

土壤中非放射性セシウムの分析法及び都内農地における下方移行

小杉 有希^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a, 中江 大^b

2011年3月の福島第一原子力発電所の事故により、都内の土壤表面にもセシウム134やセシウム137が降下した。これらの放射性核種が土壤中を鉛直方向に移動し、都民が飲用井戸などの生活用水として利用している地下水に混入する可能性がある。そこで、非放射性セシウムをトレーサーとして用い、土壤中のセシウム分析法を確立し、その分析法を用いて都内農地における土壤中移行を調査した。

土壤中非放射性セシウムの分析は、土壤に硝酸及びフッ化水素酸を加えマイクロウェーブを用いて分解した後、誘導結合プラズマ質量分析計で定量する方法を検討し、土壤分取量0.1 g及びフッ化水素酸3 mLで良好な結果が得られた。本法の定量下限値は0.2 mg/kg、添加回収率は93±5%であり、土壤中セシウムの分析法に適用可能であった。

平成24年4月から平成26年4月までの期間における都内農地における非放射性セシウムの土壤中移行調査結果は以下のとおりであった。耕作地では、1年の間に散布セシウムの一部が深さ0-20 cmから20-30 cmの下層部へ移行したが、その後さらに下層部には移行せず、深さ20-30 cmにセシウムが蓄積されていた。非耕作地では、1年の間に散布セシウムの約40%が深さ0-10 cmから10-20 cmに移行した。この結果、耕作地及び非耕作地のどちらにおいても非放射性セシウムは散布1年後には10 cm程度鉛直方向に移行していることが分かった。

キーワード：非放射性セシウム、分析法、土壤中移行

はじめに

2011年3月に起こった福島第一原子力発電所の事故によって大量の放射性物質が環境中に放出され、その一部は東日本を中心に地表面に降下した。降下した当時は、ヨウ素131等の半減期の短い核種が河川や水道水から検出され、水道水の供給が停止するなど住民の生活に大きな影響を与えた^{1) 2)}。事故から3年が経過した現在、都内においても比較的半減期の長いセシウム134やセシウム137（以下、放射性セシウムという）が土壤中に残存している³⁾。このため、これらの核種が土壤中を鉛直方向に移動し、地下水に混入することが懸念される。

そこで我々は、放射性セシウムの同位体で、理化学的性状が同様とみなすことができる非放射性セシウムのセシウム133（以下セシウムという）をトレーサーとして用い、セシウムの鉛直方向への土壤中移行を調査中である。今回は、土壤中非放射セシウムの分析法の検討結果及び都内農地における平成24年4月から平成26年4月までのセシウム土壤中移行調査結果を報告する。

調査方法

1. 土壤中セシウム分析法の検討

土壤を酸で分解し、誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて測定する方法を検討した。

1.1 試薬

セシウム標準液として、市販のセシウム標準液（関東化学、化学分析用、1000 mg/L）を用いた。硝酸は和光純薬

社製超微量分析用を、フッ化水素酸は和光純薬社製特級を用いた。

1.2 器具及び機器

マイクロウェーブ分解用の容器は100 mLテフロン製を、分解後の処理及び標準液調製用は50 mLポリプロピレン製容器を用いた。酸等を量り取るピペットは0.02-0.2 mL、0.1-1 mL、1-10 mLのマイクロピペットを適宜用いた。

マイクロウェーブ分解装置はアクタック社製スピードウェーブ4を用いた。分解条件を表1に示す。

誘導結合プラズマ質量分析計は、Agilent社製7500ceを用いた。分析条件を表2に示す。

表1. マイクロウェーブ分解装置の分解条件

パラメータ	条件
機種	スピードウェーブ4（アクタック）
分解容器容量	100 mL
分解条件	160°C（1分）-210°C（20分）

表2. ICP-MSの測定条件

パラメータ	条件
機種	7500ce（Agilent）
プラズマ出力	1500 W
キャリアガス	0.72 L/min
メイクアップガス	0.3 L/min
総測定時間	5.52 秒
測定質量数	133（Cs）、115（In：内部標準物質）

