

「イオン交換樹脂を用いた水道水放射
能モニタリング前処理法の開発と応用
に関する研究」
実績報告書

2022年2月

福谷 哲

今中哲二

京都大学複合原子力科学研究所

イオン交換樹脂を用いた水道水放射能モニタリング前処理法の開発と応用

◇ はじめに

3年前から「いわき放射能市民測定室たらちね」のみなさんと一緒に、いわきを中心とする福島県産農水産物についてゲルマニウム半導体測定器を用いた放射能測定を行い、福島原発事故にともなう放射能汚染の現状を把握する作業を行っている。農水産物については、サンプル量にもよるが、0.1Bq/kg程度のセシウム 137 汚染があれば測定できるので、大まかな汚染状況の把握と内部被曝の評価が可能である。一方、飲料水については、最近の水道水汚染レベルは1mBq/L以下と想定され、なんらかの前処理による濃縮操作をしないと測定できず、具体的な値をつかめない。水中の放射性セシウムの濃縮には、ふつう蒸発濃縮処理かリンモリブデン酸アンモニウム（AMP）共沈処理などが用いられるが、いずれも手間と時間がかかり、それなりの費用も必要となる（「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」2015など）。

『セシウムを除去できるという浄水器から捕集材を取り出して、捕まったセシウムを測定すれば水道水でも簡単に測れるかも』と思いついて、いい浄水器がないかネットで探してみた。すると“セシウム100%除去”という触れ込みの米国製浄水器 ZeroWater が見つかった。早速購入し、2019年春にたらちねラボにていわき市の水道水 50L を処理して頂き、捕集材を測定してみたら何とかセシウム 137 を検出できた。捕集材のカートリッジをばらして調べたら、中にあるイオン交換樹脂の部分がセシウムを捕まえているようだった。

次に、今中の古くからの知り合いで、福島原発事故後に東京都の水道水を AMP 処理して測定した結果を報告していた、県立広島大学の加藤一生さんに協力してもらい、たらちねラボの水道水 60L を AMP 処理と、ZeroWater 処理とで比較測定したところ、いい一致が得られた。

『イオン交換樹脂によって水道水中のセシウムを濃縮できそうだ』という感触を得たので、2020年からは、円筒カラムにイオン交換樹脂を詰め、蛇口からの水道水を直接カラムに流しセシウム 137 を捕集する予備実験を始めた。熊取の京大複合研では、化学的挙動がセシウムに似ていて自然放射能としてもともと水道水に含まれているカリウム 40 に着目して基礎データを取得するための予備実験を行っている。内径約 5cm 長さ約 20cm の円筒カラム中に Na 型陽イオン交換樹脂を詰めて、流量毎分 5L で総量 200L まで、ほぼ全量のカリウム 40 を捕集できることを確認した。

いわきに出かけて実地での基礎データを集める作業にかかろうとしていた頃から、新型コロナが蔓延をはじめ動きが鈍ってしまった。カラムを使ってのいわきでの水道水サンプリングは 2020 年度に 1 回、2021 年度も 1 回しか実施できなかったが、なんとか水道水中セシウム 137 を測定できるメドが立ったつもりでいる。

これまでやったことをまとめておく。

◇ いわきの水道水測定

▶ 予備実験1：Zero Water 浄水器実験

2019年5月に米国製浄水器 Zero Water をアマゾンで購入し、6月にたらちねラボで水道水 50L をろ過してもらって捕集材中のセシウム 137 を熊取のゲルマで測定。

<結果>

2019年6月 たらちねラボ水道水のセシウム 137 濃度
0.8 ± 0.2 mBq/L

まとめ：ZeroWater で水道水のセシウムを捕集できそうだ！

- 資料1：19/7/10 付「いわきの水道水を通した ZeroWater 浄水器フィルター測定」

▶ 予備実験2：Zero Water と県立広島大・加藤さんの AMP 法の比較

2019年7月にたらちねラボで、ZeroWater で 60L 処理してもらおうと同時に、60L を採水して県立広島大学の加藤一生さんに送ってもらい、AMP 共沈法にてセシウム 137 を測定してもらった。

<結果>

2019年7月 たらちねラボ水道水のセシウム 137 濃度

ZeroWater	0.7 ± 0.2	mBq/L
加藤さん AMP	0.68 ± 0.12	mBq/L

まとめ：ZeroWater と加藤さんの AMP と値が一致した！

- 資料2：19/9/3 付「米国製浄水器 ZeroWater を用いた水道水中セシウム 137 の捕集実験（その2）」
- 資料3：19/12/24 付「いわき市水道水中のセシウム 137 の比較測定結果：イオン交換樹脂捕集法とリンモリブデン酸アンモニウム（AMP）共沈法」

▶ カラム実験その1：たらちねビル駐車場の散水栓で 100L 処理

2020年10月1日、たらちねビル駐車場の散水栓から、イオン交換樹脂カラムを用いて 100L の通水処理 (2L/min×50min) を行った。用いた樹脂は、陽イオン用と陰イオン用を混合した純水用。

<結果>

2020年10月 たらちねビル散水栓水のセシウム 137 濃度
0.3 ± 0.1 mBq/L

まとめ：カラムも使えるが、処理量を増やした方がよさそう！

- 資料4：20/10/30 付「水道水中放射性セシウム捕集のたらちねでの予備実験まとめ」

➤ カラム実験その2：いわき市水道水（3カ所）と沢水（1カ所）サンプリング

2021年10月11日から14日にかけていわき市を訪問し、たらちねスタッフに協力してもらっていわき市内4カ所でのサンプリングを実施した（水道水3カ所、沢水引き込み1カ所）。図1にサンプリング点を示す。水道水（No14、No16、No17）は200L（4L/分×50分）を現場で通水、No15はポリタンクに40L採水後、たらちねラボでカラムに通水。

<結果>

場所	No14：平	No15：川前	No16：遠野	No17：小名浜
通水量、L	200	40	200	200
セシウム137濃度 mBq/L	0.39 ± 0.11	1.4 ± 0.4*	0.082 ± 0.057	0.17 ± 0.07

まとめ：水道水中のセシウムがうまく測れることを確認できた！

*；たらちねラボでAMP法にて測定すると、14±0.9 mBq/Lだった（資料5）。この問題は後で考察。



図1. 2021年10月のサンプリング場所

- 資料5：21/11/5付「いわき市志田名の沢水中の放射性セシウムについて」
- 資料6：21/12/1付「イオン交換樹脂を用いたいわき市水道水中セシウムの捕集実験結果」

◇ 熊取でのカリウム 40 捕集実験

イオン交換カラムの特性を把握するため、京大複合研の水道水中の自然放射能カリウム 40 をセシウム 137 の模擬に見立てて通水実験をおこなった。

➤ カラム実験 1：純水用イオン交換樹脂、通水量 100L

2020 年 8 月に、純水用イオン交換樹脂（H 型陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂のミックス）を詰めたカラムに、水道水流量がそれぞれ 1 L/分、2 L/分、3 L/分、4 L/分の場合について 100L を通水し、カラム入口（上部）から出口（下部）を 4 分画に分けて樹脂を取り出しそれぞれの分画にトラップされたカリウム 40 量を測定した（図 2、資料 7）。

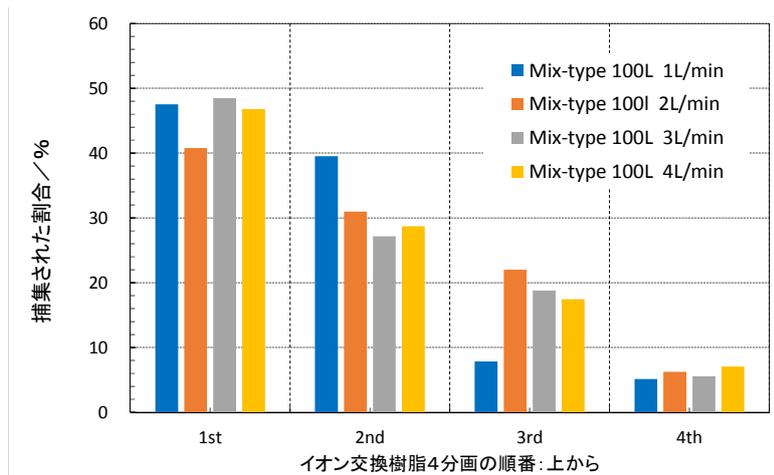


図 2. 純水用樹脂を用いた 100L 通水実験で各分画に捕集された割合
 — 捕集総濃度は、1L/min ; 80mBq/L、2L/min ; 76mBq/L、3L/min ; 81mBq/L、4L/min ; 99mBq/L
 ●資料 7：20/9/30 付「水道水中放射性セシウムのイオン交換樹脂による捕集の予備実験」

