



キレート樹脂固相抽出法を用いた海水中の 難分析放射性核種ストロンチウム-90の 新規分析法の開発

田 副 博 文*

1. Introduction

大気圏内核実験により放出されたストロンチウム-90 (^{90}Sr) は、現在も海洋表層に残留しており、2011年時点での西部北太平洋における濃度は約 1.0 Bq m^{-3} と報告されている (Povinec et al., 2012)。東京電力福島第一原子力発電所の事故に伴い ^{90}Sr の海洋への放出が観測されている。2011年4月初旬には原子炉建屋に滞留した高濃度の汚染水が原発港湾内へと流出し、外洋域でもこの影響により 85 Bq m^{-3} の ^{90}Sr が検出された (Casacuberta et al., 2013)。この流出イベントによる ^{90}Sr の放出量は 90-900 TBq と見積もられている。また、2年後の2013年10月にも沿岸域での濃度上昇が観察されており、原発からの継続的な漏洩を示唆している (Castrillejo et al., 2015)。外洋域ではこの影響は速やかに希釈されてしまうため、海洋環境への影響を評価するためには、極低濃度の ^{90}Sr を定量できる分析技術が必要となる。

本研究では 0.2 Bq m^{-3} までの低 ^{90}Sr 濃度を定量できる分析法の開発を目指し、簡易・迅速な前処理法とキレート樹脂固相抽出法を組み合わせた実用的な分析技術の確立を行った。

低 ^{90}Sr 濃度の定量を達成するためには 20-40L の大量の海水試料を分析に用いる必要があり、通常の分析法ではまず 100 mL から数 L 程度まで減容する Sr の前濃縮を実施する。放射能測定法シリーズ「放射性ストロンチウム分析法」(MEXT, 2003) に取りまとめられた公定分析法では、イオ

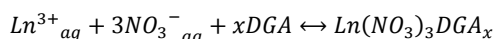
ン交換法 (Grahek and Rožmarić Mačefat, 2005)・炭酸塩共沈法 (Noshkin and Mott, 1967; Sugihara et al., 1959)・シュウ酸塩共沈法 (Bojanowski and Knapinska-Skiba, 1990) が採用されている。操作手順は非常に長く、煩雑であるが、習熟した分析者が行えば安定した回収率を得ることができる分析法である。多くの分析機関ではこれに則った分析法を採用する。環境アセスメントを業務として請け負う企業等ではイオン交換が採用し、大量の試料に対応した大型の濃縮設備を設置するケースが多い。大学等の研究室規模では炭酸塩共沈が多く用いられており、Sr をほぼ定量的に回収することが可能である。しかし、この方法では Sr や Ca だけでなく、Mg も共沈することが欠点となる。一方で、シュウ酸塩共沈では Sr 回収率は約 80-90% と低いものの Mg の混入は避けることができる。

前濃縮後には ^{90}Sr の精製が必要であり、特に同族元素である Ca を分離するために多段階の処理を行う必要がある。また妨害となるベータ放射核種 (ウラン系列・トリウム系列の放射性核種や ^{137}Cs , ^{210}Pb など) から分離も行うため、一連の処理に 1-2 週間の時間を要することとなる。海水の分析では、 ^{90}Sr ではなく、 ^{90}Sr と放射平衡にある ^{90}Y からのベータ線を計数することで、間接的に ^{90}Sr を定量する。化学分離により精製した ^{90}Sr を含む酸性溶液を 2 週間以上放置し、 ^{90}Y と ^{90}Sr の放射平衡が成立するのを待つ。ここから水酸化鉄共沈法により ^{90}Y のみをろ紙上に回収、ガスフ

*弘前大学被ばく医療総合研究所助教

ロー型 2 π 比例計数管を用いてベータ線を計測することで、間接的に ^{90}Sr 濃度を決定する。 ^{90}Y の半減期は 64 時間と比較的短いため、 ^{90}Y を ^{90}Sr から分離した後は速やかにベータ線計測を行うことが望ましい。しかし、1 日以内の前処理を完了することができれば、検出限界放射能に対する影響は小さい。そのため、 ^{90}Y を妨害元素・核種からの迅速な分離法を確立できれば、 ^{90}Sr の精製は必須ではない。

キレート樹脂固相抽出剤は 3 価・4 価の金属元素に高い選択的吸着性を示すものが多い。本研究で用いた DGA Resin はランタニドおよびアクチニド元素に対して、酸性条件下で高い分配係数が報告されている (Horwitz et al., 2005; Pourmand and Dauphas, 2010)。硝酸条件下ではランタニドの 3 価陽イオン (Ln^{3+}) は DGA と下記の反応により、高濃度硝酸溶液中で高い分配係数を示す (Van Hecke and Modolo, 2004)。



地球化学分野で REE の分離に良く用いられるキレート樹脂 TRU レジンや Ln レジンと異なり、硝酸溶媒では Fe が吸着しないことは DGA レジンの優れた点であり、水酸化鉄共沈による前濃縮との相性が非常に良い。

