

年間特集「粒」：アナリティカルレポート

## 福島第一原子力発電所事故により1号機から放出された 放射性エアロゾルの物理・化学的性状の解明

小野崎晴佳<sup>1</sup>, 阿部 善也<sup>\*1</sup>, 中 井 泉<sup>1</sup>, 足立 光司<sup>2</sup>, 五十嵐康人<sup>3,4</sup>, 大浦 泰嗣<sup>5</sup>,  
海老原 充<sup>5,6</sup>, 宮坂 貴文<sup>2,7,8</sup>, 中 村 尚<sup>7</sup>, 末木 啓介<sup>9</sup>, 鶴田 治雄<sup>10</sup>, 森口 祐一<sup>11</sup>

### 1 緒 言

2011年3月11日に発生した東日本大震災に伴って福島第一原子力発電所事故が発生し、膨大な量の放射性物質が環境中へと放出された。事故直後の3月に福島第一原発から大気中へ放出された<sup>137</sup>Csは、およそ10 PBqに及ぶと推測されている<sup>1)2)</sup>。4月以降は原子炉からの放射性物質の一次放出は格段に減少し、その後の環境中における放射能の増減には、事故直後の段階で放出されていた放射性物質の環境中での循環や再飛散が関係する。このとき、放射性物質自体の持つ物理・化学的性状が、環境中での安定性や沈着挙動を大きく左右する。すなわち、放射性核種は単体で放出されることもあるが、多くの場合他の物質と混合した状態で放出される。そのため、事故影響の全貌を理解するためには、放出された放射性核種の種類や全量だけではなく、どういった性状を持つ物質として放出されたかを正しく理解することが不可欠である。

事故由来の放射性物質の物質同定を目的とした研究は数多く行われており、特に事故の初期段階に炉内で生成され、直接的に環境中へと放出されたと考えられる微小な粒子状物質に関する多くの報告がある<sup>3)</sup>。こうした粒子は比較的高濃度の放射性Csを含むために「CsMP (radiocesium-bearing microparticle)」あるいは球状粒子の発見例が多いため「Cs ボール」などの名称で呼ばれる。Igarashi ら<sup>3)</sup>

は物理・化学的性状に基づきCsMPを「Type A」と「Type B」の2種類に大別できることを指摘しており、本稿でもこの名称を用いる。「Type A」とされるCsMPの最初の発見は、2013年に報告されたAdachi ら<sup>4)</sup>による研究である。この研究において、2011年3月14日夜から15日朝にかけて茨城県つくば市の気象研究所で捕集された大気粉塵フィルター上から、高濃度の<sup>134</sup>Cs及び<sup>137</sup>Csを含む水に不溶性の放射性粒子が初めて発見された。Abe ら<sup>5)</sup>はType AのCsMPに対して放射光X線マイクロビームを用いた複合分析を実施し、その主成分が核燃料及びその核分裂生成物に帰属可能な様々な重元素を含有したケイ酸塩ガラスであることを明らかにした。またYamaguchi ら<sup>6)</sup>やKogure ら<sup>7)</sup>により、Type AのCsMPについてナノオーダーの内部構造が調査され、詳細な元素分布やガラス相中のナノパーティクルの存在が明らかとなり、生成過程の考察が進んだ。Type AのCsMPは、2016年に大熊町と双葉町で行われた屋内掃除の際に使用されたマスクからも発見されており<sup>8)</sup>、事故直後に大気中へ放出されたものが屋内環境中に残留し、掃除により再飛散したものであると考えられる。2014年及び2015年に福島県内の河川で採取された堆積物中からもType AのCsMPが発見されており<sup>9)</sup>、水中で長期的な安定性を持つことが懸念される一方、海水中では溶解が進行しやすいとする最近の報告もある<sup>10)</sup>。Type AのCsMPはいずれも直径数 $\mu\text{m}$ で、その多くが球状粒子であった。また放射性粒子の分析には、各原子炉が運転履歴や燃料タイプの違いによって異なる<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs放射能比を持つことから、同比を用いた放出炉の推定が行われているが、Type AのCsMPはすべて福島第一原発2号機の推定値(1.08)<sup>11)</sup>に近い値を持つことが報告されている。

福島第一原発由来と考えられるCsMPは、福島県内、特に原発周辺地域で採取された土壌からも相次いで発見されている<sup>12)~16)</sup>。そのなかには、上述したような2号機由来と考えられるType AのCsMPのほかに、1号機の推定値(0.94)<sup>11)</sup>に近い<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs放射能比を持つ「Type B」のCsMPも存在する<sup>13)14)</sup>。Type BのCsMPは、上述したType AのCsMPとは異なり、数十～数百 $\mu\text{m}$ と大きく、形状も

\* E-mail: y.abe@rs.tus.ac.jp

<sup>1</sup> 東京理科大学理学部: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

<sup>2</sup> 気象研究所: 305-0052 茨城県つくば市長峰 1-1

<sup>3</sup> 京都大学複合原子力科学研究所: 590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2丁目

<sup>4</sup> 茨城大学理学部: 310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

<sup>5</sup> 首都大学東京理学研究科: 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

<sup>6</sup> 早稲田大学教育学部: 169-8050 東京都新宿区西早稲田 1-6-1

<sup>7</sup> 東京大学先端科学技術研究センター: 153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

<sup>8</sup> 気象業務支援センター: 305-0052 茨城県つくば市長峰 1-1

<sup>9</sup> 筑波大学数理工学物質研究科: 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

<sup>10</sup> 一般財団法人リモート・センシング技術センター: 105-0001 東京都港区虎ノ門 3-17-1

<sup>11</sup> 東京大学工学系研究科: 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

球形、繊維状、あるいは歪<sup>いびつ</sup>なものまで様々である。その詳細な物理・化学的性状に関して、小野<sup>14)</sup>らが放射光 X 線等を用いた分析を実施しており、ケイ酸塩ガラスを母体として、放射性 Cs 以外にも核燃料の核分裂生成物に帰属される様々な重元素を含有していたと報告している。これらの元素は粒子内で不均一に存在しており、また 2 号機由来とされる Type A の CsMP に比べて、還元雰囲気下で揮発性が高くなる Ba や Sr を多く含む。1 号機は 3 月 12 日 15:36 頃に大規模な水素爆発を起こし、0.04 PBq の  $^{137}\text{Cs}$  を放出したと推測されており<sup>112)</sup>、原発周辺の土壌から発見されている 1 号機由来とされる Type B の CsMP はこのタイミングで生成・放出されたものと考えられる。その一方で、これまでに環境中から発見されている福島第一原発事故由来の放射性粒子のなかで、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比によって 1 号機由来であると推定されたものは、上述したような粗大な粒子のみである。これは、1 号機由来とされる Type B の CsMP は、2 号機由来とされる Type A の CsMP に比べて体積あたりの比放射能が低いために<sup>12)</sup>、オートラジオグラフィ等によって粒子の放射能を追跡する現在の粒子分離法では、微小な粒子を発見しづらいためと考えられる。また、事故後数年が経過してから採取された土壌では、先述した水素爆発のような事故事象と関連付けられない限り、放射性粒子が生成・放出されたタイミングを特定することはできない。一方で、Oura ら<sup>17)</sup>や Tsuruta ら<sup>18)19)</sup>は、事故当時に 10  $\mu\text{m}$  以下の大気粉塵を捕集していた SPM (Suspended Particulate Matter) 計測用テープろ紙に着目して、その放射能測定と放射性ブルームの時空間分布を再現しており、原発の北約 25 km の測定局において、1 号機の水素爆発の数時間後から  $^{137}\text{Cs}$  濃度が急激に上昇していることを報告している。また、原発から約 3 km の SPM 計測局のテープろ紙の分析による  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比から、2011 年 3 月 12～13 日のブルームは、すべて 1 号機由来だったと報告している<sup>19)</sup>。これらの結果は、1 号機からも 2 号機と同様に、原発由来の Cs をはじめ放射性核種を含む微小なエアロゾルが放出されていたことを示すものである。

そこで本研究では、福島第一原発 1 号機由来の放射性エアロゾルを SPM 計測用テープろ紙から単離し、その詳細な物理・化学的性状を解明して、これまでに報告されている Type A 及び Type B の CsMP と比較することを目的とした。Tsuruta らの先行研究<sup>18)</sup>で水素爆発直後に放射能の上昇を捉えた測定局の SPM 計測用テープろ紙から、事故由来の放射性エアロゾルを 1 粒子レベルで単離し、大型放射光施設 SPring-8 におけるマイクロビーム複合 X 線分析を中心とした 1 粒子単位でのキャラクタリゼーションを行った。