➤ カラム実験 2：Na 型強酸性陽イオン交換樹脂、通水量 200L

最初は勝手が分からないので純水用樹脂を使ったが、純水にする必要はないので、Na 型陽イオン交換樹脂を用いることにした。

2021 年 9 月、Na 型強酸性イオン交換樹脂を用いて、流量 2L/分～5L/分で 200L を通水した（図 3）。

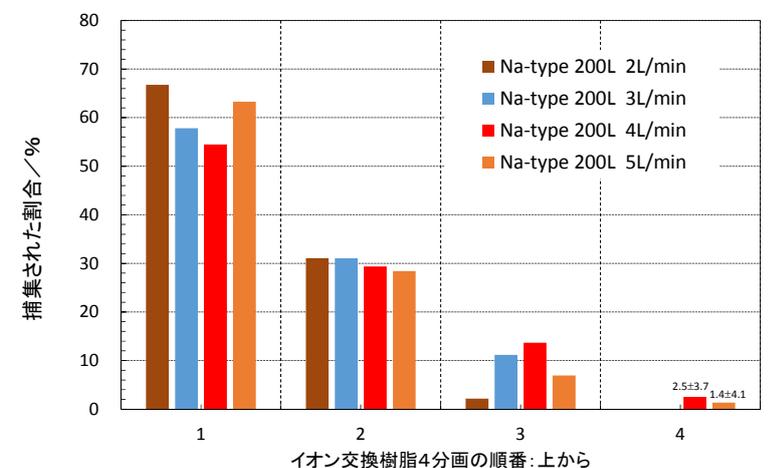


図 3. Na 型強酸性樹脂を用いた 200L 通水実験で各分画に捕集された割合
 — 捕集総濃度は、2L/min ; 61mBq/L、3L/min ; 79mBq/L、4L/min ; 76mBq/L、5L/min ; 68mBq/L

◇ イオン交換の原理

➤ イオン交換樹脂とは

イオン交換樹脂とは、ふつうは高分子ポリマー（いわばプラスチックの原料）の構成分子に、酸基（+イオンの発生源）または塩基（-イオン発生の発生源）をもつイオン交換基をくっつけたもので、水溶液中に存在する別のイオンと入れ替え反応を起こさせ、イオンの分離や濃縮、純水の製造などさまざまな用途で用いられる。ふつうビーズ状の粒子で用いられることが、食塩製造などでは膜状のイオン交換樹脂が使われる。

図4に、今回用いたスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂の構造を示す。スチレン重合体（スチロール）のベンゼン環にスルホ基（ SO_3H ）が交換基として結合している。図4は、H型であるが、Na型の場合は（ SO_3Na ）となる。

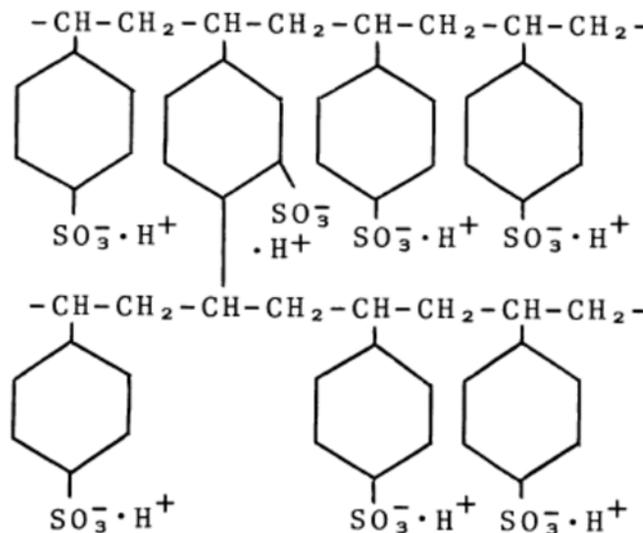


図4. スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂（H型）の構造
・日色和夫「イオン交換法」環境技法 Vol.9 No.8 (1980)より

➤ イオン交換反応と選択性

Na型陽イオン交換樹脂と水溶液中の Cs^+ イオンとの交換反応を式にすると



となる。両方向矢印は、右方向にも左方向にも反応が起きること、つまり可逆であることを示しているが、 Na^+ イオンと Cs^+ イオンのどちらが交換基（R-）にくっつき易いかで、(1)式の落ち着く方向が決まってくる。

「平衡定数」とか「分配係数」といったややこしい理論は抜きにして、1価の陽イオンについて、交換基とのくっつき易さを並べると以下のようなになるそうだ（日色、1980）。



(2) 式は、 Na^+ イオンより Cs^+ イオンの方が陽イオン交換樹脂にくっつき易いことを示している。つまり、 Cs^+ を含む水を、Na 型陽イオン交換樹脂のカラムに流すと、(1) 式の右の方への交換反応が起きて Cs^+ が樹脂に捕集されることになる。

K^+ イオンも Na 型陽イオン交換樹脂に捕集されるが、 Cs^+ イオンの方が捕集されやすい。

▶ イオン交換容量と反応速度

●交換容量

イオン交換樹脂がどれだけのイオン交換を起こすかのめやすが「交換容量」である。言い換えると、重さまたは体積当りの交換基の数である。本レポートでの水道水実験で使っている陽イオン交換樹脂（サンエイ化学 C100MB）の交換容量は、2.0 当量/L となっている。カラム充填樹脂量は約 500mL なので、その交換容量は1 価イオン1 モル分の交換基に相当する。

熊取のカラム通水実験で流している水道水中の、安定カリウムを含むカリウムイオン量を、図3の200Lについて計算してみる。

- ・図3の注から、熊取の水道水の K40 濃度を 100mBq/L と仮定する。
- ・200L のサンプリングで、水道水中の K40 全量を捕集したとして 20Bq となる。
- ・カリウム 1 g 中のカリウム 40 量は 31Bq なので、捕集したカリウム量は $20/31=0.65\text{g}$ 。
- ・0.65g のカリウムは、 $0.65/39.1=0.017\approx 0.02$ モルになる。

つまり、200L の水道水カラム処理でイオン交換された R- Na^+ 基は全体の 2%程度となり、「飽和」には至らない。 Cs^+ イオンは、 K^+ よりもっとくっつきやすく、安定 Cs 濃度は K 濃度より低いはずなので、飽和の問題はなさそうである。

●反応速度

交換容量が十分あっても、反応速度が遅ければ、カラム通水中にうまく捕集できずに抜けてしまうことになる。反応速度論を勉強して考えるほどのことではないので、熊取での予備実験結果から考えて見る。イオン交換の反応速度が捕集効率の重要なファクターになっていれば、流量を変えると4分画での捕集比率の分布が変化すると想定される。

図3のNa型陽イオン樹脂では、2L/min から5L/min で流量を変化させた。2L/min の場合に比べ、3~5L/min では、第3分画が若干増えているが、全体として大きな違いはないと言えるだろう。

図2の純水用混合樹脂の場合は、どの流量でも若干のテーリングが認められる。流量増加の効果というより、交換容量の飽和化が起きつつあるように思われる。熊取の実験では10LごとにTDS（溶存塩濃度）を測定したが、100L通水の終盤でTDSの上昇が認められた。純水型樹脂では、陽イオン型（H型）と陰イオン型（Cl型）の体積が1：2であること、それに水道水中の Na^+ と樹脂の H^+ の交換反応があることから飽和が早いと考えられる。

ちなみに、熊取の水道水中Na濃度は、町のホームページから辿ったデータでは約15mg/Lなので、100Lの通水で1.5gのNa量となる。この量は0.065モルであり、カラムに充填したH型陽イオン交換樹脂の交換容量0.33モルの5分の1程度である。

◇ 沢水のカラム通り抜け問題

資料5で述べたように、2021年10月にいわき市でサンプリングした、川前地区の沢水引き込み水では、イオン交換樹脂で捕集した量の約10倍がカラムを通り抜けたと思われる。

つまり、『沢水には、前処理ろ過のろ紙(1 μ m)を通り抜けて、さらにイオン交換樹脂にも捕まらなかったセシウム137成分』があったことを示している。『公共水道中のセシウムはすべてイオン形になっていてイオン交換樹脂で捕集可能』という前提でやってきたので、この“通り抜け現象”を説明しておく必要がある。

資料5の<参考>で述べたように、Sakaguchiら(2014)は阿武隈川水系の水を採取して粒度分布を測っている。彼らのデータでは、河川水に0.45 μ mのフィルターを通過する、いわゆる“溶存態”がかなり含まれている。そして、0.45 μ mのフィルターろ過後の水に、さらに限外ろ過(Ultrafiltration)を行っても、溶存態のほとんどが10kDa(分子量1万、0.05 μ m相当以下)のフィルターを通過したと述べている。

辰野ら(2016)は、リターと水を混合して得られた有機物溶液を0.45 μ mフィルターでろ過した後にCsCl試薬を添加振とうし、飯舘村のマサ土のカラムに通液すると大部分のセシウムがカラムを通り抜けたと述べている。一方、有機物を含まないCsCl溶液ではCsの大部分が土壤に捕集された。西村(2017)は、飯舘村林地の土壤中放射性セシウム量と炭素量との関係を調べ、セシウム量が炭素量に相関して増加していることを観察し、有機物の存在が放射性セシウムの土壤への吸着を阻害していると報告している。そして“溶存態”と呼ばれる0.45 μ mフィルターを通過した分画にも放射性セシウムを含む有機物コロイドが含まれていると指摘している。

以上を考えると、川前の沢水には有機物と結合したセシウム137が含まれていたため、イオン交換樹脂では捕集できなかったものと判断される。公共上水道については、不純物について慎重な水質管理がされており、有機物コロイドの混入はないものと考えてよいだろう。

◇ まとめ

- これまでの実験結果から判断すると、Na型陽イオン交換樹脂カラムによる水道水中セシウム137の捕集はうまく出来そうである。本方法の特徴は、水道蛇口からの圧力を使つての「簡便、迅速、安価」な捕集なので、しっかりしたマニュアルを作って各地の自治体や市民放射能測定所などでも試してもらえるようなものにしたいと思っている。
- いわき市の水道水中セシウム137は現在0.1~0.4mBq/L程度と思われる。確実に検出できるセシウム137量(30mBq以上)を捕集するには、300Lの通水(5L/分×60分)がよさそうである。
- 今後は、いわき市をはじめ、福島県内外で広く水道水サンプリングし、水道水の汚染状況を明らかにしたい。
- 余裕ができれば、水道局に協力して頂き、源水から浄水へ至る処理過程での放射能の移行を調べるのも興味深いと考えている。