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

1.3 土壌の酸分解条件の検討

土壌中放射性セシウムは、腐食物質にいったん吸着した後、土壌粘土を構成する2:1型層状ケイ酸塩中に存在するフレイド・エッジに吸着する⁴⁾。散布したセシウムの到達深度を調査するためには、土壌に含有する全てのセシウムを対象として測定する必要があると考えられる。そこでケイ素で構成されている粘土鉱物の分解が可能なフッ化水素酸を使用し、土壌をマイクロウェーブ分解装置で分解する方法であるUSEPAのMethod 3052⁵⁾を参考にして前処理の条件を検討した。酸分解を含む前処理の方法を図1に示す。

今回、分析に供する土壌量及び添加するフッ酸量について検討を行った。Method 3052によると、分析に供する土壌量は最大0.5 g、フッ化水素酸添加量は3 mLであることから、これらの量を最大値として分解条件を検討した。

分析に供した試料は移行調査を実施した区画から採取した土壌を用い、硝酸の添加量は10 mLに固定した。各条件についてn=3で分解実験を行い、分析値、標準偏差及び相対標準偏差を算出した。

1.4 乾固状態の加熱下におけるセシウム回収率の検討

ICP-MS分析では、フッ化水素酸を含有する試料は試料導入部を構成するガラスを侵食するため、分析することができない。フッ化水素酸を除去するためには試料を乾固近くまで蒸発させる必要があるが、その際にセシウムが揮散する可能性がある。そこで試料乾固後、過剰に加熱した場合のセシウム残存率を調査した。セシウム標準液を精製水で希釈し、20 µg/L及び50 µg/Lセシウム水溶液を調製した。各水溶液を30 mLずつポリプロピレン製容器に分取し、100°Cで加熱濃縮し、約0.2 mLとしたもの(乾固直前)と、乾固させた後さらに1時間加熱を続けたもの(乾固)を作り、それぞれ放冷後に硝酸(1+10)で定溶とし、その濃度を比較した。

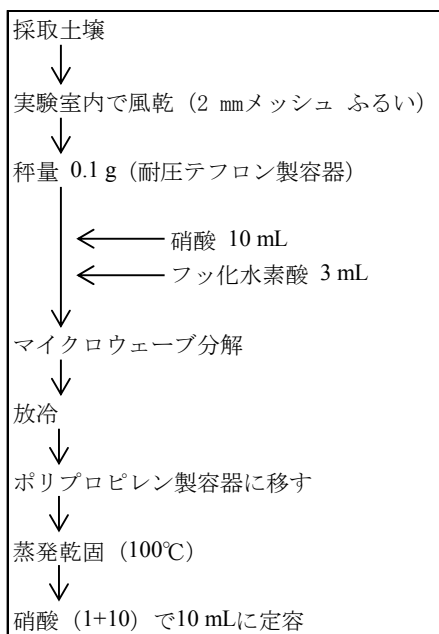


図1. 土壌の前処理の方法

1.5 分析法の定量下限値及び添加回収試験

移行調査予定地の土壌を用いて本分析法による並行試験(n=5)を行い、その標準偏差を算出し、標準偏差の10倍(10SD)を分析法の定量下限値とした。

また、移行調査予定地の土壌を用いて添加回収試験を行った。セシウムの添加濃度 1 mg/kg (風乾土あたり)とし、添加回収率及び並行精度(n=5)を算出した。

2. セシウムの土壌中移行調査

2.1 調査地点

移行調査は、東京都立川市内の同一敷地内における耕作地(実験用圃場内)及び非耕作地(見本林内)とした。耕作地は深さ約20 cmまで耕耘しており、通常の施肥をしている。非耕作地は見本林内で周囲に樹木があるが、実験区画内は開けている環境であった。この敷地の土壌は黒ボク土である。