## 2 実験

### 2.1 分析試料及び分離方法

対象とした SPM 計測用テープろ紙は、事故直後に原発から北方向約 25 km に位置する測定局で採取されたものである。石英繊維製のテープ状のろ紙の上に 1 時間単位で SPM が捕集されており、このテープろ紙から各時間に円状 (直径 11 mm) に捕集された SPM をろ紙とともに切り抜いたものをスポットと呼ぶ。本研究では 2011 年 3 月 12 日 20～21 時と同 13 日 0～1 時に捕集された 2 枚のスポットを対象とした。2 枚のスポットの  $^{134}\text{Cs}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  放射能は以下のとおりである<sup>17)</sup>：12 日 20～21 時は  $^{134}\text{Cs}$   $258 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$  及び  $^{137}\text{Cs}$   $283 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$ 、13 日 0～1 時は  $^{134}\text{Cs}$   $285 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$  及び  $^{137}\text{Cs}$   $310 \pm 6 \text{ Bq/m}^3$ 。さらに、これら 2 枚のスポットの  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比は、それぞれ 0.91 と 0.92 だった<sup>17)</sup>。これら 2 枚のスポットから、放射性粒子の単離を試みた。粒子の分離手順は以下に示す手法で行った<sup>4)</sup>。まずイメージングプレート (IP) に各スポットを密着露光させ、オートラジオグラフィ (GE measurement & control 製 CR×25P CR スキャナー) により放射性物質の分布を可視化した。そこから粒子状の放射性物質が確認された部分をカッターナイフで切り抜き、カーボンテープを貼り付けたスライドガラスにフィルター繊維を崩しながら広げた。その後、IP を用いたオートラジオグラフィあるいは Ge 半導体検出器 (セイコー EG&G 製) を用いたガンマ線スペクトル測定による放射性粒子の追跡と、マイクロマニピュレーター (マイクロサポート製 AP-xy-01) による分画作業を数回にわたって繰り返し、最終的に 1 粒子レベルまで単離した。12 日 20～21 時のスポットからは大きさ数百 nm～数  $\mu\text{m}$  の粒子が複数発見された。このうち 2 点を単離して分析試料とし、それぞれ「FH 12-a」「FH 12-b」とした。13 日 0～1 時のスポットからは 1 粒子が単離され、こちらは「FH 13」とした。

なお本稿では、2 号機由来とされる Type A の CsMP と、1 号機由来とされる Type B の CsMP の分析結果についても、比較用試料として適宜参照する。前者は 2011 年 3 月 14 日夜から 15 日朝にかけて気象研究所において捕集され、Abe らの先行研究<sup>5)</sup>で分析された「Particle A」である。本稿ではこの粒子を「CsMP-A」と称する。後者は小野らの先行研究<sup>14)</sup>で分析されたもので、福島県内の帰還困難区域において採取した土壌より分離された 7 点の CsMP のうちの「Particle 1」である。本稿ではこの粒子を「CsMP-B」と称する。

### 2.2 分析方法

**2.2.1 形態観察及び放射能測定** SPM 計測用テープろ紙より切り抜いた 2 枚のスポットから単離された放射性エア

ロゾル 3 粒子をスライドガラスに載せ、低真空型走査電子顕微鏡 (SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 SU3500) を用いて、蒸着等の前処理を行わずに形態観察を行った。そして SEM に接続したエネルギー分散型 X 線検出器 (EDS: 堀場製作所製 X-max) により、加速電圧 15 kV で EDS スペクトルの測定を行った。

さらに、Ge 半導体検出器 (CANBERRA 製 GC4018) を用いたガンマ線スペクトル測定によって、単離した試料 1 粒子ごとに、 $^{134}\text{Cs}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の放射能測定を行った。 $^{134}\text{Cs}$  は日本アイソトープ協会製の点線源用標準線源を、 $^{137}\text{Cs}$  についてはアマーシャム製の点線源用標準線源を用いて、検出器の上部中心に置いて測定した。なお、標準線源の放射性同位体は表面から 1 mm 内側に装着されている。後述するように放射性エアロゾルは放射光実験用にカプトンテープ上に固定されているので、標準線源と測定条件が揃うよう、スライドガラスを用いて 1 mm 離れた位置に来るよう調整した。標準線源と放射性エアロゾルが同一条件で測定できていると仮定し、標準線源の放射線計測量との比較により、放射能の絶対値と統計誤差を算出した。得られた各放射能は 2011 年 3 月 11 日 14:46 当時の値になるよう減衰補正を行った。各粒子について  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比を算出し、事故当時の福島第一原発 1~3 号機の核燃料組成から求められた推定値<sup>11)</sup>と比較して放出炉を推定した。

**2・2・2 放射光マイクロビーム複合 X 線分析** 穴をあけたアクリル製の支持板にカプトンテープ (寺岡製作所 650S #25) を貼り付け、粘着面に放射性エアロゾルを 1 粒子ずつスライドガラス上から転写し、放射光実験用試料とした。放射光マイクロビーム複合 X 線分析は、SPring-8 の分光分析ビームラインである BL37XU にて行った。このビームラインでは、アンジュレータから発生した硬 X 線領域の X 線を二結晶モノクロメータで単色化後、Kirkpatrick-Baez ミラー集光素子によって縦横約 1  $\mu\text{m}$  にまで集光することができる。この単色 X 線マイクロビームをプローブとして、各粒子について放射光マイクロビーム蛍光 X 線分析 (SR- $\mu$ -XRF) 及びイメージング、X 線吸収端近傍構造解析 (SR- $\mu$ -XANES)、粉末 X 線回折分析 (SR- $\mu$ -XRD) を行った。

測定に際し、各粒子はアクリルホルダーごと実験ハッチ内の X-Y ステージに固定した。用いた入射 X 線のエネルギーは 7.0 keV から 37.5 keV までと幅広いため、測定を高エネルギー用 (17.1~37.5 keV) と低エネルギー用 (7.0~15.0 keV) の 2 回のビームタイムに分けて行った。なお、試料によって光学系の細部及び実験ハッチが異なる。FH 13 及び比較用試料 2 点については、先行研究<sup>5)14)</sup>と同じ光学系及び測定条件として、BL37XU の第 1 ハッチにて実験を実施した。この光学系では、高エネルギー用のビームタイムにおいては散乱角 90° の位置に CANBERRA 製 Si (Li) 半導体検出器を、低エネルギー用のビームタイムにおいては

シリコンドリフト検出器 (SDD: Röntec 製 Xflash 2000) を設置した。FH 12-a 及び FH 12-b については BL37XU の第 3 ハッチにて実験を行い、こちらは高エネルギー用と低エネルギー用の双方のビームタイムで共通して 4 素子シリコンドリフト検出器 (日立ハイテックスサイエンス製 Vortex-ME4) を試料の左右 2 方向に設置した。これらの検出器を用いて試料由来の蛍光 X 線及び散乱 X 線信号を検出し、SR- $\mu$ -XRF 及び蛍光法の SR- $\mu$ -XANES を行った。また、二つの実験ハッチで共通して、低エネルギー用ビームタイムにおいて、試料の後方 200 mm の位置に CMOS フラットパネルセンサーを設置して、透過型デバイ・シェラー法の SR- $\mu$ -XRD を行った。

SR- $\mu$ -XRF は高エネルギー用ビームタイムにて行った。入射 X 線のエネルギーを Ba-K 吸収端 (37.4 keV) まで励起可能な 37.5 keV に単色化し、各粒子に含まれる微量重元素に着目した化学組成の分析を行った。SR- $\mu$ -XRF イメージングにより粒子の位置を特定し、SR- $\mu$ -XRF スペクトル測定を行った。積算時間は 300 秒とした。スペクトル上に検出された元素について、SR- $\mu$ -XRF イメージングにより元素分布を可視化した。イメージングのステップ幅は 0.5  $\mu\text{m}$  (第 1 ハッチ) または 0.2  $\mu\text{m}$  (第 3 ハッチ) とし、1 点あたりの積算時間は 3 秒とした。