「特定非営利活動法人いわき放射能市民測定室」からの受託研究

- ・テーマ：イオン交換樹脂を用いた水道水放射能モニタリング前処理法の開発と応用
- ・期間：2021年1月1日から12月31日
- ・研究経費：年間65万円（直接経費50万円、間接経費15万円）

<参考文献等>

- ・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「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」2015年9月
<https://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/PDF/AIST-GREEN-Cswater-TD201509.pdf>
- ・環境水等の放射性セシウムモニタリングコンソーシアム監修「環境水中の放射性セシウムの前処理手法・分析法（第2版）」2021年2月
https://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/MoniCons/files/techdata/03_cs-water_R3_0204_note_ver1.pdf
- ・保高徹生ほか「陸水中における微量溶存態放射性セシウムの濃縮法の比較」分析化学、66巻、2017
https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/66/4/66_299/article-char/ja/
- ・加藤一生「東京都で2013年4月以降に採取した飲料水中の放射性セシウム濃度の測定」県立広島大学生命環境学術誌、8巻、2016
<http://harp.lib.hiroshima-u.ac.jp/pu-hiroshima/metadata/12383>
- ・Sakaguchi A et al. “Size distribution studies of ¹³⁷Cs in river water in the Abukuma Riverine system following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident” Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 139, 2015
- ・日色和夫「イオン交換法」環境技法、9巻、1980
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jriet1972/9/8/9_8_637/pdf
- ・神崎愷、鈴木憲子「イオン交換反応の選択性はどのようにして決まるか」イオン交換学会誌、12巻、2001
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie1990/12/2-3/12_2-3_57/pdf-char/ja
- ・西村拓「土壌中のCsの移動：速い現象 遅い現象」土壌の物理性、135巻、2017
<https://js-soilphysics.com/downloads/pdf/135025.pdf>
- ・辰野宇大ほか「溶存有機物がセシウムの移動に与える影響」土壌物理学会第59回シンポジウム要旨集、2017
https://js-soilphysics.com/data/symposiums_posters/poster_59_20133036.pdf
- ・高橋嘉夫「土壌・河川・海洋系でのセシウムの挙動解析」第12回放射能の農畜水産物等への影響についての研究報告会資料、2016
<https://www.a.u-tokyo.ac.jp/rpjt/event/20160326slide3.pdf>
- ・大阪広域水道企業団「令和2年度水質検査結果」
<https://www.wsa-osaka.jp/material/files/group/32/R2kensakeka.pdf>

いわきの水道水を通した ZeroWater 浄水器フィルター測定

いわき市水道水のセシウム 137 を簡便に測定したいということで、セシウムをうまく捕集できそうな浄水器を探していた。多重フィルター方式で最後に逆浸透膜を備えた米国製 ZeroWater とやらは、『セシウム除去率 100%』 <http://labs.naturalnews.com/Water-Filter-Test-Results.html> というふれ込みだったので、アマゾンで取り寄せて、いわき市のたらちねで水道水 50L を通水してもらった後、こちらのゲルマで測って見た。

まず、フィルターカートリッジをそのままマリネリに突っ込んで1週間測定したところ、セシウムピークはあるかないか分からない程度だった (図 1)。カートリッジをばらしてフィルター (主にイオン交換樹脂) をマリネリ容器に入れて測ると5日の測定で、キレイにセシウムピークが出てきた (図 2)。この5月に5日間測定した BG スペクトルを図 3 に示しておく。

図 2 のスペクトルから、50L の捕集効率を 100% として、水道水のセシウム 137 濃度を求めると、 $0.8 \pm 0.2 \text{ mBq/L}$ となった。図 1 でピークがキレイに出なかったのは、セシウムのトラップされた場所がカートリッジの上の方だったため、測定効率が悪かったためであろう。

とりあえず

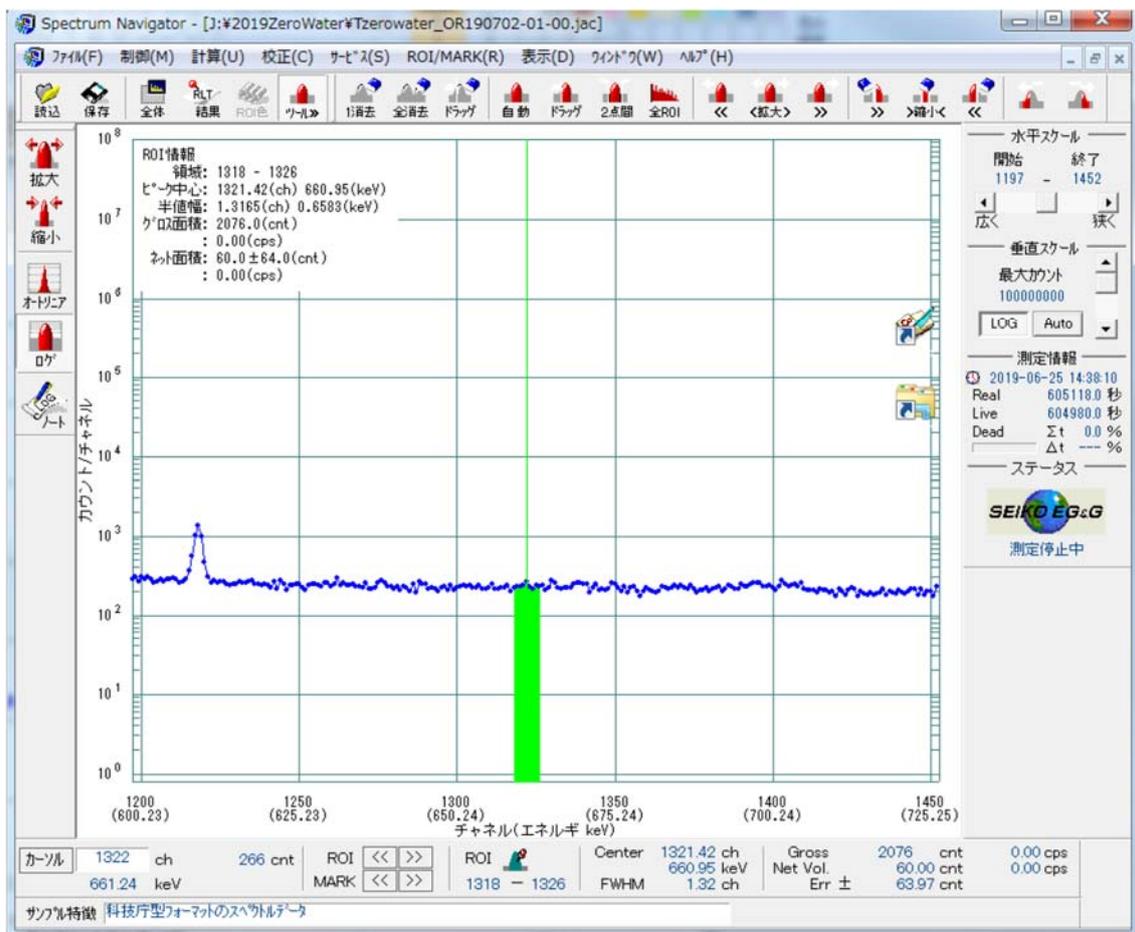


図 1. カートリッジままの7日間 (6/25~7/2) 測定 (写真1)