Tazoe et al. (2016) は 3L 以下の海水試料に対して、水酸化鉄共沈法およびキレート樹脂固相抽出法を用いて ^{90}Sr を定量した。本分析法では ^{90}Y

を海水や妨害元素から迅速に分離できるため (図 1)、面倒な Sr の前濃縮を省略している。1 バッチ 8 検体の試料を同時に取り扱ったとして、すべての試料前処理を約 4 時間で終了することができる。この方法を大容量の海水試料にそのまま適用することも可能であるが、水酸化鉄共沈の過程に 1-2 時間程度を要するため、他検体の試料を同時に処理することは難しい。また、大量の海水試料を分析直前まで保管することも問題となる。そのため、多検体の分析を円滑に進めるためにはまず ^{90}Sr の前濃縮を実施することが妥当と考えられる。

本研究ではシュウ酸カルシウム共沈による前濃縮とキレート樹脂 DGA レジンを用いた ^{90}Y の化学分離を組み合わせ、大量の海水を処理することでバックグランドレベルの低濃度 ^{90}Sr の定量を行った。どちらも既存の分離技術であるが相互に長所を生かし、より実用的な ^{90}Sr 分析法を確立する。

2. 方法

2.1 試薬

実験に用いた硝酸、塩酸、アンモニア水は関東化学製電子工業用グレードを用いた。Na, Mg, Sr, Y の標準溶液および担体溶液として原子吸光分析用標準液 $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ (関東化学) を用いた。その他は和光純薬製の特級試薬とした。塩化鉄 (III) 六水和物をジイソプロピルエーテルによる溶媒抽出法で精製した後、2 wt% になるよう超

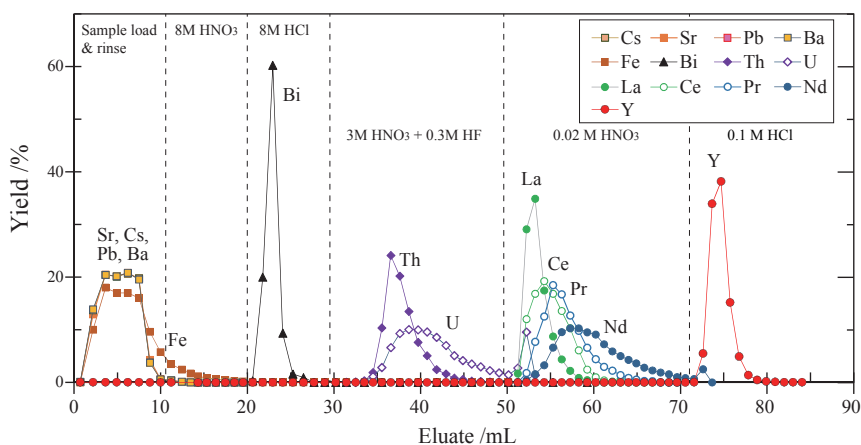


図 1. DGA レジン固相抽出法によるクロマトグラム

純水で希釈し Fe 担体溶液として用いた。

2.2 実験器具

固相抽出剤としてアイクロム社製 DGA Resin (粒径 50-100 μm) を 1 mL 充填したルアー型カラム (DN-1ML-R50-S) を用いた。DGA レジンカラムはアイクロム社製バキュームボックスに取り付け、ダイヤフラムポンプで大気圧 - (15k ~ 30 kPa) 程度に減圧することで試料および試薬をバキュームボックス内へ吸引する構造になっている (図 2)。こうしたタイプの固相抽出法ではカラム内部に空気を通過させ、樹脂間液まで完全に流下させるプロトコルとなっている場合が多い。しかし、DGA レジンは疎水性が高いため、空気を通過させた後の流路の再現性が低いことが予想される。本研究では DGA レジンカラムの直上に 3 方弁を取り付け、試料溶液と試薬の流路を切替式にした。試料溶液は 3 方弁上部に取り付けたシリンジから、試薬は別経路に接続したマニフォールド・試薬切替弁・試薬ボトルを通じて供給される。こうした構成とすることで試薬導入時以外に空気がカラムへ混入することを防止することができる。カラムは事前に 8 M 硝酸でコンディショニングを行い、分離に用いた。