SR- $\mu$ -XRF で検出された金属元素のうち、Fe, Zn, Mo, Sn の 4 元素について K 吸収端の SR- $\mu$ -XANES を行った。Fe 及び Zn は低エネルギー用、Mo 及び Sn については高エネルギー用ビームタイムでそれぞれ分析した。各元素の K 吸収端の前後約 100 eV の範囲について、ステップ幅 1 eV で蛍光法により SR- $\mu$ -XANES スペクトルを測定した。1 点あたりの積算時間は、SR- $\mu$ -XRF イメージングで検出されていたカウント強度に応じ、1~3 秒で設定した。参照試料として、先行研究<sup>5)14)</sup>と同様に各元素の金属粉末、酸化物、塩化物と、各元素を含有するガラス試料を測定した。SR- $\mu$ -XRD は低エネルギー用ビームタイムで実施し、入射 X 線は 15.0 keV に単色化し、1 回 440 ミリ秒の測定を 100 回積算した。参照試料として Si 粉末 (NIST 製 SRM 640c) をカプトンテープ上に貼り付けたものを同様に測定した。これらの実験はすべて大気中で行われた。

### 2・3 流跡線解析

気象庁メソスケールモデル (MSM) から得られた風の場合に基づいて、10 分ごとに気塊の位置を評価する目的で流跡線解析を行った。MSM 分析は 21800 m までの 50 層で、水平分解能 0.0625×0.05 度を有している。地表面データは 3 時間の解析値と 1 時間の予報値を、モデル面データは 3 時間の解析値を用いた。流跡線解析の初期高度は地表 50~1000 m に 50 m 間隔で設置した。なお、気塊が地表面より下に移動した場合は計算を停止した。

Table 1 Decay-corrected activities (as of 14:46 JST, 11st March 2011) of  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ( $\pm$  statistical error) of individual particles

|                                   | FH 12-a         | FH 12-b         | FH 13           |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $^{134}\text{Cs}$ (Bq)            | $3.67 \pm 0.09$ | $4.62 \pm 0.11$ | $8.92 \pm 0.22$ |
| $^{137}\text{Cs}$ (Bq)            | $3.91 \pm 0.13$ | $4.93 \pm 0.17$ | $9.68 \pm 0.33$ |
| $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ | $0.94 \pm 0.04$ | $0.94 \pm 0.04$ | $0.92 \pm 0.04$ |

### 3 結果と考察

#### 3.1 放射性エアロゾルの放射能及び形態

2011年3月12日20～21時のスポットより分離されたFH 12-aとFH 12-b, 同13日0～1時のスポットより分離されたFH 13について, ガンマ線スペクトル測定により得られた1粒子レベルでの $^{134}\text{Cs}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ の各放射能(2011年3月当時に減衰補正)と, $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比をTable 1にまとめた. いずれの粒子も $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は約0.9となり, 福島第一原発の2号機(1.08)や3号機(1.05)よりも1号機(0.94)の推定値<sup>11)</sup>に近い結果となった. また, 前述したスポット全体の平均的な放射能比とはほぼ同じだった. 捕集されたタイミングと観測された放射能比より, これらの粒子は福島第一原発1号機由来であると考えられる. 1号機由来の微小な放射性エアロゾルを環境試料から単離することに成功した例は本研究が初めてである. これら3粒子のSEM像をFig. 1a～dに示す. 比較のため, Fig. 1e及びFig. 1fにCsMP-A及びCsMP-BのSEM像を示してある.

FH 12-a (Fig. 1a)は直径2  $\mu\text{m}$ 程度の粒子であり, 気体が凝集したような形状をしている. FH 12-bは, まとまった状態で発見された数百nm～数 $\mu\text{m}$ の粒子 (Fig. 1b)の中から, 最も大きい直径2  $\mu\text{m}$ 弱の1点 (Fig. 1c)とした. FH 13 (Fig. 1d)は5～10  $\mu\text{m}$ の歪な形状をした粒子であり, 他の2粒子に比べると大きい, EDSマッピングによると主成分はCであり, その中に後述するような重元素を含む数百nmの微小粒子が複数個埋まっている状態であると考えられる. ここでSEM像 (Fig. 1f)を示したCsMP-B以外にも, 土壌より発見された1号機の水素爆発由来とされるType BのCsMPは少なくとも50  $\mu\text{m}$ を超える大きさである<sup>13)14)</sup>. しかしながら, 本研究で発見された放射性エアロゾルは1号機由来であるにもかかわらず, いずれも数 $\mu\text{m}$ オーダーと小さく, これは2号機由来とされるType AのCsMP (Fig. 1e)と同程度である.

Type AのCsMPは直径数 $\mu\text{m}$ 前後の粒子に0.1～1 Bqオーダー(2011年3月当時)の $^{134}\text{Cs}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ を含む<sup>4)5)</sup>. 一方, 1号機の水素爆発由来とされるType BのCsMPについては, 先述したようにType AのCsMPよりも体積比放

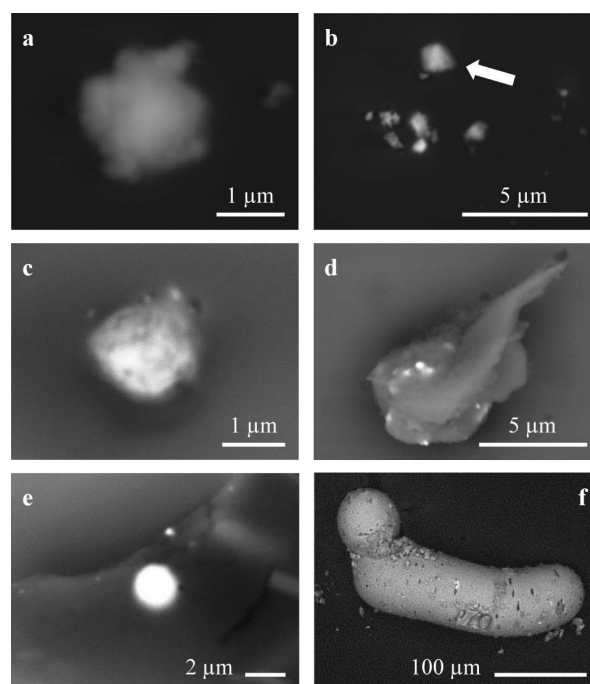


Fig. 1 SEM images of radioactive aerosols emitted by the FDNPP accident

(a) FH 12-a, (b, c) FH 12-b, and (c) FH 13 emitted from the FDNPP Reactor 1, (e) CsMP-A<sup>5)</sup> and (f) CsMP-B<sup>14)</sup> for the comparison.

射能が低いことが指摘されている<sup>13)</sup>. この特徴が1号機由来の放射性エアロゾルにも適用されるならば, Type AのCsMPと同程度の大きさ(直径数 $\mu\text{m}$ )のときには, その放射能は0.1 Bqあるいはそれ以下になるはずである. しかしながらTable 1に示したとおり, 本研究で発見された放射性エアロゾルは, 直径数 $\mu\text{m}$ 以下という小ささにもかかわらず4～10 Bqという比較的高い放射能を有しており, 2号機由来とされるType AのCsMPに匹敵する値であった. この結果は, これらの放射性エアロゾルは $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比から1号機由来であると推定されたものの, これまでに土壌中から発見されていたType BのCsMPがただ微細化しただけではなく, 明らかに異なる物理・化学的性状を有していることを意味している.

#### 3.2 化学組成及び元素の起源

本研究で発見された放射性エアロゾル3粒子(FH 12-a, FH 12-b, FH 13)について, 代表的なEDSスペクトルをFig. 2にまとめて示した. FH 12-aのEDSスペクトルは粒子の中央付近で得られたものであり, Cs-L線が検出されたほか, Cr, Mn, Fe及びZnのK線も検出された. また, この粒子ではCl-K線もはっきりと検出されている. FH 12-bについても, 粒子の中央付近で測定されたEDSスペクトルを示している. FH 12-aと同様にCs-L線, Fe及びZnのK

線が検出されたほか, FH 12-a ほどではないものの Cl-K 線も検出された. なお, FH 12-b とともにまとまった状態で発見された数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  の粒子 (Fig. 1b) については, すべてから Cs-L 線及び Cl-K 線が検出された. FH 13 については, 複数点の分析を行ったなかで最も明瞭な Cs-L 線が検出された点のスペクトルを Fig. 2 に示している. この点では Ca, Cr, Mn, Fe, Zn の K 線と Sn-L 線, さらに微弱ながら Cl-K 線も検出された. なお, Fig. 2 に示した3点の EDS スペクトルでは共通して Si と O の K 線が検出されているが, 本研究の EDS はスライドガラス上に載せた状態で測定を行っているために, これらの元素が粒子中にどの程度含まれているかは判断できない.