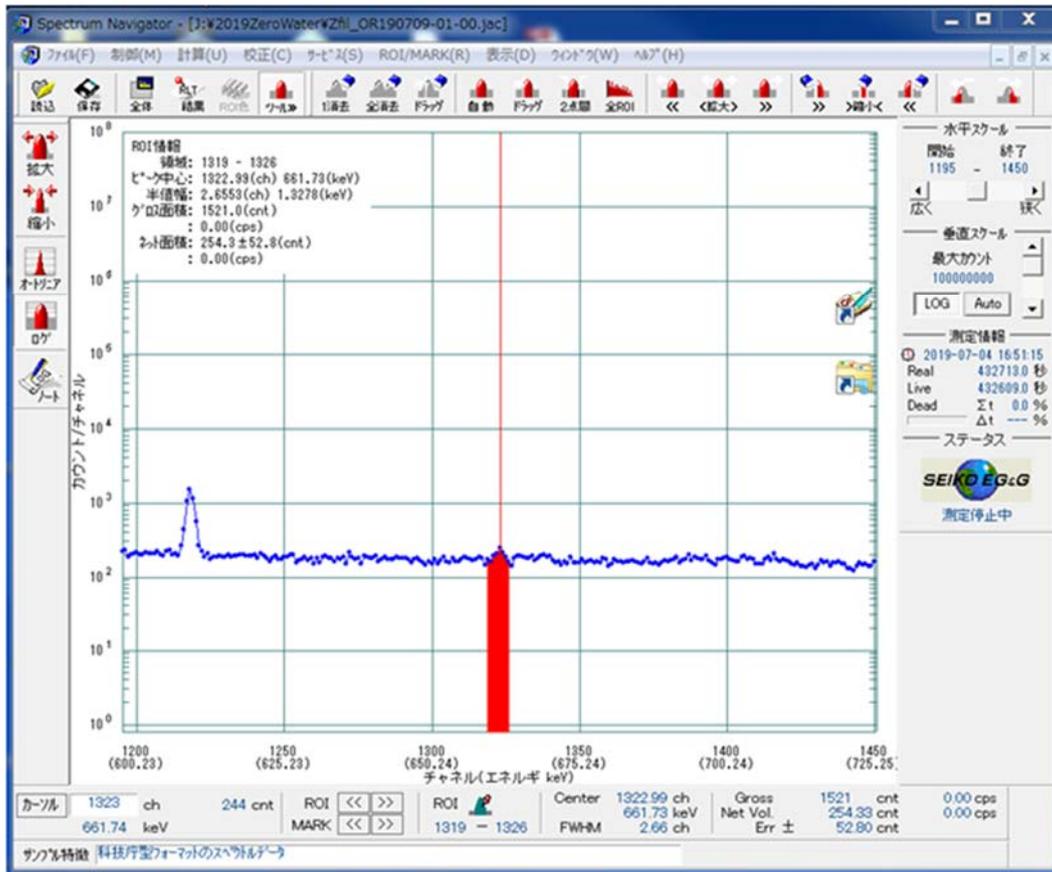


図2. カートリッジをばらした中身の5日間(7/4~7/9)マリネリ測定(写真2、3)。

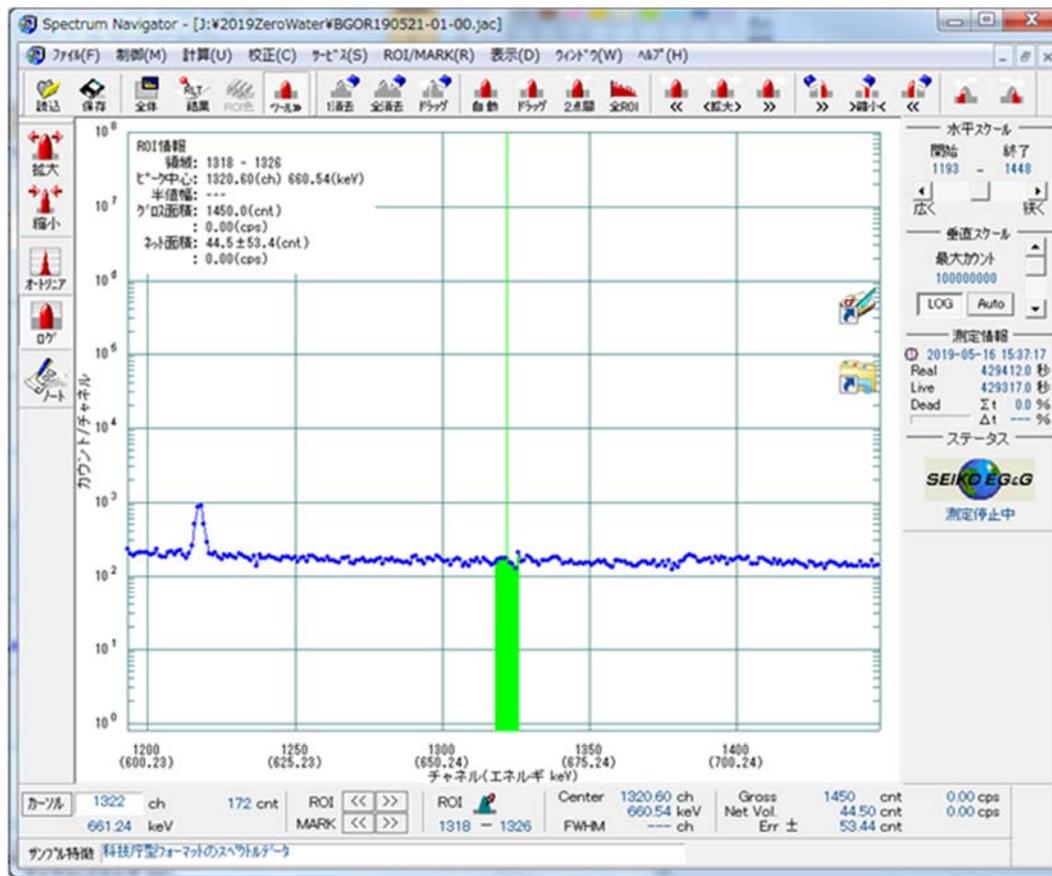


図3. バックグラウンド5日間(5/16~5/21)測定。



写真1 マリネリに突っ込んだカートリッジ



写真2 カートリッジのはらわた



写真3. マリネリに入れたフィルター (600mL).
膜フィルターは潜って見えない.



- ① 漉し採り
- ② 泡採り (?)
- ③ 活性炭+α
- ④ イオン交換樹脂
- ⑤ (逆浸透?) 膜フィルター

<https://www.zerowater.com/>

資料2

2019年9月3日

米国製浄水器 ZeroWater を用いた水道水中セシウム 137 の捕集実験（その2）

今中哲二

京都大学複合原子力科学研究所

先に、イオン交換樹脂をろ過材とする米国製家庭用浄水器 ZeroWater（以下 ZW）を用いて、「いわき市の水道水中セシウム 137 を捕集して測定できそうだ」という結果が得られた（19/7/10 付メモ）。今回、広島県立大学の加藤さんに水道水中セシウム 137 の比較測定をお願いするとともに、ZW ろ過材についても少し細かい測定を行った。結果をまとめておく。

1. 水道水サンプル

いわき市の市民放射能測定室たらちねラボにおいて、7月24日から25日にかけて、ZW による水道水 60L のろ過作業と、加藤さん送付用の水道水 60L の採水作業をしてもらった。

手順としては、ZW によるろ過は 10 回（1 回当たり 1.5L）を 1 シリーズとして 4 回実施した。20L ポリタンクへの採水は、ZW 濾過シリーズの合間に 3 回採水した。ZW による 40 回の濾過の前後に、ZW 付属の溶存濃度計にて測定をしてもらった。濾過前の濃度は 49~52ppm でろ過後はすべて 0ppm であった。また、20L ポリタンクに採水した水道水では、50、51、49ppm だった。

2. ZW フィルターの解体と測定

7月末に受けとった ZW フィルターを 8月5日に解体。上部から目分量で順に4つに分けながらシャーレに取り出した（写真1）。風乾させながら、8月8日から順に U8 容器にて測定開始し、最後はまとめて 1L マリネリ容器に入れて測定した。



写真1. 左：カートリッジの蓋を取ったところ。右：上部から4分割したイオン交換樹脂。左から ZF2-1、ZF2-2、ZF2-3、ZF2-4。最上部の ZF2-1 にはチャコールが混じっている。

表1. ZF2 カートリッジフィルターの Ge 測定

番号	測定容器	試料高さ mm	測定重量 g	Ge	測定開始日	測定時間 hr
ZF2-1	U8	55	75.0	CANBERRA	8/8	62.2
ZF2-2	U8	55	74.6	CANBERRA	8/11	81.2
ZF2-3	U8	50	76.8	CANBERRA	8/17	93.8
ZF2-4	U8	55	72.0*	CANBERRA	8/22	97.1
ZF2-Total	M1000	400mL	305	ORTEC	8/26	112.2

*:ZF2-4 の総量は 83g.

3. 測定結果

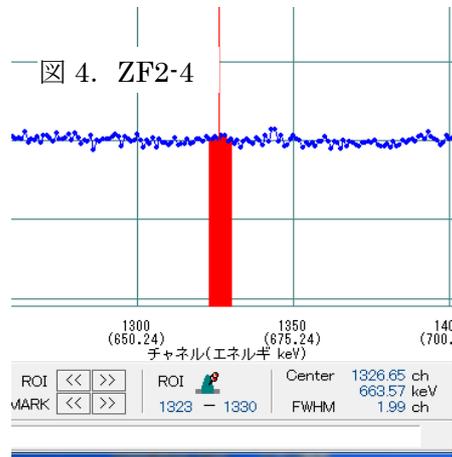
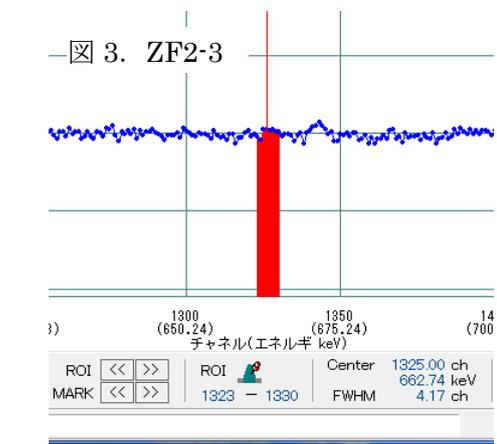
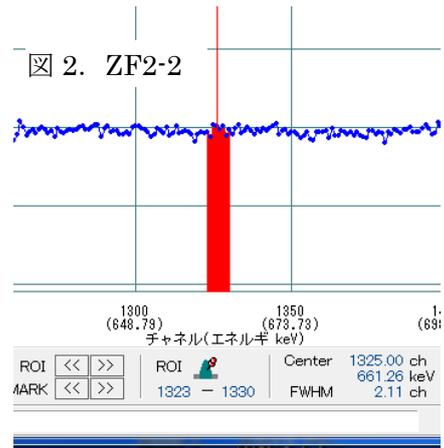
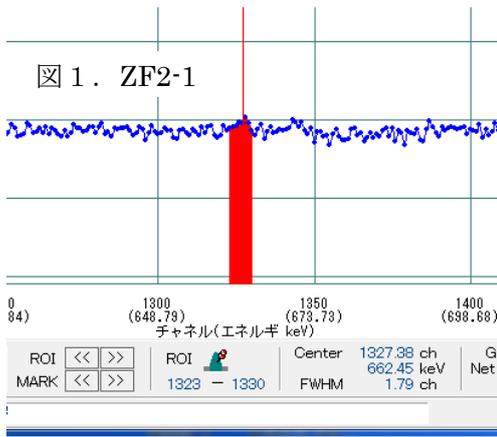
測定結果を表2に示す。セシウム 137 以外にも、カリウム 40、ビスマス 214（半減期 19.9 分）などのウラン系列、アクチニウム 228（6.15 時間）などのトリウム系列の核種も検出された。7 月 4 日に測定した、前回のカートリッジ測定の結果も合わせて表に示してある。