2.2 散布セシウム及び散布方法

散布用セシウムは、塩化セシウム(和光純薬、特級)を乳鉢で微細化したものを用いた。耕作地は20 m×10 mの実験用圃場を縦2区画に分割し、一方をセシウム散布区画、もう一方を非散布区画とした。非耕作地は4 m×4 mの土地をセシウム散布区画、その周辺の土地を非散布区画とした。微細化した塩化セシウムは、耕作地の土壌の一部と混合した後、土壌表面に均一になるように散布した。散布後、耕作地は深さ約20 cmまで耕耘し、その後作物を栽培した。非耕作地は耕耘せず、調査期間は手作業による除草のみを行った。

2.3 土壌採取方法、採取期間及び頻度

土壌採取には、直径5 cm、深さ方向に10 cm毎に目盛がついた、深さ50 cmまで採土可能な土壌採取器(大起理化学工業株式会社製)を用いた。ただし表層のみを採取する場合は、スコップを用いた。耕作地は区画が細長いため、それぞれさらに3区画に分割し、各区画3点から採取して深度別に混合した(n=3)。非耕作地は、区画内から4点採取し深度別に混合した(n=1)。採取した土壌を混合、風乾後、2 mmメッシュのふるいを通し、ポリプロピレン製の袋に保存した。土壌の採取は平成24年4月から平成26年4月までの期間に耕作地は数か月に1回、耕作土層である深さ20 cmまで、各年の4月のみ10 cm毎に深さ50 cmまでの土壌を採取した。非耕作地は年1回10 cm毎に深さ50 cmまでの土壌を採取した。

2.4 分析項目

採取した土壌は、土壌中セシウム及び土壌理化学的性状(全炭素、全窒素、腐植、C/N比、pH、EC、可給態リン酸、陽イオン交換容量、交換性塩基(Na、K、Ca、Mg)、塩基飽和度、石灰飽和度、苦土飽和度、カリ飽和度)を分析した。

結果及び考察

1. 土壌中セシウム分析法の検討

1.1 土壌の酸分解条件の検討

硝酸添加量を10 mLに固定し、分析土壌量及びフッ化水素酸の添加量を変化させた場合の変動係数の変化を表3に示す。土壌量0.05及び0.1 gで変動係数が比較的小さかった。分取量が多い方がサンプル採取時のばらつきを少なくすることができることから、この2段階のうち、より分取量の多い0.1 gを分析法に採用した。土壌分取量を0.1 gとして、フッ化水素酸の添加量を変化させると、最も多い添加量である3 mLで分析値が最も高く、変動係数も2%と小さかった。この結果から、土壌分取量は0.1 g、フッ化水素酸は3 mLとすることとした。

1.2 乾固状態の加熱下におけるセシウム回収率の検討

20 µg/L及び50 µg/Lのセシウム水溶液30 mLを乾固直前まで加熱し、希硝酸に溶解させたもの及び乾固後さらに1時間加熱を続けた後希硝酸に溶解させたものの回収率を表4に示す。どちらの濃度においても乾固直前、乾固後の回収率に違いがみられなかった。この結果、乾固後さらに1時間加熱を続けてもセシウムは失われないことが分かったことから、乾固後30分加熱し、フッ化水素酸を完全に除去することとした。

1.3 分析法の定量下限値及び妥当性評価

本分析法による並行試験の結果を表5に、添加回収試験の結果を表6に示す。これらの結果から、本分析法の定量下限値は0.2 mg/kg、添加回収率は93±5%となり、本分析法は土壌中セシウムの分析法として適当であることがわかった。

2. セシウムの土壌中移行調査

2.1 耕作地の土壌中セシウム濃度の変化

平成24年4月から平成26年4月までの耕作地表層（0-20 cm）における土壌中セシウムの変化を図2に示す。エラーバーは1回採取ごとのn=3の測定値のばらつきを示している。1回の採取ごとのばらつきは少なかったため、土壌採取地点によるばらつきは少ないと考えられた。