続いて, 本研究で発見された放射性エアロゾル3粒子の SR- $\mu$ -XRF スペクトルを Fig. 3 に示した. 比較のために, 先行研究<sup>5)14)</sup>で報告された CsMP-A 及び CsMP-B のスペクトルについても合わせて示してある. FH 12-a 及び FH 12-b については粒子の中央付近, FH 13 については後述する SR- $\mu$ -XRF イメージングにより, Cs-K 線が最も強く検出さ

れた部分で得られたものである. CsMP-A 及び CsMP-B のスペクトルは先行研究<sup>5)14)</sup>で示したものと同一である. なお, 先述したとおり FH 13, CsMP-A, CsMP-B の3点 (第1ハッチ, Si (Li) 検出器を使用) と, FH 12-a 及び FH 12-b の2点 (第3ハッチ, SDD を使用) とで, 測定時の光学系が異なることに注意されたい. 光学系の変化に伴って, 33~35 keV の範囲に検出されているコンプトン散乱のエネルギーが変わっているほか, エネルギー分解能は SDD で測定したものの方が優れている. 一方, 素子厚の薄い SDD では, Si (Li) 検出器に比べて高エネルギー領域の X 線の検出能力に劣る. そのため, Fig. 3 に示した5点の SR- $\mu$ -XRF スペクトルについて, 検出されたピーク強度から粒子間で重元素組成を定量的に比較することは困難である. よって本稿では SR- $\mu$ -XRF の結果について, 定性的な組成の議論のみを行う.

37.5 keV 励起の SR- $\mu$ -XRF によって, 本研究で発見された放射性エアロゾル3粒子から, EDS では検出されなかった様々な重元素が検出された. 以下の14元素は3粒子で共通して検出された: Fe, Zn, Br, Rb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Pb. これらの元素のほか, FH 12-a と FH 12-b から共通して Mn, Ni, Sr, Zr, Pd, U が検出された. FH 12-a と FH 12-b は全体的なスペクトル形状が似ており, 検出された元素も共通しているが, FH 12-b の方が Br, Rb, Cs の強度が明らかに弱い. FH 13 はこれら2粒子とは異なる光学系で測定されたものであるが, 光学系の違いによる感度の差を考慮しても, 他の粒子とはやや異なる組成的特徴を示している. なお, これまで行われた CsMP に関する研究で, Br の存在を指摘した例はない<sup>3)</sup>.

SR- $\mu$ -XRF で検出された元素のうち, 3粒子で共通して検出された Fe, Zn, Br, Rb, Mo, Sn, Cs, Ba の8元素に着目して, SR- $\mu$ -XRF イメージングによってこれらの  $K\alpha$  線の強度分布を可視化した. FH 12-a, FH 12-b, FH 13 につ

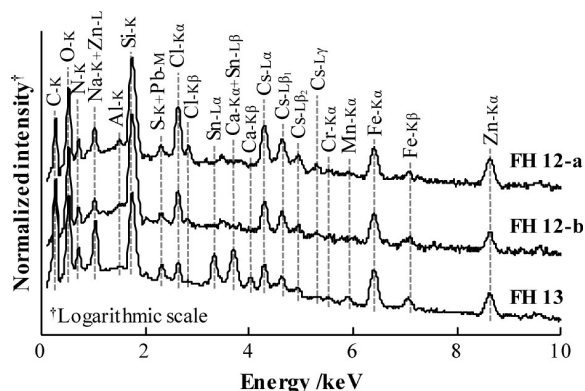


Fig. 2 Comparison of SEM-EDS spectra of the three radioactive aerosols emitted from the FDNPP Reactor 1

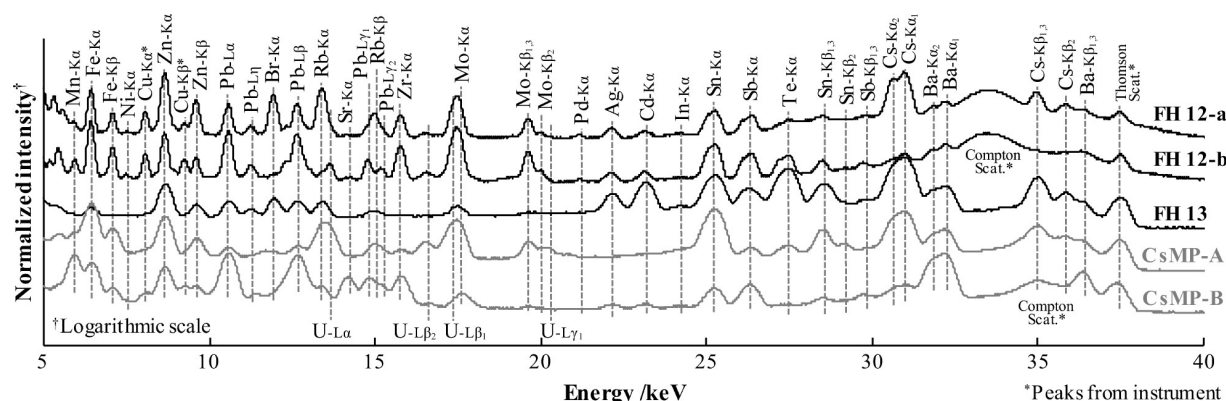
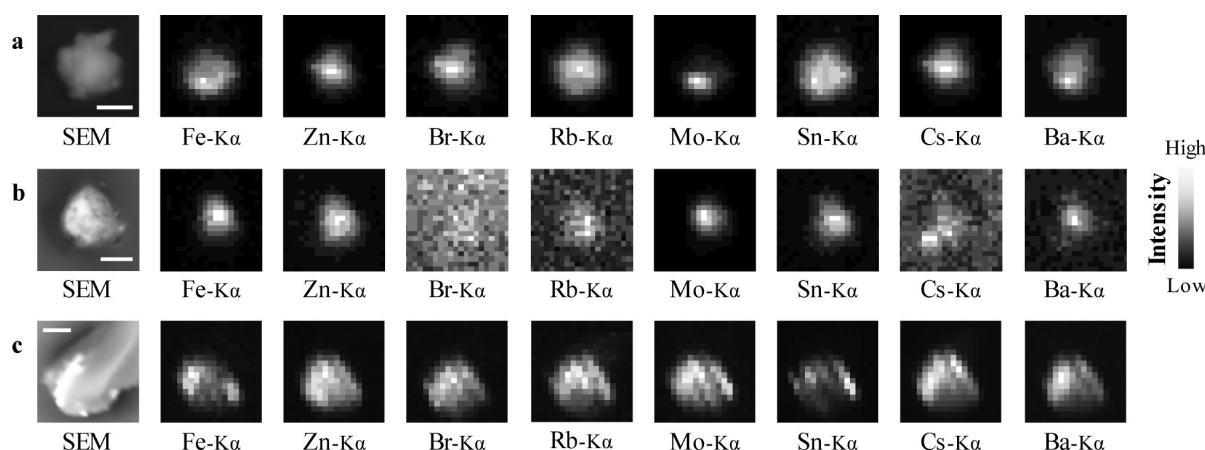


Fig. 3 Comparison of SR- $\mu$ -XRF spectra (excited by 37.5 keV X-ray) of the three radioactive aerosols emitted from the FDNPP Reactor 1, CsMP-A (radioactive particle believed to be emitted from the FDNPP Reactor 2)<sup>5)</sup>, and CsMP-B (radioactive particle believed to be emitted by the hydrogen explosion of the FDNPP Reactor 1)<sup>14)</sup>



**Fig. 4** Distribution of eight representative elements in the three radioactive aerosols obtained by SR- $\mu$ -XRF imaging and SEM images corresponding to the imaging region

(a) FH 12-a, (b) FH 12-b, and (c) FH 13. Scale bars in SEM images show 1  $\mu$ m.