図 1～図 5 には、ガンマ線スペクトルのセシウム 137 ピークの様子を示した。

表 2. ZeroWater カートリッジ・イオン交換樹脂のガンマ線測定結果

サンプル No	通水量 L	放射能濃度 mBq/L ± 1σ			
		Cs137	K40	Bi214	Ac228
ZF2-1	60	0.6 ± 0.3	62 ± 4	9.8 ± 0.8	4.8 ± 0.8
ZF2-2	60	ND (<0.3) *	15 ± 3	1.8 ± 0.5	2.7 ± 1.0
ZF2-3	60	ND	6 ± 3	ND	ND
ZF2-4	60	ND	ND	ND	ND
<hr/>					
ZF2-Total	60	0.7 ± 0.2	78 ± 3	16 ± 0.8	7.3 ± 0.5
<hr/>					
ZF1-Total	50	0.8 ± 0.2	66 ± 4	9.1 ± 0.8	6.3 ± 0.8

* ; ZF2-2 Cs137 の ND (<0.3) は 2σ(BG)値.



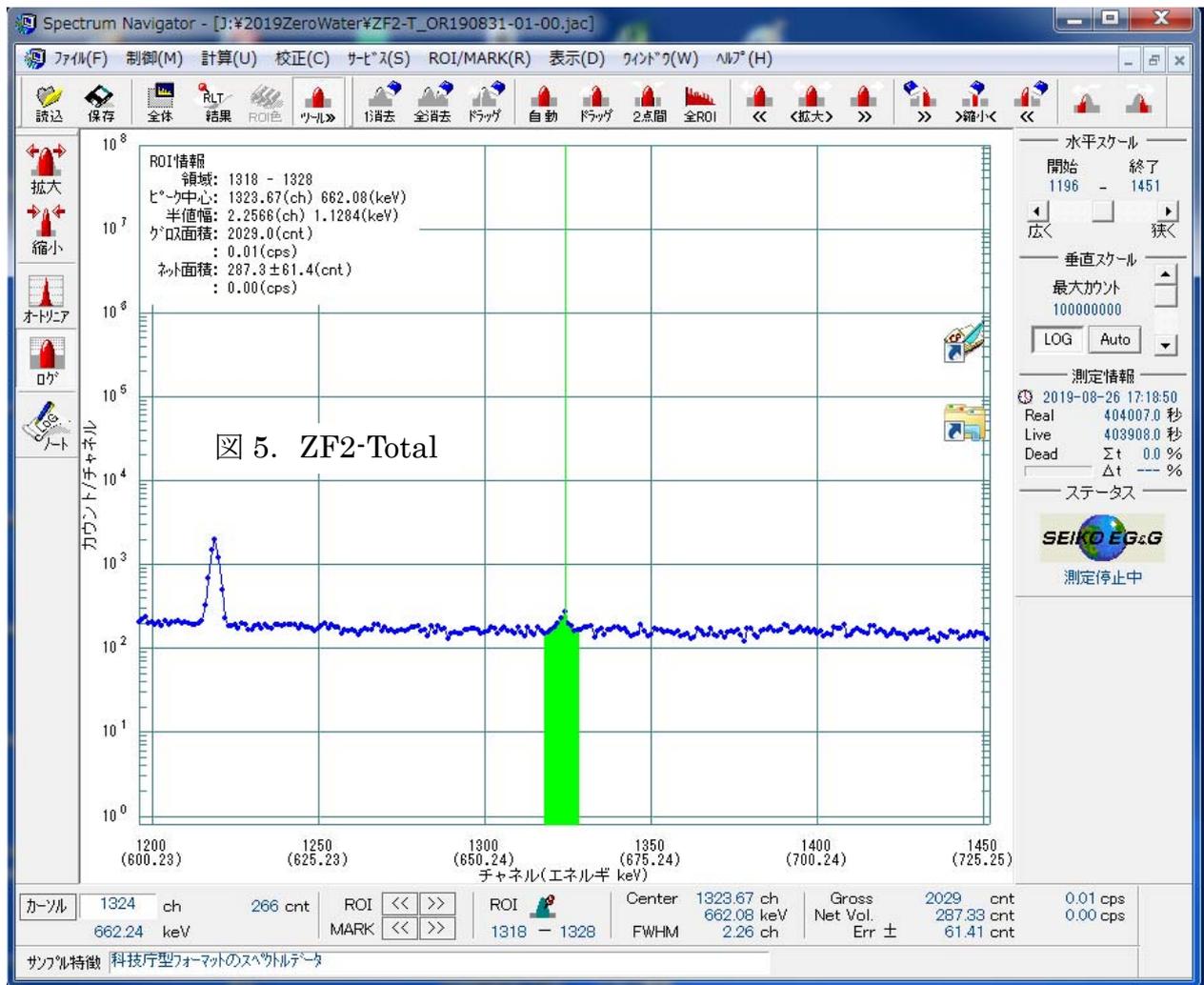


図 5. ZF2-Total

4. まとめ

<今回の測定から>

- ZeroWater カートリッジにより、水道水中のセシウム 137 がうまく捕集できることは間違いない。
- セシウム 137 を捕集しているろ過材はイオン交換樹脂で、(従来の知見から考えて) チャコールの寄与は少ないであろう。
- 4分割のデータから、イオン交換性のセシウムについては、(60L の処理量であれば) ほぼ全量が捕集されると考えて良い。
- イオン交換樹脂に捕集されないセシウム 137 成分があるかどうかについては、加藤さんの測定 (60L を濃縮してからリンモリブデン酸アンモニウム沈殿法で処理) との比較で判断。
- いわき市の現在の下水道中のセシウム 137 濃度は 0.7mBq/L 程度であろう。

<今後の課題>

- 今回用いた ZeroWater ピッチャー (1.5L) を満水にするのに約 10 分かかる。40 回行うとすると 400 分 (6 時間 40 分) で結構な作業である。0.1L/min の流量で連続的に濾過できるシステムを考案すれば作業が楽になる。
- イオン交換樹脂やカラムについて勉強し、詳しい方の知恵を借りれば、より簡便で効率的な捕集システムになるだろう。

以上

資料3

2019年12月24日

いわき市水道水中のセシウム 137 の比較測定結果 イオン交換樹脂捕集法とリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) 共沈法

今中哲二

京都大学複合原子力科学研究所

いわき市の放射能測定 NGO「たらちね」さんから『いわき市の農水産物放射能汚染の現状調査と内部被曝量評価に関する研究』というタイトルの受託研究を受けて“非常勤研究員”にしてもらっていることに関連で、いわき市の水道水中セシウム 137 レベルを押さえておきたいと思っていた。文献値などによると 1mBq/L 程度なので、手持ちの Ge 半導体で測定するとなると、何らかの方法で捕集 or 濃縮の必要がある。

いろいろ調べているうちに『セシウム 100%除去』と宣伝している米国製家庭用浄水器 ZeroWater (以下 ZW) というのが出てきたので、試してみたら「使えそうだ」という結果が得られた (19/7/10 付メモ)。そこで、ZW を用いて少し細かい測定を行うとともに、古い知り合いで、東京の河川水や水道水をリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) 共沈法で測定している県立広島大学の加藤さんに比較測定をお願いした。今中の測定は 19/9/3 付のメモにまとめてある。その後、加藤さんからも結果を受けとったので比較しておく。

1. 水道水サンプル

いわき市のたらちねラボにおいて、7月末に、ZW による水道水 60L のろ過作業を行ってもらうと同時に、水道水 62L を採水して加藤さんに送ってもらった。

2. 測定結果

◇ 今中の測定果： 19/9/3 付メモに示したように、 0.7 ± 0.2 mBq/L だった。

◇ 加藤さんの測定

分析方法の詳細は加藤論文参照：

<http://harp.lib.hiroshima-u.ac.jp/pu-hiroshima/file/12383/20160628101020/seikan0869.pdf>

<以下は、加藤さんの手順と結果>

1. 62L の水道水を、24kg、24kg、13kg の 3 つに分けて、まずヒーターにより、複数の 2 L ビーカーを用いて加熱減容。減容した液に硝酸を加え、ひと晩静置してからろ過。硝酸に溶けない沈殿物を回収 (サンプル A)。
2. セシウム担体を加えないまま、上記の濾液に AMP を加えて沈殿を回収 (サンプル B 3 つ)。
3. 上記の濾液に、セシウム担体を加え、再び AMP の沈殿を作成して回収 (サンプル C)。