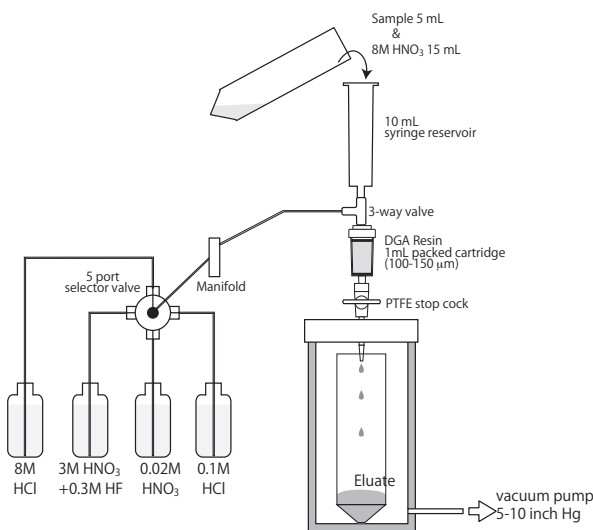


図 2. DGA レジン固相抽出法に用いる減圧ボックスシステムの模式図

2.3 測定装置

Na, Mg, Ca, Sr, Y の定量にはスペクトロ社製 ICP 発光分析装置 SPECTROBLUE-TI を用いた。ベータ線計測にはキャンベラ社製低バックグラウンド 2π ガスフロー型比例計数管 LB-4200 を用いた。計数ガスとして PR ガス (Ar 90 vol%+CH₄ 10 vol%) を用いる。弘前大学の LB-4200 は 8 個の検出器を備え、複数の試料を同時に長時間計測することに適している。それぞれの検出効率は約 50%、バックグラウンドは 0.4-0.5 cpm である。⁹⁰Y の検出下限放射能は 20 時間の計測で 3.6 mBq、60 時間の計測で 2.5 mBq となる。

3. 結果

3.1 シュウ酸塩共沈法の最適化

少量の海水試料を用いてシュウ酸塩共沈法による Sr および Ca の沈殿効率を求め、最適条件を決定した。海水試料 200 mL に対し、シュウ酸アンモニウムを加え攪拌した後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ICP 発光分析法によりろ液中の Na, Mg, Ca, Sr 濃度を定量し、それぞれの沈殿率を算出した。Ca および Sr の沈殿率はともに添加したシュウ酸濃度ともに線形的に増加し、25 mM でそれぞれ 97%、76% に達した (図 3a)。Ca および Sr の炭酸塩の溶解度はそれぞれ 1.1 mg/100 mL と 5.1 mg/100 mL (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005) である。海水中の濃度が高い Ca イオンはシュウ酸イオンと化学量論的に沈殿を形成するが、Sr は未飽和である。シュウ酸イオンは Ca との沈殿に消費されるため、実際の溶液中に存在するシュウ酸イオン濃度はさらに低い値となる。除去担体となる Ca が枯渇する 25 mM を超えるシュウ酸濃度では、Sr の沈殿率の増加は緩やかとなり、54 mM でも 88% であった。

シュウ酸および水酸化ナトリウムを用いた共沈法についても同様の実験を行った (図 3b)。海水試料にシュウ酸二水和物を加えると pH が 1.5 付近まで低下し、わずかに白色の沈殿が生成した。

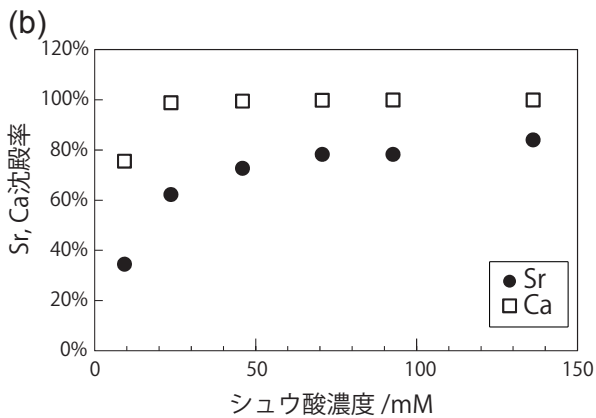
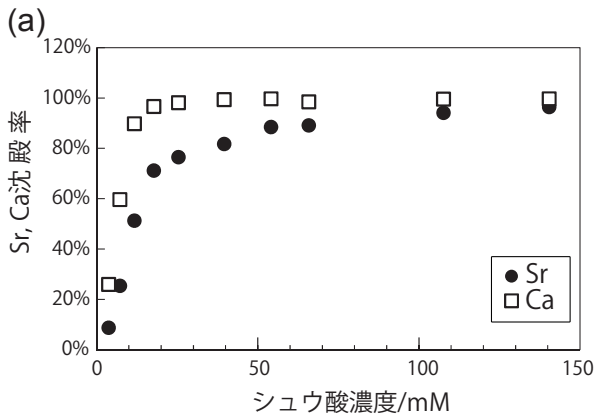


図3. シュウ酸アンモニウム一水和物 (a), シュウ酸二水和物および水酸化ナトリウム (b) を用いたシュウ酸共沈による Sr および Ca の沈殿率の変化

その後、水酸化ナトリウムを用いて pH を 8 に調整すると白色沈殿が増加した。これをろ過した後、ろ液に残留した元素濃度を定量した。Sr の共沈率は 46 mM で 73% と、シュウ酸アンモニウムを用いた場合と比べると 15% 程度低い値であった。この差は低 pH 領域では Sr の沈殿率が低く、Ca が優先的に沈殿していることを反映したと考えられる。そのため、pH が 8 前後の海水試料に直接シュウ酸アンモニウムを加えた方が、Sr を効率よくシュウ酸カルシウムに共沈させることが可能である。

以上の結果から Sr の前濃縮のためにシュウ酸アンモニウム一水和物を用い、海水 1 L あたりに対して 7.5 g のシュウ酸アンモニウム一水和物を添加することとした。実際の分析では傾斜法により上澄み液を除去する際に沈降しにくい細かい粒子が流出するため、Sr 回収率は 80% 程度である。

