムアルミナペレット (バックカード社製)
- ③ ¹⁴C標準試料: NBSシュウ酸(NBS SRM4990 C)18, 43dpm/g・炭素

2.2 試料の採取および前処理

(1) 大気中CO₂の捕集法

大気中CO₂は、図-1に示す捕集装置により大気を1ℓ/分の流速で1ヵ月間吸引し、3M NaOH溶液

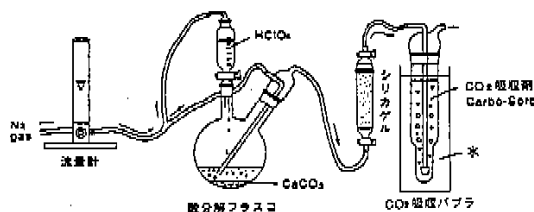
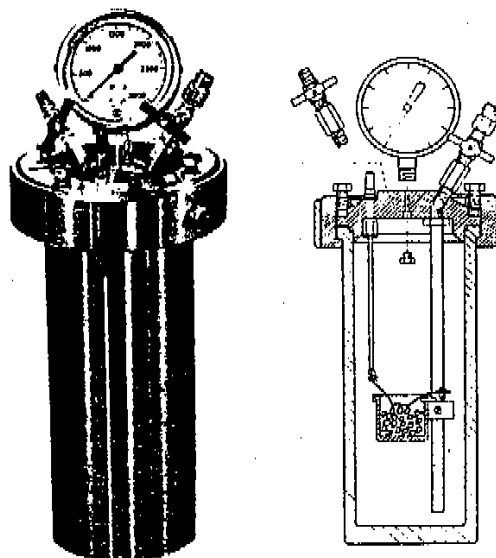
図-2 CO₂吸収装置

図-3 試料燃焼チェンバ

に捕集した。

NaOH溶液に捕集したCO₂は、カルシウムと反応させCaCO₃の形で試料炭素を固定した。

(2) 有機試料の前処理法

精米、葉菜、牛乳等の有機試料については、前処理として図-3の試料燃焼チェンバにより燃焼処理し、試料中炭素をCO₂の形にした。試料の燃焼は、チェンバ内の試料カップに試料を入れ点火用ヒューズをセットした後、酸素ガスを約20kg/cm²まで充てんし、高圧酸素気流中で完全燃焼させた。

試料の燃焼ガスは、簡易測定の場合は大気中CO₂の捕集法と同様にNaOH溶液にCO₂を捕集しCaCO₃の形とした。また、ベンゼン合成法では図-4のべ

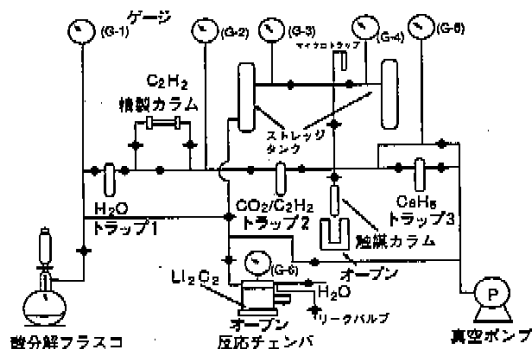


図-4 ベンゼン合成装置系統図

ンゼン合成装置にそのまま試料ガスとして導入した。

燃焼に当たっては、葉菜は乾燥機中で2日以上乾燥(105℃)し、牛乳については一般的な加熱による乾燥ではオイル化して取り扱い難いことから、凍結乾燥機を用いてパウダー状に乾燥し、精米についてはそのまま燃焼した。

各試料の燃焼の目安量は、ベンゼン合成法での1試料当たりのCO₂の供試量約10ℓに相当する量とし、精米では17g・生、葉菜では15g・乾、牛乳では12g・乾とした。

2.3 測定法の検討

2.3.1 簡易測定法

(1) 測定試料の調製

測定試料の調製には、図-2のCO₂吸収装置を用いた。試料CaCO₃ 24gをフラスコに入れ、窒素ガスをキャリアガスとしながらHClO₄を滴下し、CaCO₃を分解してCO₂を生成させた。CO₂は、シリカゲルに通してガス中の水分を除いた後、CO₂吸収剤(カーボソープ:バックカード社製)50mlに吸収させた。CO₂の吸収量は、吸収剤の重量増加分を秤量により求めた。

(2) 測定

試料の測定は、CO₂吸収剤と液体シンチレータ(バーマフローV:バックカード社製)50mlを混合して全量を100mlに調製し、100ml用低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタで50分10回の繰り返し測定をした。測定器の計数効率の測定は、NBSシュウ酸を分解して発生させたCO₂を試料と同様にCaCO₃の形にしてから調製し、その測定結果から計数効率を求める方法によった。また、バックグラウンド試料には、化石燃料から製造されている試薬のCaCO₃を用い、試料と同様の操作で調製したものを用いた。