結果：

ーサンプル A とサンプル C の測定からはセシウム 137 のピークは出なかった。

ーサンプル B については、3 つに分けた水道水のセシウム 137 濃度は、 0.7 ± 0.2 、 0.5 ± 0.2 、 0.8 ± 0.3 mBq/kg で、全体平均は 0.68 ± 0.12 mBq/kg となった。

今中と加藤さんの測定結果はよく一致しており、ZW 浄水器 (イオン交換樹脂) は、放射性セシウムをうまく捕集し、水道水のモニタリングに使えそう。

以上

資料4

2020年10月30日

水道水中放射性セシウム捕集のたらちねでの予備実験まとめ（暫定）

今中哲二

京都大学複合原子力科学研究所

カリウム 40 を模擬核種にみだてて、イオン交換樹脂カラムに水道水を通してセシウム 137 を捕集するための予備実験を熊取の水道水を用いて行っていたが、10月1日に、いわき市のたらちねさんの協力を得て、カネマンビル駐車場の散水栓を使わせてもらってセシウムを捕まえる予備実験を行った。

熊取に戻って、イオン交換樹脂を4分画して測定したが、最下層からセシウム 137 が検出されたり、されなかったりで、ちょっととまどっているが結果をまとめておく。

◇ 現場写真



午前 10 時半から、フロートメータで流量を調節しながら、毎分 2 リットルで通水を開始。ポリバケツに 10 リットル貯まったところで、バケツを変えて、溜まった水の TDS（溶解固形量）を測定。途中、ホースの水漏れで若干中断しながら 11 時半に終了。

◇ セシウム 137 とカリウム 40 の測定結果

たらちねの化学ラボを借りて、カラム中の樹脂を上から 4 分画し、U8 容器に封入し、熊取に持ち帰って、今中が普段使っている Ortec 社製ゲルマで、セシウム 137 とカリウム 40 を測定した。

表 1. 4 分画の捕集量から求めた水道水中濃度.

分画 No	測定 No	U8 試料高さ Mm	測定開始日	測定時間、分	水道水換算濃度 / mBq/L		備考
					セシウム 137	カリウム 40	
1 st	Exp-7A	60	10月3日	3085	0.32 ± 0.16	24 ± 5	
	Exp-7AR	60	10月24日	5634	0.25 ± 0.11	24 ± 5	再測定
2 nd	Exp-7B	60	10月5日	2777	0.0 ± 0.2	12 ± 5	
3 rd	Exp-7C	60	10月7日	2966	0.0 ± 0.2	1 ± 5	
	Exp-7D	60	10月10日	3037	0.30 ± 0.12	0.6 ± 5	
	Exp-7D-1	30	10月12日	2814	0.11 ± 0.11	0.9 ± 4	2分割
4 th	Exp-7D-2	30	10月14日	2953	0.02 ± 0.12	3 ± 4	2分割
	Exp-7DR	60	10月19日	4303	0.07 ± 0.14	0.4 ± 5	再測定

注：測定値が 2σ を越えたものを黄色蛍光で示した。

Exp-7D で『セシウム 137 検出』となったので、サンプル取り違い、コンタミの可能性、ホントにあるとしたら非イオン交換性懸濁物など、と考えて再測定したところ、『偽ピークの可能性』が大きくなって

いる。以下に、全測定スペクトルのセシウムピーク領域スペクトルを図1に示しておく。

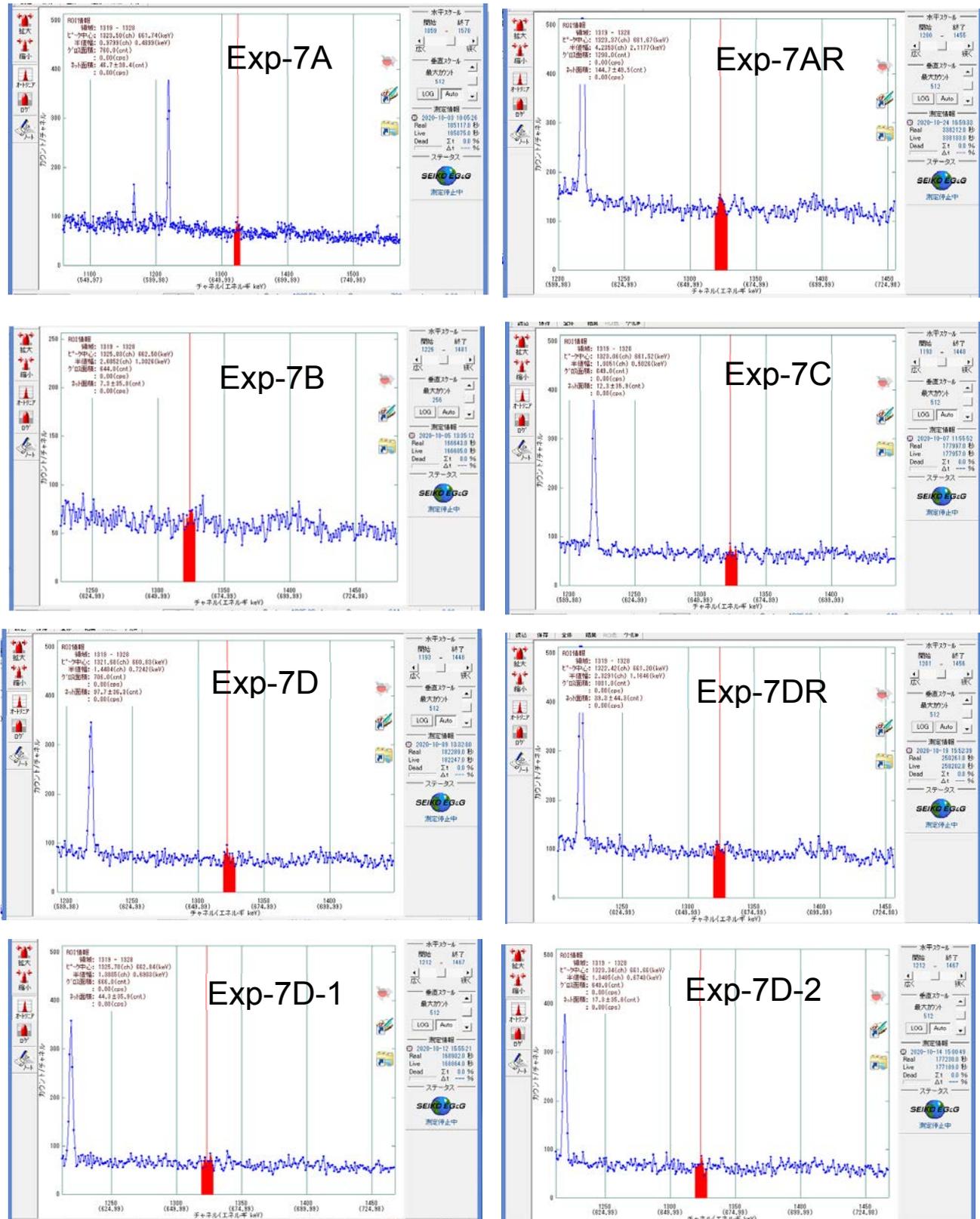


図1. 各スペクトルのセシウム 137 ピーク領域 (表示範囲は若干ずれているが同じ ROI)

ちょっと見では判断しがたいが、Exp-7D はピークチャンネルも (1keV ほど) 小さめだった。いずれにしても、通水量を増やした再実験が必要だろう。

ちなみに、熊取のときと違って、TDS 値 4 ppm で安定していた (2ppm と 3ppm が 1 回)。水道水そのまは 60ppm だった。

資料5

2021年11月5日 いまなか

いわき市志田名の沢水中の放射性セシウムについて

福島原発事故にともなう水道水のセシウム汚染の現状を把握するため、いわき市の市民放射能測定室たらちねと一緒に、イオン交換樹脂カラムに通水してセシウムを捕集する実証実験を行っている。10月11日～15日にかけていわき市で、水道水3カ所（各200L）と沢水引き込み1カ所（40L）のサンプリングを実施し、現在、イオン交換樹脂を4分画して測定中である（計16サンプル）。水道水については、所期の結果が得られそうだ。しかし、沢水については、たらちねラボで行われたリンモリブデン酸アンモニウム共沈法での測定結果との比較から、イオン交換樹脂で捕集できない成分が示唆されている。以下、中間まとめである。

◇ 沢水サンプリング

- 日時：10月13日（水）午前 天気雨模様
- 参加者：今中、たらちね（木村、大森、鈴木）
- 場所：いわき市川前町下桶売り志田名のH邸
- サンプル：飲料として裏山の沢から引いている水40Lを2つ（イオン交換用とリンモリ用）

◇ 処理

- イオン交換処理：たらちねラボで吸引ろ過（ろ紙5C）後、40Lをタンクからサイホン落下でイオン交換樹脂カラムに通水。カラムを分解して4分画（上から、15A、15B、15C、15D）しU8容器に封入。
- リンモリ処理：後日、たらちねスタッフにより、吸引ろ過後、リンモリ処理が行われ沈殿を測定。

◇ 測定結果（暫定）

通水量で換算したセシウム137濃度。単位：mBq/L

	ろ過フィルター	捕集分		合計
イオン交換	34.9 ± 0.2	樹脂捕集 (15A) 1.4 ± 0.4	樹脂通過分 ?	36.3 + ?
リンモリ	(34.9 ± 0.2)	リンモリ沈殿 14 ± 0.9	—	48.9