混入する Na および Mg 量は炭酸塩共沈法に比

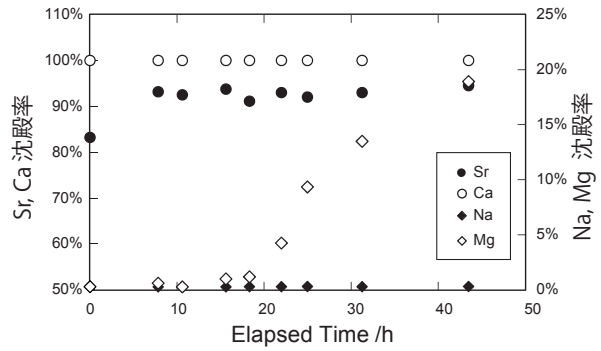


図4. シュウ酸アンモニウム添加後の Sr, Ca, Na, Mg の沈殿率の時間変化

べ、非常に少なく、0.3% 以下である (図4)。しかし、シュウ酸アンモニウム添加後の時間経過とともに Mg 沈殿率の増加が観察されている。Mg 塩の精製は Sr 沈殿率に寄与せず、沈殿量の増加や化学分離の妨げになる。シュウ酸アンモニウム一水和物の添加後、沈殿物を沈降させるために静置するが、20 時間以内に上澄み液を除去する必要がある。

Sr 回収率を向上させる方法として、シュウ酸塩共沈生成後の海水試料に対し、Ca を添加することが有効である (図5)。海水試料に 5 mM となるよう Ca (例えば、海水試料 20 L に対して 1 M 塩化カルシウム水溶液 100 mL) を添加することで、未反応のシュウ酸イオンと沈殿を生成し、Sr 回収率を向上させることができる。

3.2 分析妥当性の評価

新規分析法の妥当性評価のため、同じ海水試料

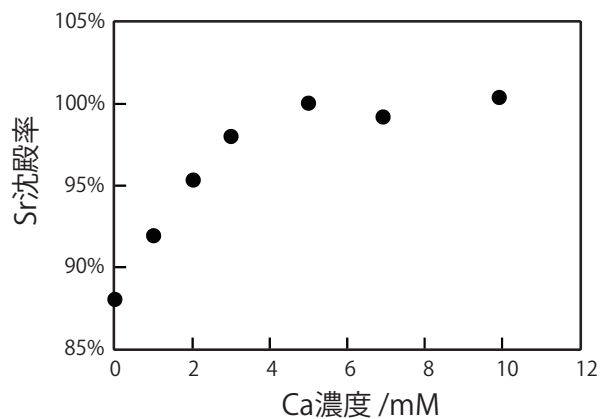


図5. シュウ酸アンモニウム共沈後に塩化カルシウム水溶液を添加した際の Sr 沈殿率の変化

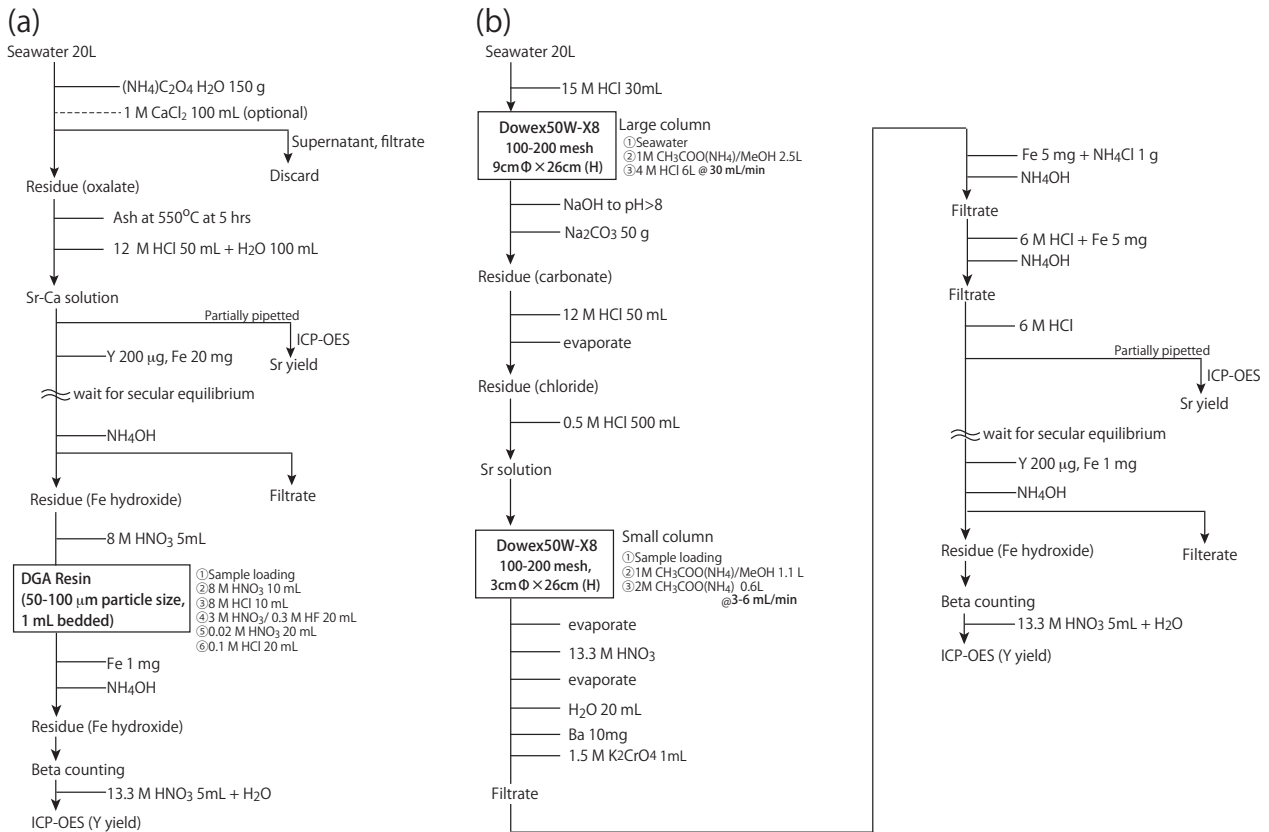


図 6. 海水試料中の ^{90}Sr 分析 (a: 新規分析法, b: 従来法) のフローチャート

との比較実験を用いて文部科学省による公定分析法との比較実験を行った (図 6). 分析法比較用の海水試料は、学術研究船白鳳丸 KH-15-1 次航海における観測点 A11 (36°00.0'N, 146°00.0'E) で、200L の表層海水を採取した。海水試料は 20L ずつポリエチレン製容器に保存した。新規分析法および公定分析法を用いてそれぞれ 5 試料の海水試料を分離・計測し、 ^{90}Sr 濃度を決定した。ここでは環境モニタリングでも広く用いられているイオン交換樹脂による前濃縮および Sr の精製を採用し、環境総合テクノス株式会社において前処理を実施した。

20 L の海水試料に約 150 g のシュウ酸アンモニウム・一水和物を加え、激しく攪拌する。20 時間後、上澄み液を傾斜法で 1~2 L まで廃棄した後、シュウ酸塩沈殿を定量ろ紙 (5C, 東洋ろ紙) で濾別した。沈殿物を、炭酸塩に加熱分解 (550°C × 5 時間) し、12 M 塩酸 50 mL に溶解する。残渣を濾別した後、超純水で溶液量を 150 mL に調整した。ここで試料のごく一部を分けと

り、ICP 発光分析で Sr 回収率を決定した。Y 担体溶液 0.2 mL および Fe 担体溶液 2 mL を加えた。 ^{90}Sr と ^{90}Y が放射平衡に達するまで放置した。水酸化鉄共沈法により ^{90}Y を GF/F ろ紙上に捕集し、ろ紙とともに 50 mL 遠沈管に回収した。これに 8 M 硝酸 5 mL を加え、ろ紙上の沈殿物を溶解する。この溶解液を DGA レジンに導入することで ^{90}Y を化学分離する。

カラム上部シリンジから試料溶液を導入した後、試料溶液の入っていた遠沈管及び GF/F ろ紙を 3 mL 硝酸で 2 回洗浄しこれもシリンジから導入した。これらの操作中、カラムへの空気の混入を防ぐため、溶液上端がシリンジ最下部に到達した時点でバルブを閉じ、送液を停止した。試料溶液の溶媒として用いる 8 M 硝酸では Na, Mg, Ca, Sr などの海水主要成分に加え、ベータ線放出核種を含む可能性のある Pb, Ba, Ra も吸着せず、カラムを通過する。さらにカラムを試薬流路側から導入した 10 mL の 8M 硝酸で洗浄した。その後、8 M 塩酸 10mL で Bi, 3M 硝酸 +0.3M フッ化水素

酸混合液 20 mL で U および Th を溶離した(図 1)。Y と類似した性質を持つ 3 価の希土類元素群のうち、特に La から Nd までの軽希土類 (L-REE) には核分裂反応により短寿命の放射性核種が生成する。これらを除去するために 0.02M 硝酸溶液 20 mL を通液した。その後、0.1 M 塩酸 20 mL で ^{90}Y を回収した。Sm より原子番号の大きい REE は Y と同じ画分に溶離されるため、原子力関連施設の事故直後には計測時の半減期の確認やガンマ線計測との併用が必要となる。 ^{90}Y を含む画分から一部を分取・希釈し、ICP 発光分析により Y 回収率を求めた。

分離した ^{90}Y 溶液に Fe 担体 1 mg を加えて、水酸化鉄共沈を行った。沈殿物を孔径 0.45 μm のセルロース混合エステル製メンブレンフィルターで濾別。乾燥した後、アクリル製ホルダーにセットした。これをベータ線計測試料として 60 時間のベータ線計測に用いた。