いて得られた SR- $\mu$ -XRF イメージング結果と、イメージング範囲に対応した SEM 像を Fig. 4a-c に示した。元素による明確な傾向はないものの、粒子内で重元素が不均一に存在していることが明らかとなった。例えば Fig. 4a に示した FH 12-a の SR- $\mu$ -XRF イメージング結果において、Rb や Sn などは粒子の全体から検出されているのに対し、Mo は粒子の右下部分に偏在していることがわかる。同様に FH 13 のイメージング結果 (Fig. 4b) においても、Sn と Cs の分布に明らかな差が見られる。なお Fig. 4b に示した FH 12-b のイメージング結果のうち、スペクトル (Fig. 3) 上で極めて微弱に検出されていた Br, Rb, Cs の 3 元素については、他の元素に比べてノイズによる影響が激しい。2 号機由来とされる Type A の CsMP については、nm レベルのインクルージョンの存在がいくつかの研究<sup>6)7)16)</sup>で指摘されているものの、ここで見られたような  $\mu$ m レベルの元素の偏在は確認されていない。一方、1 号機の水素爆発で生成されたとされる Type B の CsMP<sup>13)14)</sup>については、粒子自体の大きさがそもそも大きいせいもあり、粒子内に  $\mu$ m レベルでの元素の偏在が見つかっている。こうした粒子内での元素の均一性の違いは、粒子の生成過程を強く反映しているものと考えられる。本研究の SR- $\mu$ -XRF イメージングは透過力の高い X 線を用いているため、深さ方向の信号が積算されてしまう。また、今回分析した粒子に対してビームサイズが大きいこともあり、Fig. 4 に示したイメージング結果のみからでは、粒子内における元素の分布状態を正しく把握することは困難であった。CsMP に関するいくつかの研究<sup>6)7)16)</sup>で導入されているように、破壊分析にはなってしまうものの、集束イオンビームで粒子内部を切り出して SEM や透過電子顕微鏡による観察を行うことで、より詳細な元素分布や内部構造が明らかになると期待される。

EDS 及び SR- $\mu$ -XRF によって検出された元素について、

先行研究<sup>5)14)</sup>を参考にしながら、その由来を考察した。FH 12-a 及び FH 12-b で検出された U は核燃料、Br から Ba までの 14 元素 (Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba) は、その核分裂生成物に帰属可能である。ただし Zr と Sn については、燃料被覆管の Zr-Sn 合金に由来する可能性もある。Pb は格納容器内側の放射線遮蔽用の Pb 板に由来すると考えられる。Cr, Mn, Fe, Ni, Zn については原子炉の構成材料に由来するものと考えられ、特に Cr, Fe, Ni は一般的なステンレス鋼の主成分であり、これに Mo を加えた SUS316 や SUS316L は耐腐食性に優れるとされる。また Mn, Ni, Mo の 3 元素については、压力容器に使用された Mo-Mn-Ni 鋼に由来する可能性も考えられる。EDS で検出された O, Na, Al, Si, Ca については、断熱材やコンクリートに由来する可能性もあるが、先述したように下地のスライドガラスの成分が検出されている可能性もあるため、特定が困難であった。興味深いのが、本研究で発見された放射性エアロゾルから共通して検出された Cl と Br である。これらは原子炉の緊急冷却用に注入された海水に由来する可能性があり、詳しくは後述する。なお、同じくハロゲン元素である I については、その  $K\alpha$  線 ( $K\alpha_1$ : 28.61 keV) が比較的高濃度で含有されている Sn の  $K\beta$  線 ( $K\beta_1$ : 28.49 keV) と重複してしまい、本分析手法ではその存在を確認できなかった。以上のように、本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子について、EDS 及び SR- $\mu$ -XRF によって検出された元素は事故当時炉内に存在した物質に由来する可能性が示唆された。

### 3.3 粒子の化学状態

本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子について、Fe, Zn, Mo, Sn の K 吸収端 SR- $\mu$ -XANES スペクトルを測定した。ここでは Mo-K 及び Zn-K 吸収端 SR- $\mu$ -XANES の結果

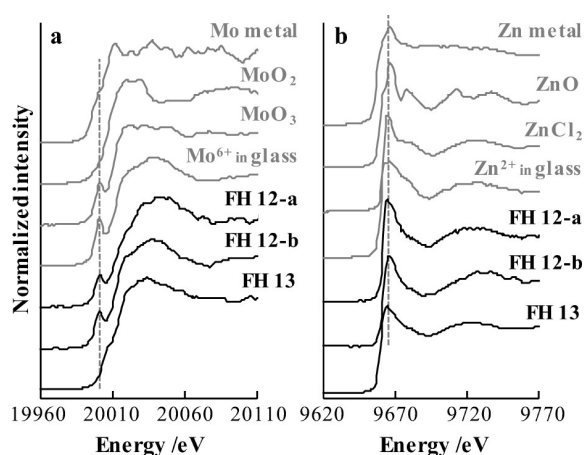


Fig. 5 Results of SR-μ-XANES analyses

Comparison of (a) Mo-K edge and (b) Zn-K edge SR-μ-XANES spectra of the three radioactive aerosols emitted from the FDNPP Reactor 1 and reference materials.

について、参照試料のスペクトルと共にそれぞれ Fig. 5a b に示した。SR-μ-XANES スペクトルの測定箇所は SR-μ-XRF と同一である。

まず Mo-K 吸収端 (Fig. 5a) に関して、Mo が酸化数 +6 で存在する場合には、図中に破線で示したような pre-edge ピークが検出される。そこで本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子について見てみると、FH 12-a 及び FH 12-b では  $\text{Mo}^{6+}$  に帰属される pre-edge が検出された。さらに、これら 2 点についてスペクトルの形状を参照試料と比較すると、酸化物  $\text{MoO}_3$  よりも  $\text{Mo}^{6+}$  イオンを含むガラスのものに近いことがわかる。一方、FH 13 については pre-edge ピークは検出されておらず、より低い酸化数で存在する可能性が示唆された。ここで先行研究<sup>5)</sup>を見ると、2 号機由来とされる Type A の CsMP では、本研究の FH 12-a や FH 12-b と同様に、ガラス相中に  $\text{Mo}^{6+}$  イオンの形で存在していることが、本研究と同じ SR-μ-XANES によって明らかになっている。一方、土壌から分離された 1 号機の水素爆発由来とされる Type B の CsMP においては、一つの粒子内でガラス中の  $\text{Mo}^{6+}$  イオンとして存在している部分と、より低い酸化数の状態で存在する部分が混在していた<sup>14)</sup>。ただし、還元雰囲気下で生成した粒子であっても、長期間環境中にさらされることで部分的に酸化するとの指摘もあり<sup>20)</sup>、高い酸化状態が生成時の酸化雰囲気を示唆するかどうかは現時点では断定できない。

続いて Zn-K 吸収端 (Fig. 5b) を見ると、放射性エアロゾル 3 粒子のいずれにおいても、Zn は酸化数 +2 の状態で存在していることがわかった。特に FH 13 については、参照試料として測定した  $\text{Zn}^{2+}$  イオンを含むガラスのものとスペクトル形状が比較的類似していた。しかしながら、FH

12-a 及び FH 12-b においては、緩やかなガラスのスペクトルに比べて吸収の最大点 (ホワイトライン) がシャープである。他の参照試料のスペクトルと比較した結果、これらの粒子中では Zn の一部が  $\text{ZnCl}_2$  の形で存在すると推定された。先に示した EDS スペクトル (Fig. 2) においても、これら 2 粒子からは Cl の K 線が強く検出されており、この推定が支持される。CsMP に関する先行研究のなかで、SR-μ-XANES<sup>5)14)</sup> によって  $\text{ZnCl}_2$  の存在が示された例はないが、高角度散乱暗視野法走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いた研究<sup>16)</sup> により、Type A の CsMP の内部に  $\text{ZnCl}_2$  のナノスケールのインクルージョンが存在しているとする報告がある。

ここで示していない 2 元素については、まず Sn-K 吸収端 SR-μ-XANES ではホワイトラインの位置から 3 粒子とも酸化数 +4 の状態で Sn を含有していることが明らかになった。なお、酸化数 +4 の参照試料として酸化物  $\text{SnO}_2$  と、 $\text{Sn}^{4+}$  を含むガラスを測定しているが、放射性エアロゾル中の Sn がこれらのどちらに近いかはスペクトル形状から判断できなかった。Fe-K 吸収端 SR-μ-XANES については、FH 12-a と FH 12-b については Fe が酸化数 +3 で存在すると推定されたのに対し、FH 13 では吸収端エネルギーがやや低エネルギーに位置したため、還元的な形態が混在している可能性が示された。なお Fe についても SR-μ-XANES により具体的な存在状態は特定されなかった。