● コメント

イオン交換樹脂15Aとリンモリ沈殿の違いは、(15B、C、Dの測定結果も必要だが) 沢水には、5Cろ紙でトラップされず、イオン交換樹脂にも捕集されない形態のセシウム137が含まれていたことを示唆している。5Cろ紙の保持粒子径は1μmとされているので、それ以下の懸濁粒子があったと考えるのが妥当だろう。(本格運用するには確認する必要がある。)

この問題が、浄水場経由の水道水にもあてはまるような気はしないが、それなりにチェックしておく必要がある。

とりあえず

<参考>

河川水や湖水に含まれている放射性セシウム懸濁態の粒度分布

河川水や湖水のセシウム汚染を調べた報告はかなりあるが、存在形態については、ほとんどの文献で、『懸濁態』と『溶存態』に2分されているだけのようだ。つまり、穴形 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで捕集されるのが『懸濁態』で、濾液に移行するのが『溶存態』とするのが業界の常識のようだ。

今のところ、福島の水汚染で粒径について細かい議論をみつけたのは、筑波大の坂口さんらの論文のみ。

Aya Sakaguchi et al, "Size distribution studies of ^{137}Cs in river water in the Abukuma Riverine system following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident"

Journal of Environmental Radioactivity, 139 (2015)379-389

図1に阿武隈川水系のサンプリング位置、図2に2012年8月に6カ所でサンプリングしたときのセシウム ^{137}Cs の粒度分布。

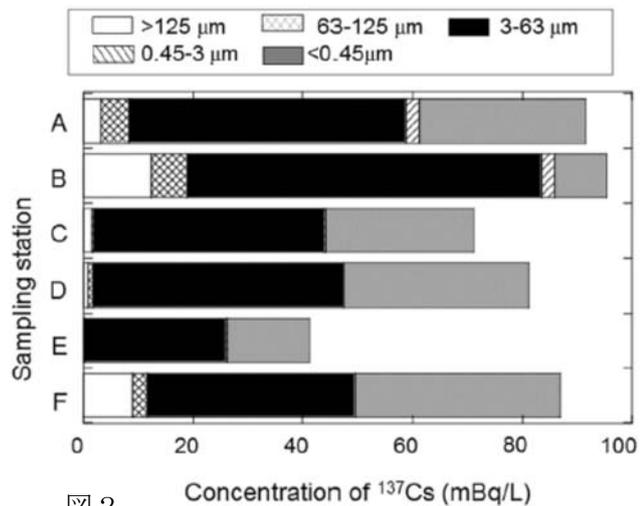
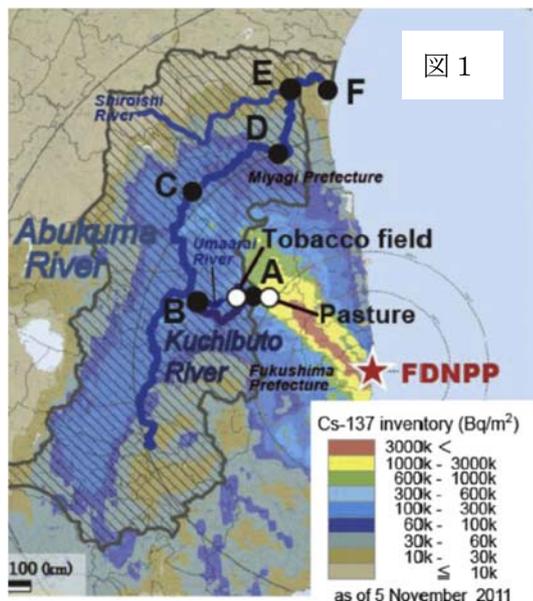


図2を見ると、 $0.45\sim 3\mu\text{m}$ の分画はいずれも小さいが、 0.45 以下は数10%。論文では、 $0.45\mu\text{m}$ 以下をもっと細かく調べて、大部分が分子量10万より小さい粒子だったと述べている。

イオン交換樹脂を用いたいわき市水道水中セシウムの捕集実験結果

コロナの勢いが一段落した、2021年10月11日から14日にかけて「たらちね」を訪問し、スタッフのみなさん（木村さん、田中さん、大森さん、鈴木さん）に協力してもらって、いわき市の4カ所（上水道3カ所、沢水引き込み1カ所）で『イオン交換樹脂カラムを用いたセシウム捕集実験（No14～No17）』を行った。何とかセシウム137を検出できたので、簡単ながら結果をまとめておく。

◇ 樹脂カラム通水サンプリング

- No14. 10月12日午前：いわき市平・N邸の散水栓（たぶん上野原浄水場）から4L/分の流量で200L通水
- No15. 10月13日午前：いわき市川前・H邸裏山からの沢水引き込み栓から40Lをポリタンクに取水し、たらちねラボに持ち返ってサイホン方式で通水。
- No16. 10月14日午前：いわき市遠野・F邸の散水栓（遠野簡易水道）から4L/分の流量で200L通水
- No17. 10月14日午後：いわき市小名浜・たらちねラボの蛇口（山玉浄水場）から4L/分の流量で200L通水

通水した樹脂カラムは、その日のうちにたらちねラボにて樹脂（約400mL）を掻き出し、上から4分画（A～D）に分けてU8容器に封入し、測定試料とした。

◇ ガンマ線測定と結果

熊取に持ち帰ったU8容器を、京大複合研廃棄物処理棟のORTECゲルマで測定し、一部はたらちねラボのゲルマでも重複測定してもらった。

表1. 測定開始日と測定時間、hr

分画	No14：平		No15：川前		No16：遠野		No17：小名浜	
	測定開始	測定時間	測定開始	測定時間	測定開始	測定時間	測定開始	測定時間
A	10/16	47.4	10/18	44.0	10/22	118.0	11/2	49.6
B	10/29	94.5	11/4	48.1	10/27	49.1	11/6	95.8
C	11/10	47.7	11/12	71.8	11/15	45.5	11/17	50.1
D	11/19	48.3	11/21	71.7	11/24	25.0	11/25	40.4

表2. 放射能測定結果. ()内はたらちね測定値

分画	セシウム137濃度, mBq/L				カリウム40濃度, mBq/L			
	No14	No15	No16	No17	No14	No15	No16	No17
A	0.26±0.09 (0.25±0.07)	1.4±0.4 (1.5±0.55)	0.082±0.057	0.17±0.07 (0.27±0.09)	20.9±2.6 (38±2)	ND (27±9)	30.5±2.9	27.6±2.6 (41±5)
B	0.13±0.06	ND	ND	ND (ND)	13.7±2.8	ND	13.0±2.9	12.7±2.5 (26.7±2.5)
C	ND	ND	ND	ND	6.0±3.0	ND	ND	3.1±2.8 (ND)
D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
合計	0.39±0.11	1.4±0.4	0.082±0.057	0.17±0.07	40.6±4.9	ND	43.5±4.1	43.4±4.6

◇ コメント

- 上水道水 3カ所のセシウム 137 濃度は、0.39 (平)、0.17 (小名浜)、0.08 (遠野) (単位 : mBq/L) だった。これまでの測定から 0.5mBq/L 程度だろうと予測していたが、思っていたより低めだった。遠野の値は、200L のサンプリングで当方のゲルマの測定下限値に近い。
- No15 の沢水引き込み水は別として、上水道水については、カラム下部の分画は ND なので、水道水中セシウム 137 の全量を捕集できたと判断していいだろう。
- 川前の沢水については、たらちねラボの「リンモリ共沈法」処理によるセシウム 137 濃度が 14mBq/L と、『樹脂カラム捕集法』に比べ約 10 倍だった。21/11/5 日付け「いわき市志田名の沢水中の放射性セシウムについて」で述べたように、沢水のセシウムは“懸濁態”が主でイオン交換樹脂に捕集されず、通り抜けてしまった割合が多いと思われる。また、熊取の測定でカリウム 40 が検出できなかったのも、水道水との違いとして特徴的である。
- 熊取とたらちねの測定結果を比較すると、セシウム 137 はまずまずの一致だが、カリウム 40 はたらちねの値が大きい。たぶん、カリウム 40 のガンマ線 (1460keV) ピーク効率の校正か BG ピークの扱いについて解決されるべき問題がありそう。
- 図 1 は、樹脂カラム 4 分画に捕集されたカリウム 40 の分布をグラフにしたものである (No15 は除いた)。上から 3 分画でほぼ全量が捕集されている。「ものの教科書」によると、カリウムイオンよりセシウムイオンの方が陽イオン交換樹脂には選択的に吸着されるようだ。今回の捕集実験は「4 L/分の流量 50 分で 200L」だったが、セシウム 137 濃度が測定下限値に近いサンプルがあったことを考えると、次回は「5 L/分の流量 60 分で 300L」を試みようと思っている。

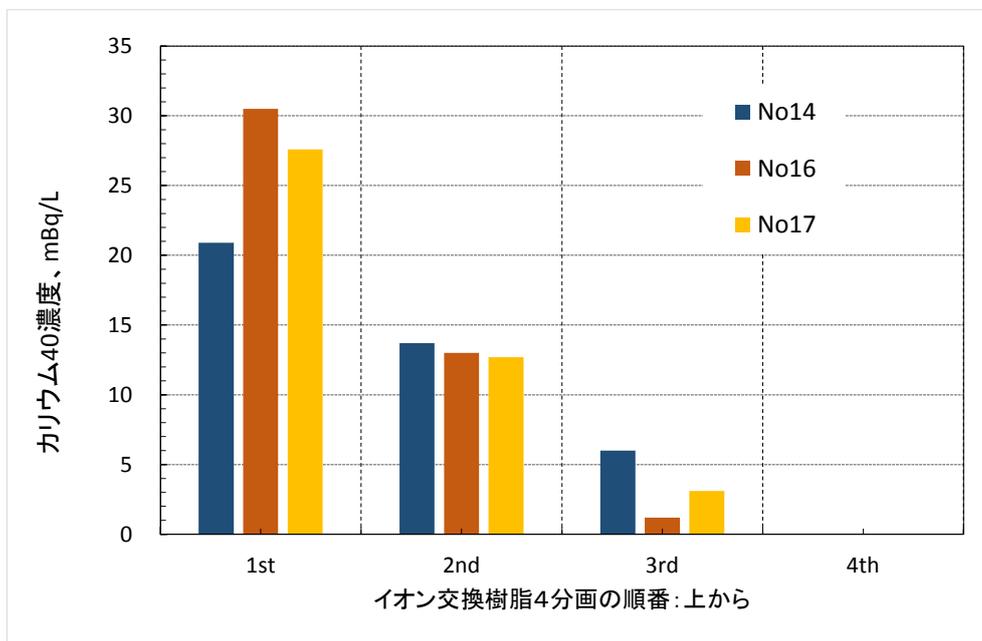


図 1. 樹脂カラム 4 分画ごとに捕集されたカリウム 40. No15 は除いた.

- 水サンプリングの場所をいわき市浄水場マップに重ねた図を次ページに示しておく。

以上

いわきの水道水はここでつくられています

- 平浄水場 (夏井川の水)
- 上野原浄水場・平浄水場 (好間川・夏井川の水)
- 上野原浄水場 (好間川の水)
- 泉浄水場 (鮫川の水)
- 山玉浄水場・法田第2ポンプ場・泉浄水場 (四時川・地下水・鮫川の水)
- 山玉浄水場・法田第2ポンプ場 (四時川の水・地下水)
- 山玉浄水場 (四時川の水)
- 法田第1ポンプ場 (地下水)
- 法田第2ポンプ場 (地下水)
- 川前簡易水道 (川前浄水場) (五林川の水)
- 遠野簡易水道 (上遠野・入遠野・鷹ノ巣浄水場) (鮫川・入遠野川・上遠野川の水)
- 田人簡易水道 (旅人浄水場) (地下水)



いわき市水道局
<http://www.city.iwaki.lg.jp/suido.html>

水道水中放射性セシウム137のイオン交換樹脂による捕集の予備実験（未完）

今中哲二

京都大学複合原子力科学研究所

福島原発事故にともなう水道水中のセシウム 137 汚染は現在、福島県周辺では 1mBq/L 程度で推移していると思われる。今中が使っているゲルマ測定システムの検出限界は、2～3日測定でセシウム 137 の量にして 20～mBq 程度なので、水道水 100L からセシウムを回収できれば、確実に測定できると思われる。そこで、イオン交換樹脂カラムに水道水を通してセシウム 137 を捕集するための予備実験として、カリウム 40 を模擬核種にみたくて、京大複合研・廃棄物処理棟の水道水を用いた捕集実験を行ってみた。とりあえずの結果をまとめておく。

◇ 捕集装置の写真と仕組み



水道蛇口から直接、イオン交換樹脂カラム（円柱部：内径 54mm 長さ 220m）に上から通水し、フローメータで流量を調節しながら、ポリバケツで 10 リットルずつ受ける。10 リットルになったら隣のポリバケツにホースを移し、時間を記録し溜まった水の TDS（溶解固形量）を測定。

100L 通水後、カラム内の樹脂を上から 4 分画（約 100mL）に採取し、U8 容器に封入し、ゲルマにて K40 を測定した。表 1 に、通水流量を変えた捕集した予備実験結果をまとめた。イオン交換樹脂は、ネット通販で購入した、サンエイ化学の純水用イオン交換樹脂で、陽イオン用樹脂と陰イオン樹脂の混合樹脂。

表 1 4 分画の捕集割合.

通水流量	4 分画に捕集された K40 濃度、mBq/L				Total、 mBq/L
	1st	2nd	3rd	4th	
1 L/min	38 ± 10 (48 %)	32 ± 10 (40 %)	6 ± 10 (8 %)	4 ± 10 (5 %)	80 ± 20 100 %
2 L/min	31 ± 10 (41 %)	24 ± 10 (31 %)	17 ± 10 (22 %)	5 ± 10 (6 %)	76 ± 10 100 %
3 L/min	39 ± 10 (48 %)	22 ± 10 (27 %)	15 ± 10 (19 %)	5 ± 10 (6 %)	81 ± 19 100 %
4 L/min	46 ± 10 (47 %)	28 ± 10 (29 %)	17 ± 10 (17 %)	7 ± 10 (7 %)	99 ± 20 100 %

図1は、表1の各分画での捕集割合をプロットしたもの。図2には、積算通水量にともなう出口側のTDS値変化を示した。

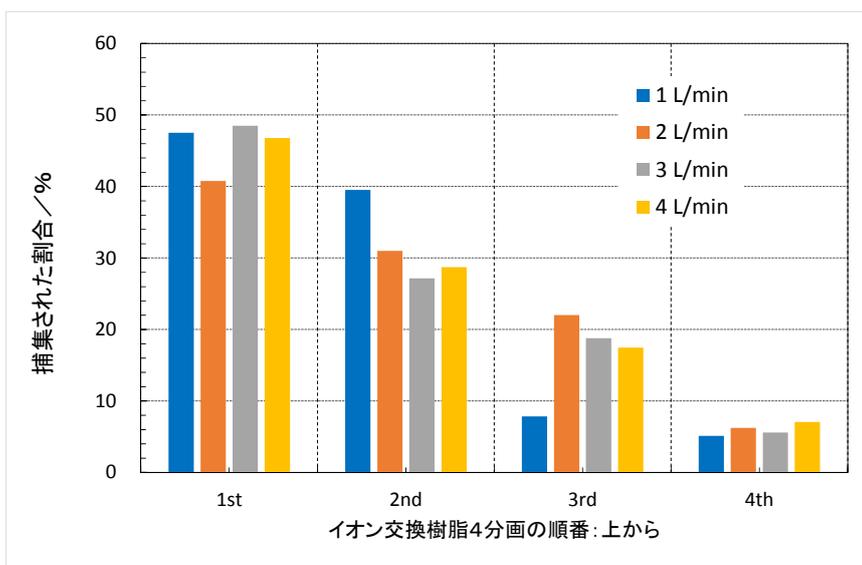


図1.各分画でのカリウム 40 の捕集割合

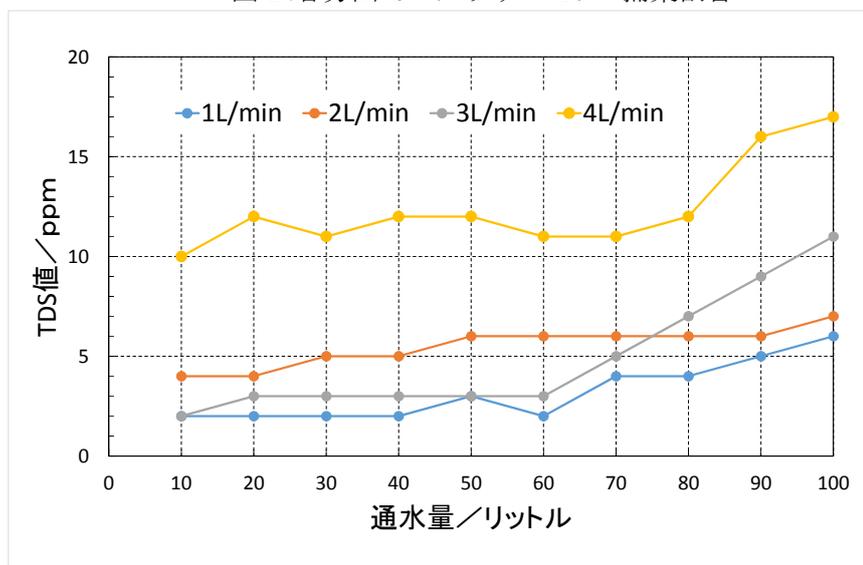


図2. 積算通水量にともなう TDS 値の変化

蛇口水の TDS 値は、1L/min～4L/min 実験で、それぞれ 105、99、121、120ppm.

◇ コメント

- ・ 図1から、実験範囲の流量では、捕集パターンは基本的に似通っている（1 L/min で若干テーリングが小さいかも）。
 - ・ 図2から、70Lを越えるあたりから、ppm が上がっている（テーリングと関係ありそう）。
 - ・ テーリングしてカラムを通過している量は、せいぜい5%程度と思われるが、確認が必要。
 - ・ カラムを2段式にすると、全量を捕集できると予測される。
 - ・ 混合樹脂を陽イオンのみにしたほうが捕集率はよくなるだろう。（TDS がどうなるか？）
 - ・ 文献によると、カリウム 40 よりセシウム 137の方が優先的に用イオン交換樹脂に吸着する。
 - ・ 今日の午後からいわき市小名浜のたらちねへ出かけて、明日 2 L/min での捕集実験を行う。
- 『イオン交換樹脂によるセシウム捕集方法』の開発は、トライ&エラーを繰り返しながら、たぶんうまくゆくことと思っている。

とりあえず