比較用の従来法として、海水試料 20L に 15M 塩酸 30 mL を加え、陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W-X8, 100-200 mesh) を充填したカラム (内径 9 cm \times 高さ 26 cm) に送液した。その後、1M 酢酸ナトリウム / メタノール溶液 2.5 L で洗浄し、

Sr を 4M 塩酸 6L で溶離した。水酸化ナトリウムで pH を 8 以上に調整した後、炭酸ナトリウム 50 g を加え、炭酸塩沈殿を生成した。この沈殿を塩酸に溶解し、蒸発乾固した。0.5 M 塩酸 500 mL に再溶解し、陽イオン交換カラム (Dowex 50W-X8, 100-200 mesh, 内径 3 cm \times 高さ 26 cm) へ送液した。残留する Ca, Pb, Bi を 1 M 酢酸アンモニウム / メタノール溶液 1.1 L で除去し、Sr は 2 M 酢酸アンモニウム水溶液で溶離した。さらにクロム酸共沈を行い、Ba および Pb を除去した。このろ液に対し、さらに 2 回の水酸化鉄共沈を行い、妨害核種を除去した。こうして得られた ^{90}Sr 溶液に 6 M 塩酸を加え酸性化した後、一部を Sr 回収率測定用に分取した。この時点で試料溶液中に Sr のみが含まれており、子孫核種である ^{90}Y も除去されている。放射平衡が成立後、新規分析法と同様にベータ線計測を実施した。

新規分析法は従来法に比べ、クロマトグラフィー、共沈、蒸発が簡略化され、工程数が大幅に減少した (表 1)。従来法では複数回の水酸化鉄共沈やクロム酸共沈を行っていた妨害核種の除去は、DGA レジンをを用いた固相抽出法のみで達成可能である。試料処理時間として従来法では

表 1. 新規分析法と従来法の比較

	新規分析法 シュウ酸共沈 + DGA レジン固相抽出	従来法 陽イオン交換 + クロム酸共沈
工程数		
前濃縮		
共沈	1	1
クロマトグラフィー	0	1
ろ過	2	1
灰化	1	0
蒸発乾固	0	1
精製 + ミルキング		
共沈	2	5
クロマトグラフィー	1	1
ろ過	2	4
蒸発乾固	0	2
処理時間	8 hrs	34 hrs
Sr 回収率	80.0 \pm 1.5	94.6 \pm 2.9
Y 回収率	91.9 \pm 1.9	88.1 \pm 9.8
^{90}Sr 放射能濃度* / Bq m ⁻³	0.81 \pm 0.06	0.81 \pm 0.07
分析試料数 n	5	5

*放射壊変による減衰補正日は試料採取日 (2015 年 3 月 11 日) とする。

表2. 西部北太平洋で採取した表層海水試料中の⁹⁰Sr放射能濃度

分析法	試料番号	試料重量 /kg	回収率		⁹⁰ Sr放射能濃度*	
			Sr /%	Y /%	/ Bq m ⁻³	(RSD)
新規分析法 シュウ酸共沈 + DGA レジン固相抽出	1	20.63	82.2	92.1	0.89 +/- 0.06	(6.8%)
	2	20.76	79.7	94.5	0.73 +/- 0.06	(8.6%)
	3	21.76	80.8	91.5	0.81 +/- 0.06	(7.4%)
	4	20.06	78.7	89.3	0.80 +/- 0.08	(10.0%)
	5	20.88	78.4	92.3	0.81 +/- 0.07	(9.2%)
	平均値		80.0	91.9	0.81 +/- 0.06	(6.9%)
従来法 陽イオン交換 + クロム酸共沈	6	22.52	95.3	70.7	0.84 +/- 0.06	(6.7%)
	7	20.63	92.8	94.3	0.82 +/- 0.05	(6.0%)
	8	20.76	90.9	90.7	0.74 +/- 0.05	(6.9%)
	9	21.76	98.5	92.7	0.73 +/- 0.04	(6.1%)
	10	20.06	95.4	92.0	0.91 +/- 0.05	(5.7%)
	平均値		94.6	88.1	0.81 +/- 0.07	(9.2%)

*放射壊変による減衰補正日は試料採取日(2015年3月11日)とする。

34時間を要しており、特に大容量のイオン交換には16時間と大型の自動システムが必要となる。新規分析法ではこの約1/4の8時間まで短縮された。なお、この時間には沈殿静置(15-20時間)および放射性平衡の成立を待つ(2週間)の時間を含んでいないが、沈殿生成・静置操作には特殊な器具を使用しないため他検体の同時処理が可能である。海水試料の保管に用いられることが多いロンテナーなどのポリエチレン製容器をそのまま用いることができる。また、シュウ酸共沈法はpH調整や正確な試薬の分取を必要としない極めて簡便なSr濃縮法であるため、船上での処理にも適している。今回の比較実験ではSr回収率に関しては、従来法(94.6 ± 2.6%, n=5)に比べ新規分析法(80.0 ± 1.6%, n=5)は15%低かったが、Caを添加することで改善が見込まれる。