簡易測定法での検出下限値は、B.G.:16cpm、計数効率:72%、測定時間:500分、供試量:2.5g・炭素の場合、0.43dpm/g・炭素であった。また、同一試料について10回の繰り返し分析・測定したがその変動係数は1.9%であった。

2.3.2 ベンゼン合成法

(1) ベンゼン合成操作

図-4にベンゼン合成装置を示す。1試料のベンゼンの合成には、約10ℓのCO₂を用いた。大気中CO₂の測定では、CaCO₃約40gを酸分解フラスコに入れ、これにリン酸溶液を滴下して分解し、生成したCO₂を試料ガスとした。

有機試料の精米、葉菜、牛乳については、試料燃焼チェンバにより燃焼した燃焼ガスを試料ガスとして直接ベンゼン合成装置に導入した。

試料ガスは、トラップ-1(約-80℃)で水分を除き、トラップ-2、3(-196℃)で試料とするCO₂を捕集した。捕集したCO₂は、ストレージタンク(5ℓ×2本)に貯留した。

次に、反応チェンバに金属リチウム18gを入れ、一度800℃まで加熱して反応チェンバの底部に均一になるように溶融した後、温度を620℃まで下げ、試料のCO₂と反応させてリチウムカーバイド(Li₂C₂)を生成させた。放冷後、リチウムカーバイドに水を加えてアセチレンを生成させ、CO₂の捕集と同様にトラップ-1で水分を除いた後、精製カラムに通してから、トラップ-2、3に捕集した。捕集したアセチレンは、ストレージタンク(5ℓ)に移した後、重合触媒に導入しベンゼンを合成した。合成されたベンゼンは、触媒を100℃に加熱して焼き出し、トラップ-3(約-80℃)で捕集した。

(2) 測定

合成して得られたベンゼン3mlをミニバイアル(7ml)に分取し、秤量により供試量炭素重量を求めた後、液体シンチレータ0.5mlを加えて混合し測定試料とした。測定は、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタで1,000分間測定した。計数効率の測定は、NBSシュウ酸を分解して生成させたCO₂を試料と同様にベンゼンに合成し、その測定結果から計数効率を求める方法によった。また、バックグラウンド試料には、化石燃料から製造されている試薬のベンゼンおよび大理石を酸分解して生成させたCO₂をベンゼンに合成したものをを用いた。ベンゼン合成法での検出下限値は、バックグラウンド:0.9cpm、計数効率:67%、測定時間:1,000分、供試量:2.5g・炭素の場合、0.08dpm/g・炭素であった。

また、同一試料について10回の繰り返し分析・測定をしたがその変動係数は0.85%であった。

3. 結果と考察

3.1 試料の採取前処理法

(1) 大気中CO₂の捕集

大気中CO₂の捕集は、図-1の捕集装置により安全管理棟3階屋上で1ヵ月間連続してサンプリングした。捕集したCO₂はCaCO₃の形にし、バブラー1およびバブラー2の捕集量から捕集効率および大気中CO₂濃度を求めた。その結果、大気中のCO₂の捕集効率は95%以上であり、NaOH溶液を用いた捕集法は、操作および装置が簡単で安定して捕集で

きることから、定常的なモニタリングの捕集方法として十分有効な方法であると考ええる。また、大気中の CO_2 濃度については約360ppmの値が得られたが、井上ら⁸⁾の報告値355ppm (1987年～1988年に測定)と近い結果であった。

(2) 有機試料の前処理

精米、葉菜、牛乳等の有機試料の燃焼処理は、これまで試料を石英燃焼管内に入れ酸素ガスを流しながら少しずつ温度を上げて燃焼していたため、燃焼時間およびその後の調製操作から約2～3日程度の時間が掛かっていた。試料燃焼チェンバを用いた前処理法では、全操作として約10分程度で完全燃焼でき、大幅な処理時間の短縮ができた。また、従来の燃焼法では1試料当たりの燃焼に1500ℓ以上の酸素ガスを要したが、試料燃焼チェンバ法では約35ℓと大幅な使用量の削減ができた。このことは、同時に酸素ガス中に30ppm以下の量で不純物として含まれるメタンガス中の炭素の混入を抑えたことになり、その影響は1/10,000程度で無視できる量である。

3.2 測定法

簡易測定法は、試料調製に要する時間が1試料当たり1時間程度であり、比較的簡単な操作から迅速な測定法と言える。しかし、その測定精度は環境中 ^{14}C のレベルを把握するには有効ではあるが、測定法上のバラツキから、施設からの寄与分を評価できるほどの精度には無いことがこれまでの調査結果から分かった。

ベンゼン合成法は、試料の調製に約1日掛かるが、純粋なベンゼンの形で測定に供することができることからクエンチング等の問題が無く、その検出感度は現在の環境中 ^{14}C 濃度 (16dpm/g・炭素) に対し3桁以下 (0.085dpm/g・炭素) の高い精度での測定を可能にした。また、実試料での10回の繰り返し測定による再現性試験では、変動係数が1%以下と高い再現性が得られ、環境中での ^{14}C の挙動評価を行う上できわめて有効な方法であることが分かった。

3.3 測定結果

(1) 大気 CO_2 中 ^{14}C 濃度

図-5に動燃東海事業所内 (安全管理棟屋上) で採取した、1988年第1四半期 (1月～3月) から1990年第4四半期 (10月～12月) までの3年間の大気 CO_2 中の ^{14}C 濃度の測定結果 (3ヵ月平均) を示す。測定結果のうち、1988年から1990年第1四半期までのデータについては簡易測定法により、それ以後はベンゼン合成法による測定結果を示している。

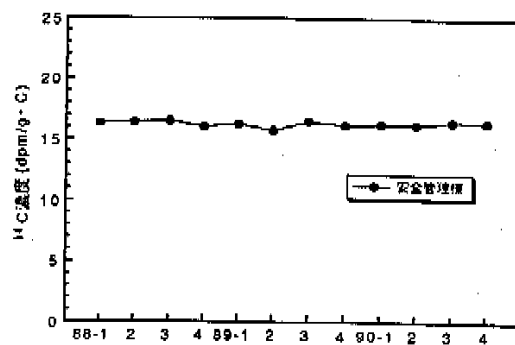


図-5 大気 CO_2 中の ^{14}C 濃度

近年3年間の調査結果から、簡易測定法における測定上のデータのバラツキはあるものの、現在の大気中 ^{14}C 濃度レベルは約16dpm/g・炭素と見える。この濃度は、 $\Delta^{14}\text{C}$ (天然における ^{14}C の平衡状態 (13.6dpm/g・炭素)^{5),6)}に対する割合) として18%増であった。これは、1945年以後の大気圏内核燃発実験によりもたらされた ^{14}C の影響をわずかに残しているものと言える。また、本研究により求めた $\Delta^{14}\text{C}$ 18%増は、他の研究者の報告している $\Delta^{14}\text{C}$ 15～20%増と一致した結果であった^{3),10)}。

(2) 葉菜中 ^{14}C 濃度

1990年1月から1991年1月の間に、東海村、勝田市および那珂町で採取した9試料のホウレン草、キャベツについて測定した。測定結果は全平均で15.8dpm/g・炭素であり、大気中 ^{14}C 濃度と同レベルであった。また、測定結果からは、試料の採取場所または種類による ^{14}C 濃度の有意な差は見られなかった。

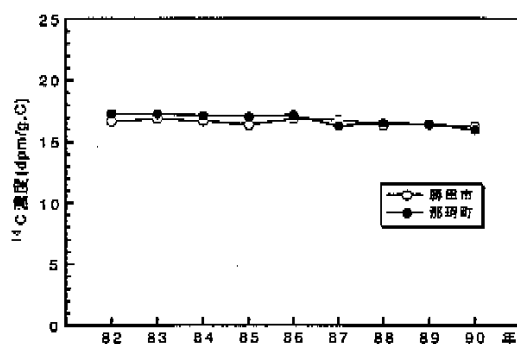
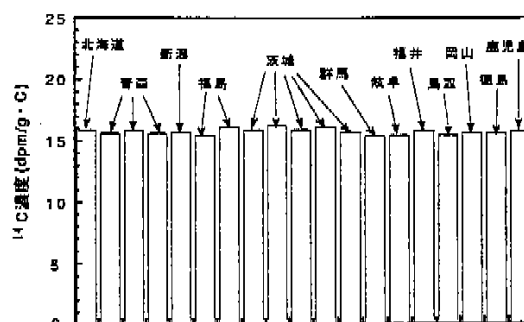
葉菜類は、光合成により大気中 CO_2 を取り込み、比較的短期間に成長する植物であることから、採取地点での成長時期の大気中 ^{14}C 濃度を顕著に反映するものと考えられる。今後は、葉菜の成長に合わせて ^{14}C 濃度を測定することにより、大気中 ^{14}C の指標としての可能性について検討する。

(3) 牛乳中 ^{14}C 濃度

1989年5月から1990年10月の間に、勝田市および那珂町で搾乳した7試料について測定した。

測定結果は全平均で15.7dpm/g・炭素であり、大気中 ^{14}C 濃度と同レベルであった。

牛乳中 ^{14}C 濃度の変化については、飼料からの ^{14}C の取り込みによる影響が考えられるが、測定結果からは現在の環境中 ^{14}C 濃度と変わらないことから、生物濃縮等は見られず環境中の濃度をそのまま反映しているものと考えられる。