また、本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子について SR-μ-XRD を行ったが、いずれにおいても回折ピークは得られなかった。Type A の CsMP についても、同手法で回折ピークは得られていないが<sup>5)</sup>、先述したように粒子内にナノサイズの結晶性物質の存在が指摘されている<sup>6)7)16)</sup>。一方、Type B の CsMP<sup>14)</sup> においては、粒子の母体は結晶性を持たないケイ酸塩ガラスであったが、粒子内部に Fe を主成分とする酸化物が存在していることが、本研究と同じ SR-μ-XANES 及び SR-μ-XRD によって同定されている。

以上の化学状態に関する分析結果をまとめると、SPM テープろ紙より切り抜いた 2 枚のスポットより単離された放射性エアロゾル 3 粒子については、比較的酸化的な状態で金属元素を含有しており、一部は塩化物の形になっている可能性が示された。また、一部の金属元素についてはガラス相中に金属イオンの形で存在する場合と SR-μ-XANES スペクトルが類似していたが、本研究で発見された放射性エアロゾルが先行研究<sup>5)14)</sup> で報告された CsMP と同様に、ケイ酸塩ガラスを母体としているかは現時点では判断できない。ただし SR-μ-XRD で回折ピークが検出されなかったことから、非晶質あるいは結晶性の低い物質を母体として、SR-μ-XANES で見られた塩化物はインクルージョンのような形態と推定される。同様の粒子がこれまで原発周辺で採取された土壌から発見されていなかったことを考慮す

ると、これらの放射性エアロゾルに含まれる放射性核種は可溶性である可能性が高い。

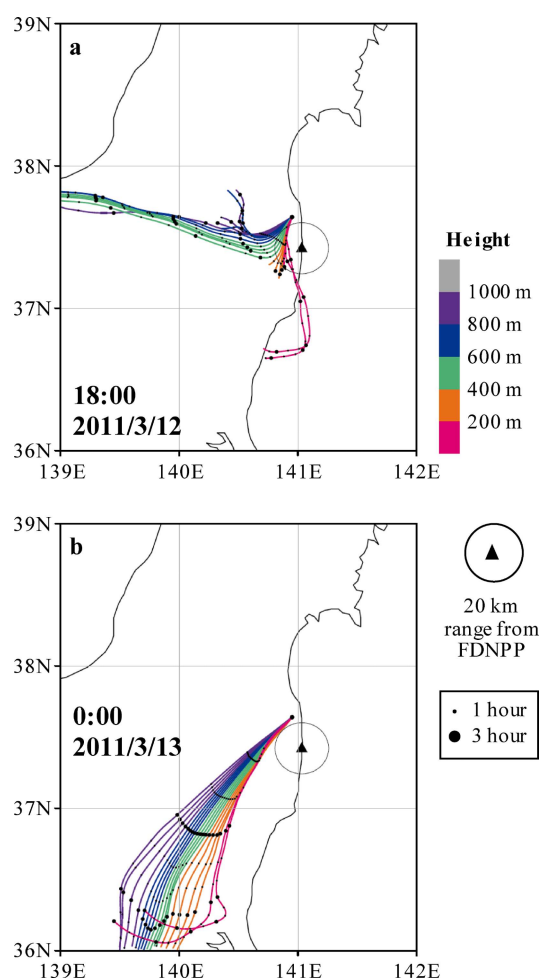
### 3・4 粒子の生成過程に関する考察

ここで、本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子について、先行研究<sup>5)14)</sup>で報告された CsMP-A 及び CsMP-B の化学組成を比較しながら、その生成過程を考察してみた。

まず、2 号機由来とされる CsMP-A と 1 号機の水素爆発由来とされる CsMP-B の組成の違いについて、小野ら<sup>14)</sup>は前者が Rb と Cs に富み、後者が Sr と Ba に富むことが大きな特徴であると指摘している。小野ら<sup>14)</sup>は、本稿で示した CsMP-B を含めて計 4 点の Type B の CsMP について EDS スペクトル及び SR- $\mu$ -XRF スペクトルを報告しているが、その 4 点に共通する特徴として Cs は EDS の検出限界以下の濃度であり、また SR- $\mu$ -XRF スペクトル上では Cs-K 線より Ba-K 線の方が強く検出された。さらに SR- $\mu$ -XRF で Rb がほとんど検出されなかった一方で、2 号機由来とされる Type A の CsMP には見られない Sr-K 線が特徴的に検出された。Rb は酸化雰囲気、Sr 及び Ba は還元雰囲気において揮発性が高くなることが知られているため<sup>21)</sup>、小野ら<sup>14)</sup>は 2 号機由来とされる Type A の CsMP と 1 号機由来とされる Type B の CsMP は生成時の炉内状況に差があり、後者が水素爆発のタイミングで生成・放出されたことを示す根拠だと指摘している。そこで、本研究で分析した 3 粒子の SR- $\mu$ -XRF スペクトル (Fig. 3) を上記の元素に着目すると、FH 12-a と FH 13 では Cs-K 線の方が Ba-K 線より強く検出されており、FH 12-b では同程度であった。また、1 号機の水素爆発由来とされる粒子 (CsMP-B) ではほとんど検出されない Rb についても、本研究で発見された放射性エアロゾルから共通して検出されており、特に FH 12-a と FH 13 において Rb-K 線がはっきりと検出された。その一方で、本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子からは、Sr はほとんど検出されなかった。よって Rb, Sr, Cs, Ba という 4 元素に着目した場合、今回分析した 3 粒子のうち FH 12-a と FH 13 については、1 号機の水素爆発由来とされる Type B の CsMP よりも、2 号機由来とされる Type A の CsMP に近い。すなわち、小野ら<sup>14)</sup>の指摘する揮発性の違いに関連付けるとすれば、FH 12-a と FH 13 は還元雰囲気中ではなく、酸化雰囲気中で生成された可能性が高いということになる。残る 1 粒子の FH 12-b については上記の 4 元素がほとんど検出されていないが、これは「FH 12-a から Rb と Cs が欠損した組成」と考えるのが適当であると考え、ここで SR- $\mu$ -XANES の結果と併せて考えると、FH 13 では還元的な状態の金属が混在しているものの、1 号機の水素爆発由来とされる Type B の CsMP<sup>14)</sup>に比べて金属元素が酸化的な状態になっており、先述した可能性とよく対応している。

ここで着目したいのが、本研究で発見された放射性エアロゾル 3 粒子で共通して検出された Cl 及び Br の存在である。2 号機由来とされる Type A の CsMP の研究において、EDS<sup>7)</sup>や HAADF-STEM<sup>16)</sup>を用いた分析によって微量な Cl の存在が指摘されており、その由来は冷却のために炉内に注入された海水と推定されている。さらに、2011 年 3 月 12 日における 1 号機の冷却及び水素爆発に関する推移<sup>22)</sup>を見ると、12 日 5:46 から 14:53 まで行われた原子炉への淡水注入のあと、15:36 頃に水素爆発が発生した。19:04 より海水注入が開始され、19:25 に一旦停止したのち、20:20 から海水及びボウ酸水による注水が開始された。すなわち、水素爆発を起こした時点で 1 号機において海水注入は行われていなかった。換言すれば、本研究で発見された放射性エアロゾルに含まれる Cl 及び Br が海水に由来するものであり、かつ放出から捕集までの間に大気中で付着した海塩によるものでないとするれば、これらの粒子が生成されたのは 1 号機への海水注入が行われたあとということになる。小野ら<sup>14)</sup>が指摘しているとおり、12 日の水素爆発は炉心ではなく原子炉建屋で発生したものであるため、Type B の CsMP の生成がこの爆発のみで引き起こされたとは判断できないが、先述したような還元雰囲気下で揮発性の高くなる元素の存在や、50  $\mu$ m を超える大きさ、あるいは歪な形状などを考慮すると、その主要な生成・放出要因は水素爆発であった可能性が高い。一方、本研究で発見された放射性エアロゾルについては、この水素爆発の段階で生成されたのではなく、海水注入に伴い揮発性の高いハロゲン化合物が生成されたことが、その生成に大きく関係しているものと考察する。SR- $\mu$ -XRF イメージング (Fig. 4 参照) によって粒子中に  $\mu$ m レベルの元素の不均一性が見られた点も、これらの粒子が高温で熔融したものではなく、揮発及び凝結によって生成されたものであった可能性を支持する。さらに、本研究で発見された放射性エアロゾルが比較的酸化的な雰囲気中で生成されたという本研究の分析結果は、その生成当時、炉内に酸素が流入するような損傷が生じていたか、炉内で酸素が発生するような事象が生じていたことを示唆する。一方で、本研究で対象とした SPM 計測局は海岸地点に位置し、浮遊中に付着した海塩粒子に由来する可能性も十分に考慮する必要がある。今回発見された放射性エアロゾルについて、より詳細な内部構造が明らかになることで、Cl 及び Br の由来が明らかになるものと期待される。