西部北太平洋で採取した海水試料中の⁹⁰Sr濃度を分析した結果は、0.81 ± 0.06 Bq m⁻³ (n=5)であった(表2)。ベータ線の計数率の時間変化は、⁹⁰Yの半減期と一致しており、妨害となるベータ線放出核種の存在は確認されなかった。この結果は従来法(0.81 ± 0.07 Bq m⁻³, n=5)とよく一致していた。検出下限放射能濃度は0.2 Bq m⁻³であり、バックグランドレベルの海水中⁹⁰Srを分析するために従来法の代替として利用できるものとなった。

3.3 福島県沿岸で採取した海水試料への適用

2013年に東京海洋大学の実習船海鷹丸UM-13-5次航海において採取した表面海水に本分析法を適用した例を示す。海水試料はすべて20Lずつ採取し、⁹⁰Sr分析に用いたため検出下限放射能濃度は0.2-0.3 Bq m⁻³であり、原発事故以前の太平洋表層の値を検出することが可能である。図7(a)および図7(b)には検出下限放射能濃度を仮想的に高くした場合に得られる仮想的なデータを示し、図7(c)には得られたすべてのデータを示した。2013年当時に東京電力により実施されていたモニタリングでは検出下限放射能濃度が約20 Bq m⁻³の分析値が報告されていた。この場合、⁹⁰Srを検出することができるのは原発から10km程度南側の2点でのみとなり、分布の状況を捉えることは困難である。10 Bq m⁻³以上のデータ(図7b)では沿岸域に検出下限値を超える分布が捉えられるようになる。大量の海水を用いた高感度分析(検出下限放射能濃度 < 0.3 Bq m⁻³)を行うことで初めて空間的な分布状況を捉えることができる。福島第一原子力発電所から南へと沿岸に沿って漏えいの影響が表層に広がっており、約60km離れた小名浜沖でも12 Bq m⁻³であった。こうした分布は2011年の汚染水直接漏えいイベントの際に航空機観測(Inomata et al., 2014)やモデルシミュレーション(Tsumune et al., 2012)で得られた結果とも類似している。⁹⁰Sr

の高濃度域は高温・低塩分の沿岸水の分布と一致した。一方で外洋側には親潮から分岐・南下した低水温・低塩分水が存在しており、ここでの ^{90}Sr

は 0.8 Bq m^{-3} であり、事故以前の値と誤差範囲内で一致する。ただし、数点では福島第一原子力発電所由来の ^{134}Cs も検出されており、大気放出や再循環により事故の影響が表れていた。