セシウム散布区画表層における土壌中セシウム濃度の平均値は乾土当たり6.9±2.3 mg/kgであった。セシウム濃度は4月に低く、8月に高い季節的変動がみられた。この原因を推測するため、平成24年の4月及び8月の土壌中セシウム濃度と土壌の理化学的性状との相関をしらべた。その結果、EC、交換性ナトリウム、カリ飽和度及び交換性カリウムと強い正の相関がみられた（ $r=0.984, 0.982, 0.882$ 及び0.864）。また、C/N比及びpH（H₂O）と負の相関がみられた（ $r=-0.823$ 及び-0.771）。このことからセシウムは1価の陽イオンと同じ挙動を示すことが推察されたが、そのメカニズムについては調査中である。非散布区画における季節的変動は散布区画と比較して小さく、セシウム濃度の平均値は乾土当たり2.1±0.8 mg/kgであった。この値は、既報と同程度の濃度であった⁹⁾。また、このデータを線形回帰

すると、散布区画、非散布区画とも緩やかに濃度が減少する傾向がみられた。回帰直線の傾きを比較すると、散布区画の方が非散布区画よりも減少の傾きが大きいことから、散布したセシウムが表層からより深い層へ移動している可能性が示唆された。

表3. 分析土壌量及びフッ化水素酸の添加量の差による変動係数（%）の変化

フッ化水素酸 添加量	土壌分取量		
	0.05 g	0.1 g	0.5 g
HF 0 mL	3	10	102
HF 1 mL	9	8	114
HF 2 mL	11	10	79
HF 3 mL	1	2	141

表4. 乾固直前及び乾固後1時間加熱後の回収率（%）

	添加濃度 ^{*1}	
	20 µg/L	50 µg/L
乾固直前	113±3 ^{*2}	108±1
乾固後1時間加熱	100±1	109±1

*1：セシウム水溶液30 mLを用いた

*2：回収率±SD

表5. 本分析法による並行試験の結果

試行番号	分析値 (mg/kg)
1	2.330
2	2.318
3	2.313
4	2.303
5	2.284
平均値	2.310
標準偏差SD	0.017
定量下限値	0.17

表6. 本試験法によるセシウムの添加回収試験の結果

試行番号	添加回収率 (%)
1	97
2	88
3	93
4	97
5	87
平均値	93
標準偏差SD	5

(添加濃度 1 mg/kg 風乾土)

また調査期間中の4月採取分においては、両区画において10 cmごとに50 cmまで深度別調査を行った。その結果、ほとんどの深さで表層と同様にセシウム濃度が緩やかに減少していた。今回の調査で散布したセシウムの土壌中濃度（散布セシウム濃度）は、（散布土壌中セシウム濃度－非散布土壌中セシウム濃度）で計算できる。散布区画の深さ40-50 cmの土壌中セシウム濃度は非散布区画とほぼ同様であったことから、この濃度を用いて算出した散布区画における0-40 cmの土壌中散布セシウム濃度の深度別の変化を図3に示す。深さ0-20 cmでは散布セシウム濃度が減少し、20-30 cmでは平成24年から26年の2年間で0.5 mg/kgから2.0 mg/kgに増加していた。しかし、さらに下層である30-40 cmではセシウム濃度が増加しなかった。

以上の結果から、散布セシウムは深さ0-20 cmから下層の深さ20-30 cmに移行したが、さらに下層には移行せず、深さ20-30 cmに蓄積されていることが推察された。

2.2 非耕作地の土壌中セシウム濃度の変化

非耕作地は、平成24年（散布年）及び平成25年の8月に、10 cmごとに50 cmまで深度別の調査を行った。この結果を図4に示す。セシウム散布時（平成24年8月24日）における散布区画の10 cmより深い層の土壌中セシウム濃度は非散布区画と同様とみなし、土壌採取は行わなかった。散布区画における深さ0-10 cmの土壌中セシウム濃度はセシウム散布時で18.6 mg/kg、翌年の平成25年8月5日には12.2 mg/kgへと減少した。非散布土壌の土壌中セシウム濃度の平均値は2.4±0.9 mg/kgで、深さによるセシウム濃度の違いは見られなかった。

この結果、平成24年8月24日の深さ0-10 cm散布セシウム濃度を100%とすると、平成25年8月5日には深さ0-10 cmに60%がとどまり、深さ10-20 cmに40%が移行していた。