これまでに発見、報告された 1 号機由来とされる放射性粒子、すなわち Type B の CsMP は、すべて事故後数年が経過したあとに採取された環境試料から分離されたものであった<sup>13)14)</sup>。これらの粒子はガラスを母体としているため、水に対して不溶または難溶と考えられ、環境中に数年間置かれていた間に部分的な溶出や酸化が生じることは



**Fig. 6** Backward trajectories calculated for air parcels placed above the SPM monitoring site at (a) 20:00 JST 12th March 2011 and (b) 0:00 JST 13th March 2011

The trajectories are color-coded to distinguish heights (m) of the parcels at the monitoring station. Small and large dots on the trajectories indicate intervals of every hour and three hours since the calculation start time, respectively.

あっても、粒子自体が完全に消失することはない。しかしながら、今回SPM計テープろ紙から切り抜いたスポットより分離された放射性エアロゾル3粒子については、少なからず放射性核種を水溶性物質として含有している可能性がある。水溶性の放射性エアロゾルは事故当時の炉内環境を推測するうえで重要な情報を含んでいるが、こういったエアロゾルは大気中への放出後、すぐ変化・溶解してしまうため、その性状を長期間野外環境にさらされた試料から調査することは極めて難しい。本研究では、原発から極めて近い距離において事故直後の大気粉塵を捕集したSPM計テープろ紙を対象とし、さらにこの時間帯では近隣のAMeDAS地点で降水が観測されておらず、雨による変質を受けていなかったことで、これまでに発見されていなかっ

た水溶性の放射性核種を含む放射性エアロゾルを発見・単離することができ、その具体的な物理・化学的性状を1粒子レベルで初めて明らかにした。また、これまで1号機由来のCsMP (Type B) と2号機由来のCsMP (Type A) は粒径や形状、あるいは体積比放射能などの物理・化学的性状に明確な違いがあると考えられてきたが、本研究で発見された1号機由来の放射性エアロゾルは、Type BのCsMPとは明らかに異なる性状を有していた。事故由来の放射性物質について放出源を推定するためには、大きさや形状のみを指標とするのではなく、やはり1粒子レベルで $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を算出することが望ましい。

### 3.4 流跡線解析

本研究で対象としたSPM計テープろ紙より切り抜いた2枚のスポットは、捕集された場所(測定局)と日時が明らかで、さらに1時間単位という高い時間分解能を持つ試料である。これらの情報とMSMで得られた風の場の情報を使用した流跡線解析によって、捕集されたエアロゾルの飛散経路を見積もった。各スポットの捕集開始時間である2011年3月12日20時と13日0時(ともに日本標準時, JST)における、測定局からの後方流跡線解析の結果をFig. 6a及びbに示した。各気塊の流跡線は1時間ごとにマーカーを付し、3時間おきにマーカーを大きくしてある。また、流跡線の色は計算の始点、すなわち測定局上空到達時における、各気塊の高度を表している。

Fig. 6aより、12日20時に測定局の上空に存在した気塊のうち、上空400 m以高のものについては1時間前、低高度のものについても2時間前には福島第一原発の上空に位置していたことが示された。この結果は、FH 12-a及びFH 12-bが福島第一原発から放出されたものであったと仮定した場合、推定される放出時間は早くとも18時であったということになる。この結果は、これらの放射性エアロゾルが15:36頃に発生した水素爆発により生成・放出されたものではなく、19:04より開始された海水注入の影響を受けて生成されたとする、先述の考察を支持するものである。続いて、Fig. 6bに示した13日0時の測定局における後方流跡線解析の結果については、測定局と原発の距離(約25 km)であれば1時間以内で移動可能であるとする結果であった。しかしながら、計算された各高度の流跡線のなかに、原発周辺20 km圏の上空を通過するものはなかった。ただし、今回の流跡線解析で用いたデータでは、特に地表付近で当時の気塊の動きを十分に再現できていない可能性が考えられる。当時の風速が弱かったことを考慮すると、接地逆転層が形成されていた可能性もあり、それが再現を困難にする一因になった可能性がある。よってFH 13については、FH 12-a及びFH 12-bと同様のタイミングで生成・放出されたものが地表付近を通過して13日0~1時に

測定局に飛来した可能性と、1号機からの放射性エアロゾルの放出が少なくとも13日0時頃まで継続していた可能性の双方が推定される。

いずれにせよ、本研究でSPM計テープろ紙より単離された放射性エアロゾルは、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比から推定されたとおり福島第一原発1号機に由来するものと考えられるが、その生成・放出の直接的要因は水素爆発ではなく、その後の海水注入に伴い揮発性の高いハロゲン化物が生成されたことが大きく影響している可能性が考えられる。

#### 4 結 言

2011年3月12日15時36分に発生した福島第一原子力発電所1号機の水素爆発のあとに、北方向約25 kmに設置されていた測定局で捕集されたSPM計テープろ紙から、12日20～21時及び13日0～1時に捕集された2枚のスプレットを切り抜いた。各スプレットから放射性エアロゾルを単離し、放射光マイクロビーム複合X線分析を含む1粒子レベルでのキャラクタリゼーションを実施した。本研究で発見された放射性エアロゾル3粒子は、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比から1号機由来であることが確かめられた。しかしながらその形状や大きさは、先行研究<sup>14)</sup>で原発周辺の土壌から発見されていた1号機の水素爆発由来とされるType BのCsMPとは明らかに異なっていた。また、EDSによってすべての粒子から共通してClが検出され、これは冷却のために注入された海水に由来するものであると考えられる。SR-μ-XRFの結果、本研究で発見された放射性エアロゾル3粒子から、核燃料由来と考えられるUをはじめとして、その核分裂生成物に帰属される重元素、さらには原子炉の構成材料と考えられる金属元素が検出されたが、これらの元素は粒子内で不均一に存在していた。Type BのCsMPが還元雰囲気下で揮発性が高くなるSrやBaを多く含んでいたのに対し、本研究で発見された放射性エアロゾルはこれらの元素を含まず、2号機由来とされるType AのCsMPと同様に、酸化雰囲気下で高揮発性となるRbを含んでいた。また、これまでCsMPの分析では報告例のないBrを含有していることが明らかになった。SR-μ-XANESでは、これらの放射性エアロゾルに含まれる金属元素が比較的酸化的な状態で存在し、さらにその一部が塩化物になっていることが示された。また、SR-μ-XRDにより粒子の母体が非晶質または結晶性の低い物質であることが示された。水素爆発由来とされるType BのCsMPとの物理・化学的性状の違い、さらにはCl及びBrを含むという組成的特徴から、本研究で発見された放射性エアロゾルは12日15:36頃に発生した水素爆発によって生成・放出されたものではなく、その後の19:04から開始された海水注入に伴い、揮発性の高いハロゲン化物が生成したことが、放射性エアロゾルの生成の要因の一つになった可能性が考えられる。こうした物

理・化学的性状は、これまでに発見・報告されていたType A及びType Bという2種類のCsMPとは明らかに異なるものであり、本研究によって新たなタイプのCsMPが発見されたと言える。

事故から年月が経つにつれて、短半減期の放射性核種の検出は困難になる。それに伴い、事故による放射性粒子そのものを分析する研究例は減少していくだろう。しかし、こうした事故由来の放射性粒子は当時の炉内環境を保存し、多くの情報を内包している貴重な「試料・資料」であることに変わりはなく、それらの分析手法も多角化している。今後もCsMPをはじめとした放射性粒子を対象とした研究が発展し、事故事象解明の足がかりになることを期待したい。