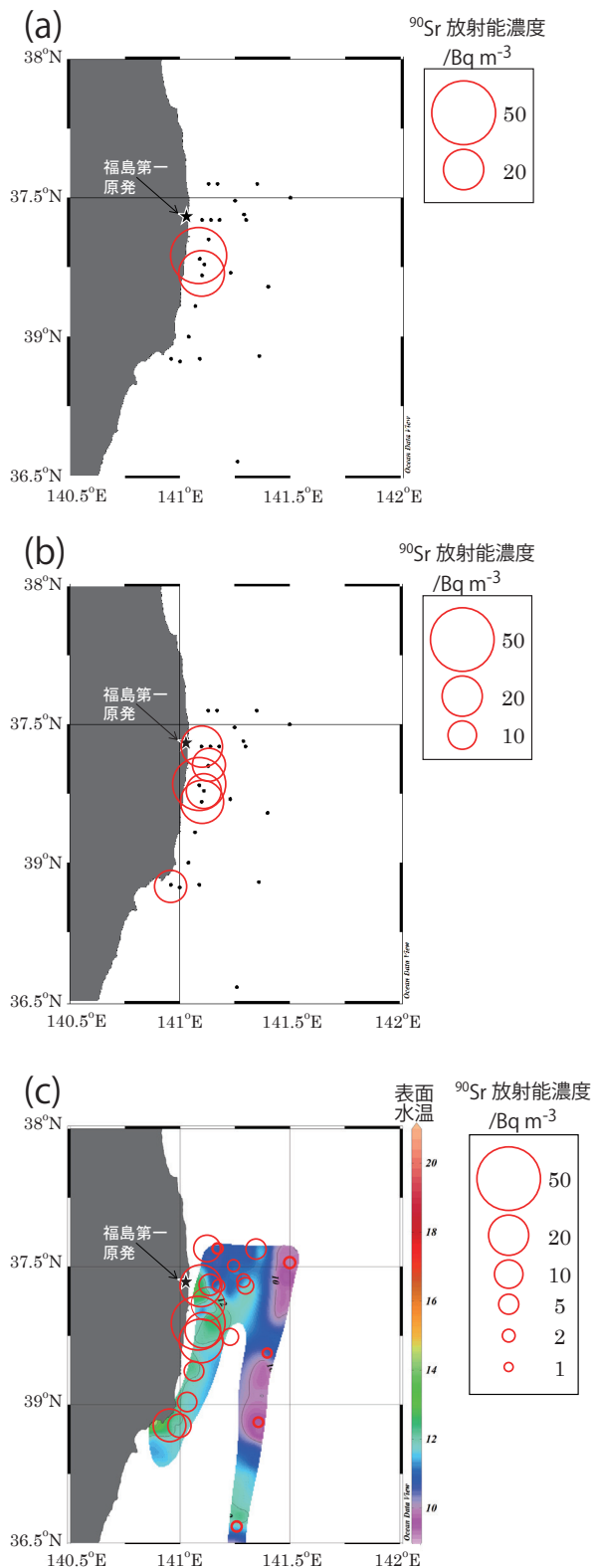


図7. 2013年5月の福島県沿岸における表層海水中の ^{90}Sr 濃度の分布 (a) $>20 \text{ Bq m}^{-3}$, (b) $>10 \text{ Bq m}^{-3}$, (c) all data (検出下限放射能濃度 $=0.2 \text{ Bq m}^{-3}$)

4. 結論

海水中のバックグランドレベルの低濃度 ^{90}Sr を定量するために、DGA レジン固相抽出法に適したシュウ酸アンモニウム共沈法を用いた前濃縮技術を確立した。新規分析法では pH 調整を必要とせずシュウ酸アンモニウムを添加するだけで Sr を回収することが可能である。外洋海水に新規分析法を適用したところ、従来法である陽イオン交換法とよく一致した定量値が得られた。従来法に比べ、操作が極めて簡略化されており、今後の環境モニタリング等で広く利用できると期待される。

5. 謝辞

この度海洋化学奨励賞を受賞するにあたって、ご推薦いただいた弘前大学被ばく医療総合研究所の山田正俊博士ならびに選考委員の皆様をはじめ海洋科学研究所関係者の皆様にご多大なご世話になりました。厚く御礼申し上げます。本研究を遂行するに当たり、東京大学大気海洋研究所の小畑元博士、北海道大学の西岡純博士には、試料採取や処理、測定そして議論において多大なるご尽力・ご協力を頂きました。海水試料の分析に当たっては株式会社環境総合テクノス計測分析所の十亀清さん・富田正利さん・南村慎也さんにご協力いただきました。また、これまで参加した海洋観測には白鳳丸・海鷹丸による研究航海の船長をはじめ乗船者の方々にも多大なご協力をいただきました。この場をお借りして、深く御礼申し上げます。

6. 文献

Bojanowski, R. and Knapinska-Skiba, D. (1990) Determination of low-level ^{90}Sr in environmental materials: A novel approach to the classical method. Journal of

- Radioanalytical and Nuclear Chemistry 138, 207–218.
- Casacuberta, N., Masque, P., Garcia-Orellana, J., Garcia-Tenorio, R. and Buesseler, K.O. (2013) Sr-90 and Sr-89 in seawater off Japan as a consequence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident. *Biogeosciences* 10, 3649–3659.
- Castrillejo, M., Casacuberta, N., Breier, C.F., Pike, S.M., Masqué, P. and Buesseler, K.O. (2015) Reassessment of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, and ¹³⁴Cs in the Coast off Japan Derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Accident. *Environmental Science & Technology*.
- David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, BocaRaton, FL, 2005
- Grahek, Ž. and Rožmarić Mačefat, M. (2005) Determination of radioactive strontium in seawater. *Analytica chimica acta* 534, 271–279.
- Horwitz, E., McAlister, D., Bond, A. and Barrans Jr, R.E. (2005) Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications. *Solvent extraction and ion exchange* 23, 319–344.
- Inomata, Y., Aoyama, M., Hirose, K., Sanada, Y., Torii, T., Tsubono, T., Tsumune, D. and Yamada, M. (2014) Distribution of radionuclides in surface seawater obtained by an aerial radiological survey. *Journal of Nuclear Science and Technology* 51, 1059–1063.
- Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan: MEXT (2003) 放射性ストロンチウム分析法. 放射能測定法シリーズ 2.
- Noshkin, V.E. and Mott, N.S. (1967) Separation of strontium from large amounts of calcium, with application to radiostrontium analysis. *Talanta* 14, 45–51.
- Pourmand, A. and Dauphas, N. (2010) Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta* 81, 741–753.
- Povinec, P.P., Hirose, K. and Aoyama, M. (2012) Radiostrontium in the Western North Pacific: Characteristics, Behavior, and the Fukushima Impact. *Environmental Science & Technology* 46, 10356–10363.
- Sugihara, T.T., James, H.I., Troianello, E.J. and Bowen, V.T. (1959) Radiochemical Separation of Fission Products from Large Volumes of Sea Water. Strontium, Cesium, Cerium, and Promethium. *Anal. Chem.* 31, 44–49.
- Tazoe, H., Obata, H., Yamagata, T., Karube, Z.i., Nagai, H. and Yamada, M. (2016) Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring. *Talanta* 152, 219–227.
- Tsumune, D., Tsubono, T., Aoyama, M. and Hirose, K. (2012) Distribution of oceanic Cs-137 from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant simulated numerically by a regional ocean model. *Journal of Environmental Radioactivity* 111, 100–108.
- Van Hecke, K. and Modolo, G. (2004) Separation of actinides from Low Level Liquid Wastes (LLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261, 269–275.