2.3 散布1年後の非放射性セシウムの土壌中移行

2.1及び2.2の結果から、耕作地及び非耕作地のどちらにおいても、散布後1年後では、セシウムが下層に移行していることが分かった。

土壌中放射性セシウムの実態調査に関する既報では、表層10 cm以内に分布する報告が得られている³⁾⁷⁾。今回の実験結果が既報よりも深い層まで移行した理由について以下のように考察する。中尾⁸⁾によると、セシウムは土壌中に存在する様々な負電荷をもつ有機・無機粒子に吸着する。粘土鉱物の一種である雲母類に存在するフレイド・エッジと呼ばれる荷電部分は特にCs⁺の選択性が高く、K⁺のおよそ1000倍、NH₄⁺のおよそ200倍の選択性でフレイド・エッジに固定されるがこのフレイド・エッジ由来の負電荷は土壌全体の負電荷からするとごくわずかである。このため本研究の散布レベルであるppmオーダーの濃度でCs⁺を土壌－溶液系に添加した場合、フレイド・エッジの容量を超過し、他の吸着選択性が低い（=他の陽イオンに置換せられる）負電荷にも吸着すると解説している。今回の調査ではセシウムの散布量がmg/kgオーダーであったため、土壌中の選択性が緩い負電荷に吸着したセシウムが多く、イオン