#### 謝 辞

本研究の一部は、「科研費新学術領域研究2409（領域代表：恩田裕一）」、「同15H00978（代表：中井 泉）」、「平成30年度放射性物質環境動態・環境および生物への影響に関する学際共同研究（代表：阿部善也）」、「平成30年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（国際共同型、代表：五十嵐康人）」及び「環境再生保全機構の環境研究総合推進費5-1501（代表：森口祐一）及び1-1802（代表：山澤弘実）」の支援により実施されました。記して謝意を表します。

本研究の放射光実験は、高輝度光科学研究センターSPring-8一般利用課題（課題番号：2016A1705）及び社会・文化利用課題（課題番号：2016B1811、2017A1719、2017B1757、2018A1704、2018B1748）として行われました。測定でご指導いただきました寺田靖子氏、新田清文氏、関澤央輝氏に厚く謝礼申し上げます。

（平成30年10月25～26日、第54回X線分析討論会において、一部発表）

#### 文 献

- 1) TEPCO: Tokyo Electric Power Company Holdings, <<http://www.tepco.co.jp/index-j.html>>, (accessed 2019-9-21).
- 2) MEXT: Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, <<http://www.mext.go.jp/>>, (accessed 2019-9-21).
- 3) Y. Igarashi, T. Kogure, Y. Kurihara, H. Miura, T. Okumura, Y. Satou, Y. Takahashi, N. Yamaguchi: *J. Environ. Radioact.*, **205–206**, 101 (2019).
- 4) K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen, Y. Igarashi: *Sci. Rep.*, **3**, 2554 (2013).
- 5) Y. Abe, Y. Iizawa, Y. Terada, K. Adachi, Y. Igarashi, I. Nakai: *Anal. Chem.*, **86**, 8521 (2014).
- 6) N. Yamaguchi, M. Mitome, K. Akiyama-Hasegawa, M. Asano, K. Adachi, T. Kogure: *Sci. Rep.*, **6**, 20548 (2016).
- 7) T. Kogure, N. Yamaguchi, H. Segawa, H. Mukai, S. Motai, K. Akiyama-Hasegawa, T. Yaita: *Microscopy*, **65**, 451 (2016).
- 8) S. Higaki, Y. Kurihara, H. Yoshida, Y. Takahashi, N. Shinohara: *J. Environ. Radioact.*, **177**, 65 (2017).

- 9) H. Miura, Y. Kurihara, A. Sakaguchi, K. Tanaka, N. Yamaguchi, S. Higaki, Y. Takahashi : *Geochem. J.*, **52**, 145 (2018).
- 10) T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, K. Iijima, T. Kogure : *Sci. Rep.*, **9**, 3520 (2019).
- 11) 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也 : JAEA-Data/Code 2012-018 (2012).
- 12) Y. Satou, K. Sueki, K. Sasa, K. Adachi, Y. Igarashi : *Anthropocene*, **14**, 71 (2016).
- 13) Y. Satou, K. Sueki, K. Sasa, H. Yoshikawa, S. Nakama, H. Minowa, Y. Abe, I. Nakai, T. Ono, K. Adachi, Y. Igarashi : *Geochem. J.*, **52**, 137 (2018).
- 14) 小野貴大, 飯澤勇信, 阿部善也, 中井 泉, 寺田靖子, 佐藤志彦, 末木啓介, 足立光司, 五十嵐康人 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **66**, 251 (2017).
- 15) S. Motai, H. Mukai, T. Watanuki, K. Ohwada, T. Fukuda, A. Machida, C. Kuramata, R. Kikuchi, T. Yaita, T. Kogure : *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **111**, 5 (2016).
- 16) G. Furuki, J. Imoto, A. Ochiai, S. Yamasaki, K. Nanba, T. Ohnuki, B. Grambow, R. C. Ewing, S. Utsunomiya : *Sci. Rep.*, **7**, 42731 (2018).
- 17) Y. Oura, M. Ebihara, H. Tsuruta, T. Nakajima, T. Ohara, M. Ishimoto, H. Sawahata, Y. Katsumura, W. Nitta : *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **15**, 1 (2015).
- 18) H. Tsuruta, Y. Oura, M. Ebihara, T. Ohara, T. Nakajima : *Sci. Rep.*, **4**, 6717 (2014).
- 19) H. Tsuruta, Y. Oura, M. Ebihara, Y. Moriguchi, T. Ohara, T. Nakajima : *Geochem. J.*, **52**, 103 (2018).
- 20) 三浦 輝, 栗原雄一, 山本政義, 山口紀子, 坂口綾, 桧垣正吾, 高橋嘉夫 : 日本地球惑星科学連合2018年大会にて発表 (2018).
- 21) Y. Pontillon, G. Ducros, P. P. Malgouyres : *Nucl. Eng. Des.*, **240**, 1843 (2010).
- 22) TEPCO : “各種操作実績取り纏め”, (2011) <[http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/plant-data/fl\\_7\\_Sousajisseki.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/plant-data/fl_7_Sousajisseki.pdf)>, (accessed 2019-9-21).

## Investigation of Physical and Chemical Characteristics of Radioactive Aerosols Emitted From Reactor Unit 1 by Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident

Seika ONOZAKI<sup>1</sup>, Yoshinari ABE<sup>\*1</sup>, Izumi NAKAI<sup>1</sup>, Kouji ADACHI<sup>2</sup>,  
Yasuhito IGARASHI<sup>3,4</sup>, Yasuji OURA<sup>5</sup>, Mitsuru EBIHARA<sup>5,6</sup>, Takafumi MIYASAKA<sup>2,7,8</sup>,  
Hisashi NAKAMURA<sup>7</sup>, Keisuke SUEKI<sup>9</sup>, Haruo TSURUTA<sup>10</sup> and Yuichi MORIGUCHI<sup>11</sup>

\* E-mail : y.abe@rs.tus.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

<sup>2</sup> Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0052

<sup>3</sup> Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, 2, Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494

<sup>4</sup> College of Science, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki 310-8512

<sup>5</sup> Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minami-Osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

<sup>6</sup> Department of Earth Sciences, School of Education and Integrated Arts & Sciences, Waseda University, 1-6-1, Nishi-waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8050

<sup>7</sup> Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904

<sup>8</sup> Japan Meteorological Business Support Center, 1-1, Nakamine, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0052

<sup>9</sup> Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8571

<sup>10</sup> Remote Sensing Technology Center of Japan, 3-17-1, Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001

<sup>11</sup> School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received June 7, 2019; Accepted July 7, 2019)

Three radioactive microparticles were separated from particles on filter tape samples collected hourly at a suspended particulate matter (SPM) monitoring site located at ~25 km north of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP), after the hydrogen explosion of reactor 1 on 12th March 2011. The <sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs radioactivity ratios of the three radioactive aerosol particles showed that they were derived from the FDNPP reactor 1, rather than reactors 2 or 3. The physical characteristics of these particles with < 10 μm in diameter and non-uniform shape are clearly different from those of radioactive particles generated by the hydrogen explosion of the FDNPP reactor 1. A significant amount of Cl was detected by energy dispersive X-ray spectrometry. Synchrotron radiation microbeam (SR-μ-) X-ray fluorescence (XRF) analysis showed that these particles contain a series of heavy elements related to the nuclear fuels and their fission products with a non-homogeneous distribution within the particles. In addition, the SR-μ-XRF identified trace amounts of Br in these particles; the element has firstly been found in radioactive particles derived by the FDNPP accident. In contrast to the hydrogen explosion-generated radioactive particles containing Sr and Ba, both of which are easily volatile under a reduction atmosphere, these elements were not rich in the particles found in this study. By the SR-μ-X-ray absorption near edge structure analysis and SR-μ-X-ray powder diffraction, it was found that these particles consist of an amorphous (or low crystalline) matrix containing metal elements with chemical states in a comparatively high state of oxidation or chloride. Based on these physical and chemical characteristics and a trajectory analysis of air parcels that passed over the SPM monitoring site, we concluded that these radioactive particles were generated and emitted into the atmosphere at the time of seawater injection for cooling the reactor after the hydrogen explosion.

**Keywords:** Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident; aerosol particle; synchrotron radiation X-ray analysis; radioactive material.