図-5 精米中 ^{14}C 濃度の経年変化図-7 1990産日本各地の精米中 ^{14}C 濃度

(4) 精米中 ^{14}C 濃度

① 精米中 ^{14}C の経年変化

図-6に1982年から1990年までの間に動燃東海事業所で採取し保存していた、勝田市および那珂町の精米について測定した結果を示す。測定結果は、1982年が約17 dpm/g・炭素であり、わずかな減少傾向を示しながら両地点とも同レベルで推移し、現在は約16 dpm/g・炭素のレベルである。この減少傾向については、大気圏内核爆発実験の影響による大気 CO_2 中 ^{14}C 濃度の変化（1963年ピーク時からの減少傾向）を示しているものと言える。

② 精米中 ^{14}C の広域調査

図-7に1990年に生産された日本各地の水稲米を対象に実施した、精米中 ^{14}C の広域調査結果を示す。調査は、北海道から九州までの1道11県19試料について調査した。調査結果からは、各地の測定結果とも約16 dpm/g・炭素のレベルであり、地域的な変動傾向は見られないことから、現在の環境中 ^{14}C のバックグラウンドと見える。

また、大気中核爆発実験の影響から、北半球の高緯度地帯において大気中の ^{14}C 濃度が高いとの報告もあるが、今回の調査では北海道と鹿児島県の緯度が約12度異なる地点での測定結果は15.9 dpm/g・炭素および15.7 dpm/g・炭素と、濃度の有意な差は見られなかった。

なお、本広域調査に用いた精米中の炭素含有量を測定したところ、12試料の測定結果は0.38～0.40 g・炭素/g・精米の範囲であり、平均値は0.39 g・炭素/g・精米であった。

4. まとめ

環境試料中 ^{14}C 測定法の開発に関する研究成果

は、以下のようにまとめられる。

- (1) 精密測定法として導入したベンゼン合成法は、その測定精度の高さから環境中での ^{14}C の挙動評価を行う上で、きわめて有効な方法であることを確認した。
- (2) 水準調査による環境試料中の ^{14}C のレベルは、大気中 CO_2 、精米、葉菜、牛乳および水稲米を対象とした広域調査結果から、現在の環境中 ^{14}C 濃度は約16 dpm/g・炭素であることが確認できた。
- (3) モニタリング手法としての環境中 ^{14}C の測定法を確立したことから、原子力施設周辺環境モニタリングおよび環境中における ^{14}C の挙動評価が可能になった。
- (4) 今後の課題としては、ベンゼン合成法による継続的な調査を実施し、施設から放出された ^{14}C の環境中における挙動評価を行う。

参考文献

- 1) R.Nydal, Increase in Radiocarbon from the Most Recent Series of Thermonuclear Tests, Nature 200, No.4903, 212, 1963.
- 2) R.Nydal, Variation in ^{14}C Concentration in the Atmosphere during the Last Several Years, Tellus XVIII (2), 271, 1966.
- 3) 岩倉啓男, 井上義和, 植木千恵, 環境中 ^{14}C の濃度調査, 環境放射線調査研究成果報告書, 放射線医学総合研究所, 1986.
- 4) 中村哲, 放射年代測定法の開発と改良による考古試料の測定と偏見, 金沢大学理学部付属低レベル放射線実験施設, 1976.
- 5) 放射線医学総合研究所監訳, 放射線とその人間への影響 (1982年国連科学委員会報告).
- 6) 放射線医学総合研究所監訳, 放射線とその人間への影響 (1988年国連科学委員会報告).
- 7) 渡辺均, 佐藤俊郎, 並木博, 石田順一郎, 野村保, 岩井誠, 環境中 ^{14}C の簡易測定法, 日本原子力学会「第59分科会」, 1984.
- 8) 井上久幸, 杉村行男, 大気中の二酸化炭素の濃度と炭素同位体比について, 日本地球化学会年會講演要旨集, 1989.
- 9) 岡井富雄, 高島良正, 酸素ボンベガス中に不純物として含まれるメタン状トリチウムの測定, 第32回放射化学討論会講演要旨集, 1988.
- 10) 栗田せつ子, 川野環子, 河村俊一, 虎谷博一, メタノール液シン法による現代大気中 ^{14}C の観測, 第33回放射化学討論会講演要旨集, 1989.
- 11) 渡辺均, 中村裕成, 藤原祐彦, 環境試料中の炭素-14分析法およびそのレベル, 日本保健物理学会第26回研究発表会要旨集, 1991.