交換反応により鉛直方向に移行した可能性がある。

今後も、現条件下での非放射性セシウムの土壌中移行調査を継続して行う予定である。

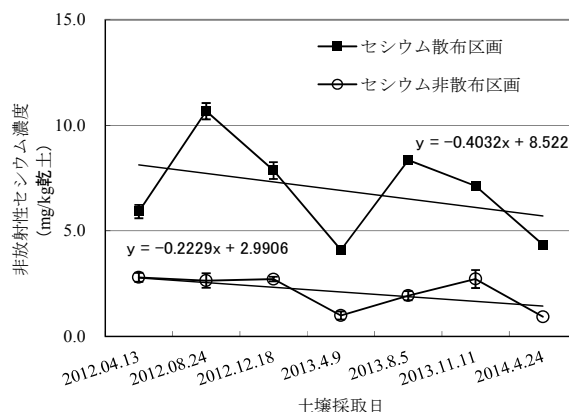


図2. 耕作地表層（0-20 cm）における土壌中セシウムの濃度変化（平成24年4月～平成26年4月）

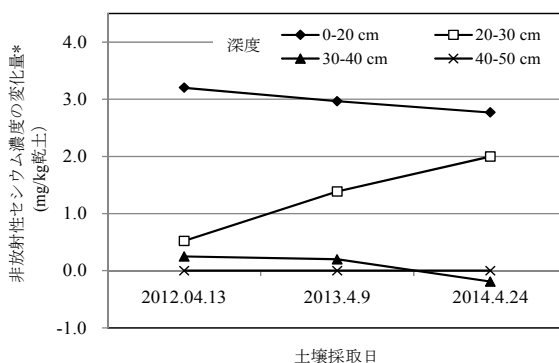


図3. 耕作地散布区画における土壌中セシウムの深度別濃度変化（平成24年4月～平成26年4月）

*：深さ40-50 cmの濃度を用いて各深度の測定値から減算して変化量を求めた

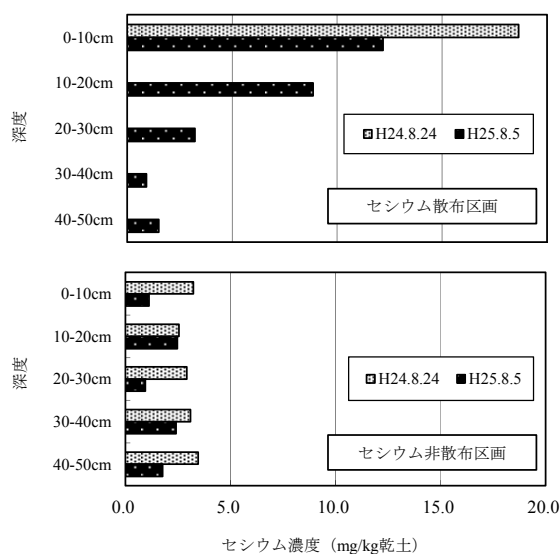


図4. 非耕作地の土壌中セシウム濃度の変化

ま と め

土壤中非放射性セシウムの精度の良い分析法を確立し、その分析法を用いて都内農地における非放射性セシウムの土壤中移行を調査した。

土壤中非放射性セシウム分析法として、定量下限値0.2 mg/kg, 添加回収率93±5%で土壤中セシウムの分析が可能な方法を確立することができた。

平成24年から平成26年4月までの都内農地における非放射性セシウムの土壤中移行調査結果は以下の通りであった。耕作地では、散布セシウムは深さ0-20 cmから1年間で下層の深さ20-30 cmに移行したが、その後さらに下層には移行せず、深さ20-30 cmにセシウムが蓄積されていた。非耕作地では、1年間で散布セシウムの約40%が深さ0-10 cmから10-20 cmに移動した。この結果、耕作地及び非耕作地のどちらにおいても非放射性セシウムは散布後1年後には10 cm下の層に移行していることが分かった。

文 献

- 1) 保坂三継, 灘岡陽子, 小西浩之, 他: 東京都健康安全研究センター研究年報, **63**, 13-27, 2013.
- 2) Kosaka, K., Asami, M., Kobashigawa, N., *et al.*: *Water Research*, **46**(14), 4397-4404, 2012.
- 3) Ohno, T., Muramatsu, Y., Oda, K., *et al.*: *Geochem. J.*, **46** (4), 287-295, 2012.
- 4) 中尾淳: 学術の動向, 2012.10, 2-7, 2012.
- 5) US EPA SW-846 Method 3052.
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> (2014年8月29日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 6) 田上恵子, 内田滋夫: ICP-MS法を用いた土壌・土壌溶液間のウラン, トリウム等の分配係数の測定について, 福井正美, 木村英雄編, 「天然バリアKd」専門研究会報告書, 155-158, 2000, 小笠原印刷株式会社, 大阪.
- 7) 島崎達也, 白石善興, 後藤久美子, 他: 第49回アイソトープ・放射線研究会要旨集, 45, 2012.
- 8) 中尾淳: 土壌中放射性Csの特異吸着サイトについて, 高橋千太郎, 塚田祥文, 高橋知之編, 「環境放射能モニタリングと移行挙動研究」京都大学原子炉実験所専門研究会報告書, 44-49, 2011, 小笠原印刷株式会社, 大阪.

Analytical Method and Downward Movement of Non-Radioactive Cesium in Soil Environment of the Farmland in TokyoYuki KOSUGI^a, Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a and Dai NAKAE^a

Radioactive cesium (Cs-134 and Cs-137) released after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant disaster spread in on the land around Tokyo in March 2011. The possibility of its reaching the groundwater table must be studied, because groundwater represents the source of drinking water for the households in Tokyo.

We have established a method of analysis and have conducted a study on the migration of non-radioactive cesium (Cs), as a tracer of radioactive cesium, in the soil of farmlands around Tokyo, since April 2012.

The soil samples collected from the farmlands were microwave digested using nitric acid and hydrofluoric acid. Afterwards, Cs was analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. The detection limit and recovery rate of Cs using this method were 0.2 mg/kg and $93 \pm 5\%$, respectively. This method is, therefore, applicable to the analysis of Cs in soil samples.

The results obtained from April 2012 to April 2014 were as follows: on the cultivated land, a part of the Cs dispersed in the surface layer (0-20 cm depth) in April 2012 moved into the soil and after one year was found at depths of 20 – 30 cm. However, during the following year, Cs did not move into the lower layers of soil. On the non-cultivated land, approximately 40% of the Cs moved from the upper layer (0 – 10 cm depth) to a depth of 10 – 20 cm after one year.

These results indicate that Cs found in the upper layer of soil migrated to a layer 10 cm lower on both the cultivated and the non-cultivated land in Tokyo.

Keywords: non-radioactive cesium, analysis method, migration of cesium in soil

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan